DIFFUSIONE DELLA LUCE

PIERFRANCESCO URBANI

Si discute la trattazione quantistica dell'effetto Raman. Tale fenomeno è dovuto allo scattering della radiazione da parte di un sistema molecolare. Ne segue che esso è un fenomeno di diffusione e cioè al secondo ordine nella matrice di scattering. Supponiamo di avere un sistema descritto dalla seguente hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(r) \,. \tag{1}$$

Ad esempio, tale hamiltoniana potrebbe descrivere la parte nucleare di una molecola biatomica in cui è stata utilizzata l'approssimazione di Born-Oppenheimer. L'accoppiamento con il campo elettromagnetico è descritto in QED dalla sostituzione minimale

$$\vec{p} \to \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \tag{2}$$

dove il potenziale vettore viene preso nella gauge di Coulomb definita da

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \,. \tag{3}$$

La nuova hamiltoniana è data da

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(r) + H' \tag{4}$$

dove

$$H' = -\frac{e}{Mc}\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2Mc^2}|\vec{A}|^2 \,. \tag{5}$$

In approssimazione di dipolo, il primo termine del potenziale di interazione è proporzionale al momento di dipolo del sistema

$$\vec{A} \cdot \vec{p} \propto \vec{E} \cdot \vec{d} \,. \tag{6}$$

Vogliamo ora descrivere un processo in cui si si parte da una configurazione in cui è presente un fotone iniziale e si arriva ad una configurazione in cui è presente un fotone finale. In questa descrizione faremo uso della quantizzazione del campo elettromagnetico per cui[1]

$$\vec{A} = \sum_{kr} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \left[c_{kr}\epsilon_{kr} e^{-ik^\mu x_\mu} + c^\dagger_{kr}\epsilon_{kr} e^{ik^\mu x_\mu} \right] \qquad r = 1, 2 \qquad |\vec{k}| = \omega_k \tag{7}$$

e il campo elettrico è dato da

$$\vec{E} = -\dot{\vec{A}} = \sum_{kr} \frac{i\omega_k}{\sqrt{2\omega_k}} \left[c_{kr}\epsilon_{kr} e^{-i\omega_k t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - c^\dagger_{kr}\epsilon_{kr} e^{i\omega_k t} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}} \right] \,. \tag{8}$$

La serie di Dyson per il processo in esame può essere scritta nel seguente modo[2]

$$U(t) = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-i)^j}{j!} \int_0^t \dots \int_0^t \left(\prod_{\sigma=1}^{j} dt_\sigma \right) \mathcal{T} \left\{ \prod_{\gamma=1}^{j} H'_I(t_\gamma) \right\} \,. \tag{9}$$

Valutiamola fino al secondo ordine

$$U(t) = 1 - i\int_0^t dt_1 H'_I(t_1) - \frac{1}{2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \mathcal{T}\left\{ H'_I(t_1) H'_I(t_2) \right\} = \tag{10}$$

$$= 1 - i\int_0^t dt_1 \left[-\frac{e}{Mc}\vec{A}\cdot\vec{p} + \frac{e^2}{2Mc^2}|\vec{A}|^2 \right] - \frac{1}{2}\frac{e^2}{Mc^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \mathcal{T}\left\{ \left(\vec{A}(t_1)\cdot\vec{p}\right)\left(\vec{A}(t_2)\cdot\vec{p}\right) \right\} \tag{11}$$

Gli stati iniziali sono dati da

$$|i\rangle = |E_i\rangle \, |k, \omega, h\rangle \tag{12}$$

dove con $|E_i\rangle$ si è indicato il fatti che il sistema "molecolare" si trova in un autostato ad energia E_i dell'hamiltoniana imperturbata e con $|k, \omega, h\rangle$ il ket iniziale del campo elettromagnetico (h è l'elicità del fotone incidente che in laboratorio può essere controllata dettagliatamente con l'uso di polarizzatori). Analogamente gli stati finali sono dati da

$$\langle f| = \langle k', \omega', h'| \, \langle E_f| \tag{13}$$

Valutiamo ora l'ampiezza di probabilità di transizione tra questi due stati:

$$c_{i\to f} = -i\int_0^t dt_1 \, \langle k', \omega', h'| \, \langle E_f| \left[-\frac{e}{Mc}\vec{A}\cdot\vec{p} + \frac{e^2}{2Mc^2}|\vec{A}|^2 \right] |E_i\rangle \, |k, \omega, h\rangle - \tag{14}$$

[1]Lavoreremo da ra in poi in unità naturali in cui $\hbar = c = 1$. Inoltre trascureremo tutte le costanti inesenziali per la descrizione della fisica del processo. Prenderemo inoltre il volume del sistema unitario.

[2]Il pedice I nella formula indica che stiamo lavorando in rappresentazione di interazione mentre è stato indicato con $\mathcal{T}$ l'operatore di ordinamento temporale.

$$-\frac{1}{2}\frac{e^2}{Mc^2}\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2 \langle k',\omega',h'|\langle E_f|\mathcal{T}\left\{\left(\vec{A}(t_1)\cdot\vec{p}\right)\left(\vec{A}(t_2)\cdot\vec{p}\right)\right\}|E_i\rangle|k,\omega,h\rangle\ . \tag{15}$$

Valutiamo il primo pezzo del primo integrale. Tale addendo è lineare negli operatori di crezione e distruzione del campo elettromagnetico per cui descrive solo processi di assorbimento o emissione in cui cioè il numero di fotoni nello stato iniziale e finale cambiano. Tale termine quindi non può dare contributo all'ampiezza di transizione. Il secondo termine del primo integrale invece non contiene nessun operatore relativo al sistema; ne segue che è proporzionale a

$$\int_0^t dt_1 \langle k',\omega',h'|\langle E_f||\vec{A}|^2|E_i\rangle|k,\omega,h\rangle \propto \delta(\omega'-\omega)\delta(E_f-E_i)M(\hat{k}\to\hat{k}') \tag{16}$$

ed è quindi relativo allo scattering Rayleigh. Valutiamo quindi il secondo integrale che contiene l'effetto Raman

$$\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2 \langle k',\omega',h'|\langle E_f|\mathcal{T}\left\{\left(\vec{A}(t_1)\cdot\vec{p}\right)\left(\vec{A}(t_2)\cdot\vec{p}\right)\right\}|E_i\rangle|k,\omega,h\rangle \propto \tag{17}$$

$$\propto \int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_2 \langle k',\omega',h'|\langle E_f|\left(\vec{E}(t_1)\cdot\vec{d}_I\right)\left(\vec{E}(t_2)\cdot\vec{d}_I\right)|E_i\rangle|k,\omega,h\rangle = \tag{18}$$

$$= \int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_2 \int d^3\vec{x}\, \langle k',\omega',h'|\langle E_f|\left(\sum_{mr}\frac{i\omega_m}{\sqrt{2\omega_m}}\left[c_{mr}e^{-i\omega_m t_1}e^{i\vec{m}\cdot\vec{x}} - c^\dagger_{mr}e^{i\omega_m t_1}e^{-i\vec{m}\cdot\vec{x}}\right]\epsilon_{mr}\cdot\vec{d}_I\right)\cdot \tag{19}$$

$$\cdot\left(\sum_{ls}\frac{i\omega_l}{\sqrt{2\omega_l}}\left[c_{ls}e^{-i\omega_l t_2}e^{i\vec{l}\cdot\vec{x}} - c^\dagger_{ls}e^{i\omega_l t_2}e^{-i\vec{l}\cdot\vec{x}}\right]\epsilon_{ls}\cdot\vec{d}_I\right)|E_i\rangle|k,\omega,h\rangle \tag{20}$$

Gli unici due elementi di matrice che ci interessano sono quelli relativi alla distruzione del fotone iniziale e alla creazione del fotone finale e cioè

$$c^\dagger_{k'h'}c_{kh}(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_I)(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_I) \tag{21}$$

$$c_{kh}c^\dagger_{k'h'}(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_I)(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_I)\ ; \tag{22}$$

tali termini descrivono i due possibili diagrammi di Feynman del processo. I particolare il primo descrive la storia relativa all'assorbimento del fotone iniziale a cui segue uno stato virtuale che decade con l'emissione del fotone dello stato finale; il secondo invece descrive un processo in cui viene emesso il fotone dello stato finale, il sistema evolve in uno stato virtuale e poi decade sullo stato finale assorbendo il fotone dello stato iniziale. Scriviamo la matrice S per tale processo

$$S^{(2)}_{i\to f}(t) \propto \frac{\omega\omega'}{\sqrt{\omega\omega'}}\int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_2 \int d^3\vec{x}\left[\langle E_f|\left((\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_I)(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_I)\right)e^{-i\omega t_2}e^{i\omega' t_1}e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{x}}+\right. \tag{23}$$

$$\left.+\left((\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_I)(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_I)\right)e^{-i\omega' t_2}e^{i\omega t_1}e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}|E_i\rangle\right] \tag{24}$$

L'operatore di dipolo in rappresentazione di interazione è dato da

$$\vec{d}_I = e^{iH_0 t}\vec{d}e^{-iH_0 t} \tag{25}$$

dove H_0 è l'hamiltoniana imperturbata del sistema. Inseriamo ora nella (23) due volte l'operatore identità sullo spazio dei ket del sistema. Quello che ricaviamo è

$$S^{(2)}_{i\to f}(t) \propto \frac{\omega\omega'}{\sqrt{\omega\omega'}}\int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_2 \int d^3\vec{x}\sum_m\left[e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{x}}\left((\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}^{(fm)}_I(t_1))(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}^{(mi)}_I(t_2))\right)e^{-i\omega t_2}e^{i\omega' t_1}+\right. \tag{26}$$

$$\left.+e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}\left((\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}^{(fm)}_I(t_1))(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}^{(mi)}_I(t_2))\right)e^{-i\omega' t_2}e^{i\omega t_1}\right] \tag{27}$$

dove

$$\vec{d}^{(fm)}_I = \langle E_f|\vec{d}_I|E_m\rangle = e^{i\omega_{fm}t}\langle E_f|\vec{d}|E_m\rangle = e^{i\omega_{fm}t}\vec{d}_{fm} \qquad \omega_{fm} = E_f - E_m \tag{28}$$

$$\vec{d}^{(mi)}_I = \langle E_m|\vec{d}_I|E_i\rangle = e^{-i\omega_{im}t}\langle E_m|\vec{d}|E_i\rangle = e^{-i\omega_{im}t}\vec{d}_{mi} \qquad \omega_{im} = E_i - E_m\ . \tag{29}$$

Svolgiamo ora gli integrali.

$$S^{(2)}_{i\to f}(t) \propto \frac{\omega\omega'}{\sqrt{\omega\omega'}}\sum_m\int_0^t dt_1\int_0^{t_1} dt_2 \int d^3\vec{x}\left[e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{x}}e^{i(\omega_{fm}+\omega')t_1}e^{-i(\omega_{im}+\omega)t_2}\left((\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_{mi})\right)+\right. \tag{30}$$

$$\left.+e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}e^{i(\omega_{fm}+\omega)t_1}e^{-i(\omega_{im}-\omega')t}\left((\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_{fm})(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_{mi})\right)\right] \tag{31}$$

L'integrazione in t_2 porta a

$$S^{(2)}_{i\to f}(t) \propto \tag{32}$$

$$\propto \frac{\omega\omega'}{\sqrt{\omega\omega'}}\sum_m\int d^3\vec{x}\left(\frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}\left((\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_{mi})\right)}{\omega_{im}+\omega}+\frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}}\left((\epsilon_{kh}\cdot\vec{d}_{fm})(\epsilon_{k'h'}\cdot\vec{d}_{mi})\right)}{\omega_{im}-\omega'}\right)\int_0^t dt_1 f(E_f,E_i,\omega,\omega') \tag{33}$$

La probabilità per unità di tempo è data da

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt}\left|S^{(2)}_{i\to f}(t)\right|^2 \propto \tag{34}$$

$$\propto \omega\omega' \left| \sum_m \int d^3\vec{x} \left(\frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} + \omega} + \frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} - \omega'} \right) \int_0^t dt_1 f(E_f, E_i, \omega, \omega') \right|^2 . \tag{35}$$

Il modulo quadro dell'integrale, per ragioni dinamiche non può che dare la conservazione dell'energia[3]. Ne segue che

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \left| S^{(2)}_{i\to f}(t) \right|^2 \propto \tag{36}$$

$$\propto \omega\omega' \left| \sum_m \int d^3\vec{x} \left(\frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} + \omega} + \frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} - \omega'} \right) \right|^2 \delta(\omega' + E_f - \omega - E_i) = \tag{37}$$

$$= \omega\omega' |V_{fi}|^2 \delta(\omega' + E_f - \omega - E_i) \tag{38}$$

dove

$$V_{fi} = \sum_m \int d^3\vec{x} \left(\frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} + \omega} + \frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k})\cdot\vec{x}} \left((\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{mi}) \right)}{\omega_{im} - \omega'} \right)$$

Ne segue che la sezione d'urto è data da

$$\partial^2\sigma \propto \left[\sum_{if} \omega\omega' \rho_i |V_{fi}|^2 \delta(\omega' + E_f - \omega - E_i) \right] d^3k' \propto \left[\sum_{if} \omega\omega' \rho_i |V_{fi}|^2 \delta(\omega' + E_f - \omega - E_i) \right] \omega'^2 d\omega' d\Omega' \tag{39}$$

da cui si ricava che

$$\frac{\partial^2\sigma}{d\omega' d\Omega'} \propto \omega\omega'^3 \left[\sum_{if} \omega\omega' \rho_i |V_{fi}|^2 \delta(\omega' + E_f - \omega - E_i) \right] \tag{40}$$

dove ρ_i è la distribuzione statistica degli stati iniziali mentre il fattore d^3k' è proporzionale alla densità degli stati del fotone nello stato finale. Vediamo che la formula finale riproduce correttamente l'andamento semiclassico che dà una dipendenza da ω^4. Dall'elemento di matrice V_{fi} è possibile stabilire le regole di selezione per il Raman. Infatti all'interno di tale elemento di matrice si riconoscono gli elementi di matrice dell'operatore $\vec{d}$ che, nel linguaggio dei tensori sferici, è un tensore sferico di rango 1. Ne segue che, per il teorema di Wigner-Eckart gli elementi di matrice di $\epsilon \cdot \vec{d}$ sono non nulli solo quando[4] $\Delta J = \pm 1$. Tuttavia nella matrice V_{fi} compaioni o prodotti degli elementi di matrice dell'operatore $\epsilon \cdot \vec{d}$. Ad esempio compare il prodotto

$$\left((\epsilon_{k'h'} \cdot \vec{d}_{fm})(\epsilon_{kh} \cdot \vec{d}_{mi}) \right) \tag{41}$$

che è non nullo se si verificano queste due eventualità

$$\Delta J_{mi} = \pm 1 \qquad \Delta J_{fm} = \pm 1 \tag{42}$$

che si riducono a

$$\Delta J_{fi} = 0, \pm 2. \tag{43}$$

[3]si omettono i passaggi chepossono essere eseguiti esplicitamente
[4]Questa regola di selezione è analoga a quella per la spettroscopia atomica.