

XII. INTERAKCE ATOMU S ELEKTROMAGNETICKÝM POLEM

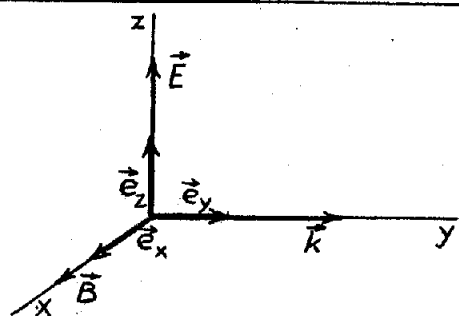
Rigorózně vzato, nepatří problematika emise a absorpce fotonů do okruhu úloh, pro něž jsme zatím kvantovou mechaniku budovali. Elektromagnetické pole se řídí relativistickými zákony a navíc jsme dosud nepřipouštěli kreaci nebo anihilaci částic (zde fotonů) ve studované soustavě. Přesto je možný a úspěšný postup, který zvolíme v této kapitole: elektromagnetické pole se bere do počtu v klasické podobě a částice s nímž interaguje kvantově mechanicky. Tento tzv. poloklasický přístup nemůže samozřejmě dát ve všech směrech uspokojivé výsledky. Dá se ukázat, že dovoluje názorně, jednoduše a správně popsat vliv vnějšího pole na částice (např. absorpci a indukovanou emisi), nedává však správnou představu o vlivu částic na pole (např. spontánní emise); nicméně i v tomto posledním případě je možné výsledky získané na základě klasického pohledu korektně přenést do kvantové teorie. Nebudeme se zde zabývat všemi problémy které tato semiklasická teorie dovoluje řešit, ale omezíme se pouze na několik základních úloh o interakci atomu s elektromagnetickým polem.

1. Interakční hamiltonián

1.1) Rovinná vlna: pole a potenciály

Pro jednoduchost se omezíme na interakci atomu s monochromatickou rovinnou vlnou; následující zobecnění na libovolné elektromagnetické pole lze provést bez zvláštních obtíží.

Uvažujme tedy rovinnou elektromagnetickou vlnu s vlnovým vektorem \vec{k} ve směru osy Oy , s elektrickou složkou \vec{E} ve směru Oz a s magnetickou složkou \vec{B} ve směru Ox (obr.58).



Obr.58

Přijatá orientace vektorů určujících rovinnou elektromagnetickou vlnu v kartézské souřadné soustavě. $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ jsou jednotkové vektory ve směru odpovídajících souřadných os.

Pro popis elektromagnetického pole v kvantové mechanice je výhodné užívat skalární potenciál $U(\vec{r}, t)$ a vektorový potenciál $\vec{A}(\vec{r}, t)$, místo vektorů \vec{E}, \vec{B} (viz dod.H). Pro naši vlnu je vždy možné zvolit takovou kalibraci, aby byl potenciál $U(\vec{r}, t)$ roven nule. Vektorový potenciál $\vec{A}(\vec{r}, t)$ je pak dán reálným výrazem

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0 \vec{e}_z e^{-i(ky - \omega t)} \quad (1)$$

V (1) je A_0 komplexní číslo, jehož argument (fázový faktor) je závislý na volbě počátku pro odečítání času.

Vektory $\vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t)$ pak jsou (viz dod.H, (H.21), (H.25))

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) = i\omega A_0 \vec{e}_z e^{i(ky - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (2)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \text{rot } \vec{A}(\vec{r}, t) = ikA_0 \vec{e}_x e^{i(ky - \omega t)} + \text{c.c.} \quad (3)$$

kde c.c. značí výraz komplexně sdružený s předchozím členem.

Časový počátek zvolíme tak, aby A_0 bylo čistě imaginární a položíme

$$i\omega A_0 = \frac{E}{2}, \quad ikA_0 = \frac{B}{2} \quad (4)$$

kde E, B jsou dvě reálné veličiny pro něž platí

$$\frac{E}{B} = \frac{\omega}{k} = c \quad (5)$$

Dosazením (4) do rovnic (2), (3) získáme

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \vec{e}_z \cos(ky - \omega t) \quad (6)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = B \vec{e}_x \cos(ky - \omega t) \quad (7)$$

odkud je zřejmé, že E je amplituda elektrického pole (intenzity elektrického pole) a B amplituda magnetického pole (magnetické indukce) v uvažované rovinné vlně.

Pro úplnost si ještě připomeneme Poyntingův vektor

$$\vec{G} = \epsilon_0 c^2 \vec{E} \times \vec{B}, \quad (8)$$

což po dosazení z (6), (7) a vystředování přes velký počet period dá

$$\langle \vec{G} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E^2 \vec{e}_y \quad (9)$$

1.2) Interakční hamiltonián pro slabá pole

Elektromagnetická vlna, popsaná v předchozím odstavci, interaguje s elektrony v atomu. Předpokládejme, že jádro je pevné v počátku souřadnic 0 a soubor elektronů berme v jednoelektronové aproximaci; každý z elektronů se pak pohybuje v nějakém efektivním jednočásticovém selfkonzistentním poli.

Kvantověmechanický hamiltonián pro elektron pak je

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} [\vec{p} + e \vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + V(\vec{r}) - \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (10)$$

První dva členy v (10) představují hamiltonián částice s hmotností m a nábojem -e v potenciálovém poli $V(\vec{r})$ (zde je to selfkonzistentní pole) a v elektromagnetickém poli charakterizovaném vektorovým potenciálem $\vec{A}(\vec{r}, t)$ (zde je to pole vlny popsané v předchozím odstavci); s tímto hamiltoniánem jsme se již setkali v odst.IV.3.1.

Poslední člen v (10) reprezentuje energii spojenou s interakcí spinového magnetického momentu s oscilujícím magnetickým polem (3) (magnetický moment \vec{M}_s je dán (V.10), interakční energie je $-\vec{M}_s \cdot \vec{B}$). V hamiltoniánu (10) jsou $\vec{A}(\vec{R}, t)$, $\vec{B}(\vec{R}, t)$ operátory, které se získají tak, že se v klasických výrazech (1), (3) nahradí polohový vektor $\vec{r}=(x, y, z)$ operátorem $\vec{R}=(X, Y, Z)$.

Při rozvedení dvojčlenu na pravé straně (10) nesmíme zapomenout, že operátor \vec{P} obecně nekomutuje s funkcí operátoru \vec{R} (srov. (IV.108); o funkcích operátoru viz dod.I). Protože jsme v našem případě zvolili \vec{A} rovnoběžné s osou Oz (viz(1)), objeví se nám při rozepsání dvojčlenu pouze operátor složky P_z a ten komutuje s operátorem y-ové složky \vec{R} , tj. s Y , který jediný vystupuje v (1). Problém nekomutativnosti operátorů se nám proto neobjeví a máme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{W}(t) \quad (11)$$

kde

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(R) \quad (12)$$

je hamiltonián pro elektron v poli jádra a ostatních elektronů a

$$\mathcal{W}(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) + \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) + \frac{e^2}{2m} [\vec{A}(\vec{R}, t)]^2 \quad (13)$$

je interakční hamiltonián vyjadřující energii vzájemného působení elektronu s rovinnou elektromagnetickou vlnou (1).

První dva členy v (13) závisí lineárně na A_0 , třetí závisí na A_0 kvadraticky. Intenzita běžných světelných zdrojů je tak nízká, že třetí člen ($\sim A_0^2$) je možné zanedbat proti členům úměrným A_0 . Potom můžeme klást

$$\mathcal{W}(t) \approx \mathcal{W}_1(t) + \mathcal{W}_2(t) \quad (14)$$

kde

$$\mathcal{W}_1(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{R}, t) \quad (15)$$

$$\mathcal{W}_2(t) = \frac{e}{m} \vec{P} \cdot \vec{B}(\vec{R}, t) \quad (16)$$

Odhadněme poměr velikosti maticových prvků \mathcal{W}_1 , \mathcal{W}_2 mezi dvěma vázanými stavy elektronu. Ve $\mathcal{W}_2(t)$ je \vec{P} řádově \hbar a \vec{B} podle (3) je řádu kA_0 takže

$$\frac{\mathcal{W}_2(t)}{\mathcal{W}_1(t)} \approx \frac{\frac{e}{m} \hbar k A_0}{\frac{e}{m} p A_0} = \frac{\hbar k}{p} \quad (17)$$

Podle relací neurčitosti je \hbar/p řádově rovno atomovým rozměrům (tj. a_0) a velikost vlnového vektoru $k=2\pi/\lambda$, kde λ je vlnová délka elektromagnetické vlny. V optické oblasti (a tím spíše v radiové) je $\lambda \gg a_0$ takže

$$\frac{\mathcal{W}_2(t)}{\mathcal{W}_1(t)} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (18)$$

1.3) Dipólová aproximace

S vektorovým potenciálem (1) získáme $\mathcal{W}_1(t)$ ve tvaru

$$\mathcal{W}_1(t) = \frac{e}{m} \hat{P}_z [A_0 e^{ik\hat{Y}} e^{-i\omega t} + A_0 e^{-ik\hat{Y}} e^{i\omega t}] \quad (19)$$

kde \hat{P}_z je z-ová složka operátoru \vec{P} a \hat{Y} je y-ová složka operátoru \vec{R} .

Vzhledem k odhadu (18) je $kY \approx a_0/\lambda \ll 1$, takže můžeme $\exp(\pm ik\hat{Y})$ rozvinout v řady a omezit se jen na několik počátečních členů. Platí

$$\exp(\pm ik\hat{Y}) = 1 \pm ik\hat{Y} - \frac{1}{2} k^2 \hat{Y}^2 + \dots \quad (20)$$

Vezmeme-li z rozvoje pouze první člen (tj. 1), získáme z (19) a (4) přibližný výraz pro $\mathcal{W}_1(t)$:

$$\mathcal{W}_D(t) = - \frac{eE}{m\omega} \hat{P}_z \sin \omega t \quad (21)$$

Operátor \mathcal{W}_D je interakční hamiltonián \mathcal{W} v dipólové aproximaci. V literatuře ho často najdeme ve tvaru (při naší orientaci pole \hat{A})

$$\mathcal{W}_D(t) = -\vec{d} \cdot \vec{E} = eE\hat{Z} \cos \omega t \quad (22)$$

kde $\vec{d} = -e\vec{R}$ je elektrický dipólový moment elektronu; z tohoto vyjádření je také zřejmý původ názvu aproximace. Dá se dokázat, že výrazy (21), (22) jsou fyzikálně ekvivalentní. Dospěje se k nim jen různou volbou kalibrační podmínky (viz dod.H), čímž se ale nemění fyzikální obsah řešené úlohy. Nebudeme se tímto důkazem zabývat a v dalším budeme znovu vycházet ze tvaru (21).

Všimněme si nyní maticových prvků \mathcal{W} v dipólové aproximaci mezi vlastními stavy ψ_i, ψ_f hamiltoniánu \mathcal{H}_0 (12). S \mathcal{W}_D ve tvaru (21) jsou maticové elementy rovny

$$\langle \psi_f | \mathcal{W}_D | \psi_i \rangle = - \frac{eE}{m\omega} \sin \omega t \langle \psi_f | \hat{P}_z | \psi_i \rangle \quad (23)$$

Jiné vyjádření, obsahující \hat{Z} místo \hat{P}_z , najdeme takto. Pro hamiltonián \mathcal{H}_0 a operátor souřadnice \hat{Z} platí (ověříme přímým výpočtem s tím, že \hat{Z} nekomutuje pouze s \hat{P}_z a platí $[\hat{Z}, \hat{P}_z^2] = 2i\hbar \hat{P}_z$; srov. kap.IV,7.postulát a dod.I):

$$[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] = i\hbar \frac{\hat{P}_z}{m} \quad (24)$$

Dále platí

$$\begin{aligned} \langle \psi_f | [\hat{Z}, \mathcal{H}_0] | \psi_i \rangle &= \langle \psi_f | \hat{Z} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \hat{Z} | \psi_i \rangle = -(E_f - E_i) \langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_i \rangle = \\ &= \frac{i\hbar}{m} \langle \psi_f | \hat{P}_z | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (25)$$

(Využili jsme toho, že platí: $[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] = -[\mathcal{H}_0, \hat{Z}]$, $\mathcal{H}_0 |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$ a

$$\langle \psi_f | \mathcal{H}_0 = E_f \langle \psi_f | \quad .)$$

Zavedeme-li opět Bohrovu frekvenci

$$\omega_{fi} = (E_f - E_i) / \hbar,$$

dostaneme

$$\langle \varphi_f | \hat{P}_z | \varphi_i \rangle = i m \omega_{fi} \langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \quad (26)$$

a platí tedy také

$$\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle = -ie \frac{\omega_{fi}}{\omega} E \sin \omega t \langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \quad (27)$$

Dvojí vyjádření $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle$ vzorcí (23), (27) do značné míry již potvrzuje fyzikální ekvivalenci výrazů (21), (22).

To, že v (27) vystupuje pouze maticový prvek operátoru souřadnice \hat{Z} je důsledkem volby orientace souřadné soustavy tak, že $\vec{E} \parallel O_z$. V praktických výpočtech se častěji orientuje souřadná soustava tak, aby v ní byla dobře vyjádřena symetrie stavů φ_i, φ_f . V maticovém prvku (27) se pak místo \hat{Z} objeví obecně nějaká lineární kombinace operátorů $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$.

1.4) Výběrová pravidla v dipólové aproximaci

Je-li maticový prvek $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle$ různý od nuly, tzn. $\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle \neq 0$, (při obecné orientaci pole \vec{E} to znamená, že je alespoň jeden z prvků $\langle \varphi_f | \hat{X} | \varphi_i \rangle$, $\langle \varphi_f | \hat{Y} | \varphi_i \rangle$, $\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle$ nenulový), je nenulová pravděpodobnost přechodu ze stavu φ_i do stavu φ_f ; tyto přechody se pak stručně nazývají dipólové přechody.

Je-li $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_D | \varphi_i \rangle = 0$, je přechod v dipólové aproximaci zakázán.

Pravděpodobnost přechodu (určovaná $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_1 | \varphi_i \rangle$) může být ovšem nenulová až v aproximacích vyšších řádů. Pravděpodobnosti, které takto vycházejí, jsou však malé, takže i odpovídající čáry ve spektrech jsou slabé. Ve skutečnosti značná část spektrálních čar emitovaných atomy v optické části spektra odpovídá dipólovým přechodům. Může se ovšem stát, že $\langle \varphi_f | \mathcal{W}_1 | \varphi_i \rangle$ je roven nule v přiblížení libovolného řádu, takže přechod je zcela zakázán. Dá se ukázat, že to nastane např. tehdy, když oběma stavům φ_f, φ_i přísluší nulový moment hybnosti.

Nechť

$$\begin{aligned} \varphi_i &\equiv \psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi) \\ \varphi_f &\equiv \psi_{n_f, l_f, m_f}(r) = R_{n_f, l_f}(r) Y_{l_f}^{m_f}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (28)$$

Protože (viz (VIII.4) a (VIII.34b))

$$z = r \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta),$$

je maticový prvek \hat{Z} mezi stavy φ_i, φ_f úměrný integrálu

$$\int Y_{l_f}^{m_f*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta) Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (30)$$

V teorii sférických funkcí se dokazuje, že integrál (viz např. [13])

$$\int Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (31)$$

je od nuly různý pouze v těchto případech:

$$(i) m_1 + m_2 + m_3 = 0,$$

což je evidentní, neboť v tomto případě je integrál přes φ roven

$$\int_0^{2\pi} \exp[i(m_1+m_2+m_3)\varphi] d\varphi = 2\pi \delta_{0, m_1+m_2+m_3}$$

(ii) z úseček délky l_1, l_2, l_3 lze vytvořit trojúhelník

(iii) $l_1 + l_2 - l_3$ je sudé, což znamená, že součin tří sférických funkcí v integrandu (31) je funkce sudá (srov. (VIII.31)).

Při důkazu těchto tvrzení se s výhodou užije teorie grup. Získaný výsledek tvoří základ pro tzv. vektorový model atomu a teorii Clebschových-Gordanových koeficientů (zmínka o nich je v odst. VIII.4.2). Vraťme se však k našemu problému.

Na základě vyslovených tvrzení lze říci, že integrál (30) bude od nuly různý pouze když

$$a \quad l_f = l_1 \pm 1 \quad (32)$$

$$m_f = m_1 \quad (33)$$

Kdybychom vybrali jinou polarizaci pole E , např. ve směru Ox nebo Oy , dostali bychom ještě

$$m_f = m_1 \pm 1 \quad (34)$$

Docházíme tak k závěru, že dipólové přechody jsou povoleny (pravděpodobnost, že k takovému přechodu dojde je nenulová) pouze mezi stavy splňujícími výběrová pravidla

$$\Delta l = l_f - l_1 = \pm 1, \quad \Delta m = m_f - m_1 = -1, 0, +1 \quad (35)$$

K získanému výsledku dodejme ještě poznámku. Jestliže vezmeme v úvahu spin-orbitální interakci vyjádřenou v hamiltoniánu členem $\xi(\vec{r}) \vec{L} \cdot \vec{S}$ ($\xi(\vec{r})$ je nějaká funkce \vec{r}), rozlišují se kvantové stavy elektronu kvantovými čísly l, s, j, m_j (viz ještě odst. VIII.4.2). Pravděpodobnost přechodu v dipólové aproximaci pak určuje maticový prvek operátoru \vec{R} mezi stavy typu $|l, s, j, m_j\rangle$. V tomto případě se dojde k výběrovým pravidlům

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (36)$$

Všimněte si, že je zde povolen přechod $\Delta j = 0$ (ovšem s výjimkou $j_1 = j_f = 0$).

1.5) Členy vyšších řádů v interakčním hamiltoniánu

Interakční hamiltonián (14) můžeme přepsat takto:

$$\mathcal{W}(t) \approx \mathcal{W}_1(t) + \mathcal{W}_2(t) = \mathcal{W}_D(t) + [\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t)] + \mathcal{W}_2(t) \quad (37)$$

Zatím jsme se zabývali pouze členem \mathcal{W}_D . Jak jsme viděli, poměry $(\mathcal{W}_1 - \mathcal{W}_D)/\mathcal{W}_D$, $\mathcal{W}_2/\mathcal{W}_D$ jsou řádu a_0/λ .

Pro výpočet $\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t)$ nahradíme v (19) prostě $e^{\pm i k \hat{Y}}$ výrazem $e^{\pm i k \hat{Y}} - 1 \approx \pm i k \hat{Y}$. Tak dostaneme

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) \approx \frac{e}{m} [i k A_0 e^{-i \omega t} - i k A_0^* e^{i \omega t}] \hat{P}_z \hat{Y} + \dots \quad (38)$$

nebo užitím (4)

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) = \frac{e}{m} \hat{P}_z \hat{Y} B \cos \omega t \quad (39)$$

Napišeme-li $\hat{P}_z \hat{Y}$ ve tvaru (srov.(VIII.3))

$$\hat{P}_z \hat{Y} = \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} - \hat{Z} \hat{P}_y) + \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y) = \frac{1}{2} \mathcal{L}_x + \frac{1}{2}(\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y), \quad (40)$$

potom

$$\mathcal{W}_1(t) - \mathcal{W}_D(t) = \frac{e}{2m} \mathcal{L}_x B \cos \omega t + \frac{e}{2m} B \cos \omega t [\hat{P}_z \hat{Y} + \hat{Z} \hat{P}_y] + \dots \quad (41)$$

Ve výrazu pro $\mathcal{W}_2(t)$ můžeme plným právem zaměnit $e^{\pm i k \hat{Y}}$ za 1; získáme tak člen řádu a_0/λ vzhledem k \mathcal{W}_1 , tj. téhož řádu jako $\mathcal{W}_1 - \mathcal{W}_D$:

$$\mathcal{W}_2(t) = \frac{e}{m} \mathcal{J}_x B \cos \omega t + \dots \quad (42)$$

Dosadíme-li nyní (41), (42) do (37), dostaneme

$$\mathcal{W}(t) = \mathcal{W}_D(t) + \mathcal{W}_{DM}(t) + \mathcal{W}_Q(t) + \dots \quad (43)$$

kde

$$\mathcal{W}_{DM}(t) = \frac{e}{2m} (\mathcal{L}_x + 2 \mathcal{J}_x) B \cos \omega t \quad (44)$$

je magnetický dipólový hamiltonián a

$$\mathcal{W}_Q(t) = \frac{e}{2mc} (\hat{Y} \hat{P}_z + \hat{Z} \hat{P}_y) E \cos \omega t \quad (45)$$

je kvaadrupólový hamiltonián (v (45) jsme zaměnili B za E/c; viz (5)).

Magnetické dipólové přechody

Vezměme nejdříve \mathcal{W}_{DM} , který reprezentuje interakci celkového (orbitální+spinový) magnetického momentu s oscilujícím magnetickým polem spojeným s dopadající vlnou. Výběrová pravidla zjistíme následující úvahou: k přechodům bude docházet pro $\langle \psi_f | \mathcal{W}_{DM} | \psi_i \rangle \neq 0$. Protože ani působením \mathcal{L}_x , ani působením \mathcal{J}_x na $|\psi_i\rangle$ se nezmění kvantové číslo l, musí být zřejmě $\Delta l = l_f - l_i = 0$ (srov.(VIII.33)).

Podíváte-li se na \mathcal{L}_x vyjádřené vzorcem (VIII.6), je zřejmé, že \mathcal{L}_x působící na $|\psi_1\rangle$ mění kvantové číslo m_l o ± 1 , takže $\Delta m_l = \pm 1$.

Podobně \mathcal{Y}_x mění m_s o ± 1 , takže $\Delta m_s = \pm 1$ (viz \mathcal{Y}_x ve tvaru (V.27)).

Jestliže dále bude magnetické pole dopadající vlny rovnoběžné s Oz, dostaneme ještě $\Delta m_l = 0$ a $\Delta m_s = 0$. Souhrnně dostáváme pro magnetické dipólové přechody výběrová pravidla:

$$\Delta l = 0, \quad \Delta m_l = 0, \pm 1, \quad \Delta m_s = 0, \pm 1 \quad (46)$$

Jestliže existuje spin-orbitální interakce a vlastní stavy \mathcal{H}_0 se rozlišují kvantovými čísly l, j , vypadá situace takto: protože \mathcal{L}_x a \mathcal{Y}_x nekomutují s γ^2 , \mathcal{W}_{DM} může spojovat stavy se stejným l a různým j . Pomocí součtových pravidel pro momenty hybnosti se dá dokázat, že místo (46) dostaneme

$$\Delta l = 0, \quad \Delta j = 0, \pm 1, \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (47)$$

Elektrické kvadrupólové přechody

Použijeme-li znovu (24), můžeme psát

$$\begin{aligned} \hat{Y}\hat{P}_z + \hat{Z}\hat{P}_y &= \hat{Y}\hat{P}_z + \hat{P}_y\hat{Z} = \frac{m}{i\hbar} \{ \hat{Y}[\hat{Z}, \mathcal{H}_0] + [\hat{Y}, \mathcal{H}_0]\hat{Z} \} = \\ &= \frac{m}{i\hbar} (\hat{Y}\hat{Z} \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0 \hat{Y}\hat{Z}) \end{aligned} \quad (48)$$

Odtud, podobně jako v případě (26), dostaneme

$$\langle \varphi_f | \mathcal{W}_Q(t) | \varphi_i \rangle = - \frac{e}{2ic} \omega_{fi} \langle \varphi_f | \hat{Y}\hat{Z} | \varphi_i \rangle E \cos \omega t \quad (49)$$

Maticový prvek operátoru \mathcal{W}_Q je tedy úměrný maticovému prvku jedné složky elektrického kvadrupólového momentu atomu. V (49) dále vystupuje veličina

$$\frac{-e \omega_{fi}}{c} E = - e \frac{\omega_{fi}}{\omega} \frac{\omega}{c} E = - e \frac{\omega_{fi}}{\omega} kE, \quad (50)$$

která je podle (2) řádově rovna $-e(\partial E_z / \partial y)$. Člen \mathcal{W}_Q můžeme proto interpretovat jako interakci elektrického kvadrupólového momentu atomu s gradientem elektrického pole rovinné vlny.

Abychom pro kvadrupólové přechody získali výběrová pravidla, stačí si uvědomit, že v souřadnicové reprezentaci je $\hat{Y}\hat{Z}$ lineární superpozicí $r^2 Y_2^1(\theta, \varphi)$ a $r^2 Y_2^{-1}(\theta, \varphi)$. V maticovém prvku se proto objeví integrály

$$\int Y_{1f}^{m_f}(\theta, \varphi) Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) Y_{1i}^{m_i}(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (51)$$

které jsou, podle tvrzení uvedených u (31), nenulové pouze pro $\Delta l = 0, \pm 2$ a $\Delta m = \pm 1$. Přitom pro obecnou polarizaci se poslední relace rozšíří na $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$.

Souhrnně dostáváme pro elektrické kvadrupólové přechody výběrová pravidla:

$$\Delta l = 0, \pm 2, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (52)$$

Závěrem uveďme k získaným výsledkům ještě několik poznámek.

(a) Oba operátory \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q jsou sudé a mohou proto svazovat (dávát nenulový maticový prvek) stavy téže parity, které navíc vyhovují (46) a (52). Protože operátor \mathcal{W}_D byl lichý, dával přechody jen mezi stavy s různou paritou. Přechody způsobené \mathcal{W}_D a \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q si proto nikdy nekonkurují, což značně ulehčuje pozorování magnetických dipólových a elektrických kvadrupólových přechodů. Většina přechodů sledovaných v mikrovlnné nebo radiové oblasti, konkrétně např. přechody při magnetické rezonanci, jsou magnetické dipólové přechody.

(b) Jak \mathcal{W}_{DM} , tak \mathcal{W}_Q , dávají přechody s $\Delta l=0$, $\Delta m=0, \pm 1$. Je však možné vytvořit takové experimentální podmínky, aby se projevily pouze magnetické dipólové přechody. K tomu stačí, aby atom nebyl v dráze rovinné vlny, ale uvnitř dutiny v místě, kde je B velké a gradient \vec{E} zanedbatelný.

(c) Při přechodu s $\Delta l=2$ se z dvojice \mathcal{W}_{DM} , \mathcal{W}_Q uplatní pouze \mathcal{W}_Q , takže dostáváme čistě kvadrupólový přechod. Příkladem emise z takového přechodu je zelená čára atomárního kyslíku ($\lambda = 557,7\text{nm}$), pozorovaná ve spektru severní polární záře.

(d) Jestliže bychom z rozvoje $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ využili další členy, dostávali bychom elektrické oktapólové přechody, magnetické kvadrupólové přechody atd. Ve zbývajících částech této kapitoly se budeme zabývat již jen dipólovými přechody.

2. Nerezonanční excitace atomu

Věnujme se nyní krátce problému excitace atomu v základním stavu ψ_0 působením elektromagnetické vlny, jejíž frekvence nekoinciduje (ani přibližně) s žádnou bohrovskou frekvencí ω_{of} . V důsledku takové excitace získává atom elektrický dipólový moment $\langle \vec{d} \rangle(t)$, který osciluje s frekvencí ω a pro slabá pole je úměrný intenzitě E . K výpočtu tohoto momentu použijeme poruchový počet. Dále ukážeme, že získané výsledky jsou blízké klasickým výpočtům, které vycházely z představy elektronu elasticky vázaného k jádru. Tento model hraje stále významnou roli při studiu optických vlastností látek. Dovoluje vypočítat polarizaci indukovanou v látce dopadající vlnou; tato polarizace potom vystupuje v Maxwellových rovnicích, jejichž řešením dojdeme k závěru, že elektromagnetická vlna se v látce šíří rychlostí menší než c . Tak je možné nalézt závislost indexu lomu na různých charakteristikách elektronů, elasticky vázaných k jádru. Začneme stručným řešením klasického modelu.

2.1) Klasický model

Mějme elektron, který je vázán k počátku souřadnic O (jádro) silou úměrnou výchylce; to je závislost typická pro harmonický oscilátor, jímž jsme se zabývali v kap. VII. Potenciální energie elektronu v tomto případě je (VII.6)

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r^2 \quad (53)$$

kde ω_0 je vlastní frekvence elektronu.

Při polarizaci pole \vec{E} ve směru Oz (obr. 58) se budeme zajímat jen o pohyb ve směru osy z ; z -ová složka elastické síly je

$$F = - \frac{\partial V}{\partial z} = - m \omega_0^2 z \quad (54)$$

Kromě této síly působí na elektron ještě síla ze strany elektrického pole rovná $-e\vec{E}$ (ve směru osy z). Klasická pohybová rovnice je

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \omega_0^2 z(t) = - \frac{eE}{m} \cos \omega t \quad (55)$$

Jistě v ní poznáte rovnici pro vynucené kmity harmonického oscilátoru, jejíž obecné řešení je

$$z(t) = C \cos(\omega_0 t - \alpha) - \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (56)$$

kde C, α jsou konstanty, které se určí z počátečních podmínek. První člen na pravé straně (56) představuje obecné řešení homogenní rovnice (elektron jen pod vlivem síly (54)); druhý člen je partikulárním řešením rovnice (55).

Zatím jsme vůbec nebrali v úvahu tlumení. Nebudeme zde opakovat řešení ze základního kursu fyziky (viz např. [4], díl I), pouze připomeneme, že při slabém tlumení dojde za určitý čas τ k vymizení vlastních kmitů a zůstanou pouze lehce modifikované vynucené kmity (pro frekvence ω dosti vzdálené od rezonance platí $|\omega - \omega_0| \gg \tau^{-1}$). V (56) proto ponecháme pouze druhý člen, takže

$$z(t) = \frac{-eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t \quad (57)$$

Jelikož dipólový moment je $d = -ez$, dostaneme z (57)

$$d = -ez = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} E \cos \omega t = \chi E \cos \omega t \quad (58)$$

Přitom jsme zavedli "susceptibilitu"

$$\chi = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (59)$$

2.2) Kvantověmechanické řešení

Vypočteme nejdříve vlnovou funkci $\psi(t)$ pro elektron v čase t ; výpočet provedeme v 1. přiblížení vzhledem E . Za interakční hamiltonián vezmeme \mathcal{W}_D vyjádřený formulí (21). Dále budeme předpokládat, že v čase $t=0$

$$\psi(0) = \varphi_0, \quad (60)$$

kde φ_0 je vlnová funkce základního stavu elektronu v atomu.

Využijeme obecné výsledky předchozí kapitoly s tím, že za maticový prvek W_{n1} vezmeme $(-eE/m\omega) \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_1 \rangle$ a za výchozí stav φ_1 budeme brát φ_0 . Protože \mathcal{W}_D je funkce lichá, je $\langle \varphi_0 | \mathcal{W}_D(t) | \varphi_0 \rangle = 0$, takže i $b_0^{(1)}(t) = 0$. Potom

$$\psi(t) = e^{-iE_0 t/\hbar} \varphi_0 + \sum_{n \neq 0} \lambda b_n^{(1)}(t) e^{-iE_n t/\hbar} \varphi_n \quad (61)$$

(E_n s $n=0,1,2,\dots$ jsou vlastní hodnoty \mathcal{H}_0 ; nezaměňujte s E !)

Použijeme-li výsledek (XI.28) a vynásobíme (fyzikálně nepodstatným) faktorem $\exp(iE_0 t/\hbar)$, máme:

$$\begin{aligned} \psi(t) = \varphi_0 - \sum_{n \neq 0} \frac{eE}{2im\hbar\omega} \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle \times \\ \times \left\{ \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{no} + \omega} - \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{no} - \omega} \right\} \varphi_n \end{aligned} \quad (62)$$

S touto přibližnou vlnovou funkcí můžeme vypočítat střední hodnotu z-ové složky dipólového momentu $\langle d_z \rangle(t) = \langle \psi(t) | -e\hat{z} | \psi(t) \rangle$.

Při výpočtu zachováme pouze členy úměrné intenzitě pole E a zanedbáme ty, které oscilují s frekvencí $\pm \omega_{no}$ (jde o vlastní kmity, které jak jsme řekli, při slabém tlumení vymizí). Jestliže ještě nahradíme $\langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle$ pomocí formule (26) maticovým prvkem $\langle \varphi_n | \hat{z} | \varphi_0 \rangle$, obdržíme

$$\langle d_z \rangle(t) = \frac{2e^2}{\hbar} E \cos \omega t \sum_n \omega_{no} \frac{|\langle \varphi_n | \hat{z} | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{no}^2 - \omega^2} \quad (63)$$

2.3) Síly oscilátorů. Diskuse

Je zvykem definovat bezrozměrné veličiny

$$f_{no} = \frac{2m\omega_{no} |\langle \varphi_n | \hat{z} | \varphi_0 \rangle|^2}{\hbar}; \quad (64)$$

f_{no} je reálné číslo charakterizující přechod ze stavu φ_0 do stavu φ_n .

Nazývá se síla oscilátoru.

Reprezentuje-li ψ_0 základní stav, potom $f_{no} > 0$, neboť $\omega_{no} > 0$. Tvar (64) je opět důsledkem speciální volby polarizace podle obr.58. Sílu oscilátoru je samozřejmě možné definovat i pro zcela obecnou polarizaci dopadající vlny; odpovídající výrazy najdete v literatuře.

Snadno dokážeme, že pro síly oscilátoru platí součtové pravidlo

$$\sum_n f_{no} = 1 \quad (65)$$

Důkaz provedeme takto: vztah (26) dovolu je psát

$$f_{no} = \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{Z} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{P}_z | \psi_0 \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{P}_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \hat{Z} | \psi_0 \rangle$$

Užitím podmínek úplnosti ve tvaru (IV.50), tj. $\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = 1$, dostáváme

$$\begin{aligned} \sum_n f_{no} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{Z} \left(\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \right) \hat{P}_z | \psi_0 \rangle - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \hat{P}_z \left(\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \right) \hat{Z} | \psi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_0 | \underbrace{\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}}_{= i\hbar} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

Dosaďme nyní (64) do (63) a vynásobme získaný výraz počtem N atomů v nějakém objemu, jehož lineární rozměry jsou mnohem menší než vlnová délka λ elektromagnetické vlny. Celkový elektrický dipólový moment indukovaný v tomto objemu můžeme psát

$$N \langle d_z \rangle(t) = \sum_n N f_{no} \frac{e^2}{m(\omega_{no}^2 - \omega^2)} E \cos \omega t \quad (66)$$

Porovnáme-li tuto formuli s klasickým výrazem (58) je vidět, že představuje jakoby přítomnost N klasických oscilátorů ($\sum_n N f_{no} = N$) s vlastními frekvencemi ω_{no} ; podle (66) je příspěvek oscilátoru s frekvencí ω_{no} úměrný f_{no} .

Získaný výsledek dovolu je pochopit, proč byla tak úspěšná klasická teorie optických vlastností látek, která stavěla právě na představě elasticky vázaných elektronů. Kvantová mechanika nyní dovolu je určit frekvence jednotlivých oscilátorů (je k tomu třeba znát energiové spektrum) a příslušné síly oscilátorů.

3. Rezonanční excitace

V předchozím odstavci jsme se zabývali situací, kdy frekvence elektromagnetické vlny ω je dosti vzdálená od všech bohrvských frekvencí ω_{no} . Nyní si krátce všimneme opačného případu.

Předpokládejme, že atom, který je v počátečním stavu ψ_1 , je umístěn do pole elektromagnetické vlny jejíž frekvence ω je blízká některé z bohrských frekvencí ω_{f1} .

K výpočtu pravděpodobnosti přechodu jsou přímo použitelné výsledky předchozí kapitoly. Vztahy (XI.61) dají (v dipólové aproximaci)

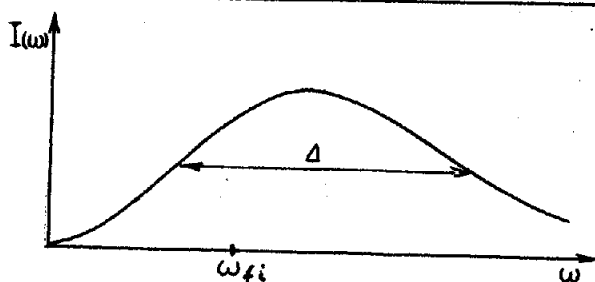
$$P_{1f}(t, \omega) = \frac{e^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 E^2 F(t, \omega - \omega_{f1}) \quad (67)$$

kde

$$F(t, \omega - \omega_{f1}) = \left[\frac{\sin \frac{\omega_{f1} - \omega}{2} t}{\frac{\omega_{f1} - \omega}{2}} \right]^2 \quad (68)$$

Rezonanční charakter této závislosti jsme již diskutovali v kap. XI; v rezonanci je $P_{1f} \sim E^2$, tj., podle (9), toku elektromagnetické energie.

V praxi ovšem nebývá dopadající vlna čistě monochromatická. Nechť tok energie z intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ je $I(\omega)d\omega$. Závislost $I(\omega)$ na ω je znázorněna na obr. 59. Jednotlivé monochromatické složky v dopadajícím záření jsou obecně nekoherentní (není mezi nimi přesně určený fázový posun).



Obr. 59

Schematické znázornění spektrálního rozdělení toku elektromagnetické energie. Δ je šířka tohoto spektrálního rozdělení.

Celková pravděpodobnost přechodu P_{1f} se pak dá získat sečtením pravděpodobností přechodu pro jednotlivé monochromatické složky. Znamená to, že v (67) musíme nahradit E^2 výrazem $2I(\omega)d\omega / \epsilon_0 c$, který získáme z (9), a potom integrovat přes ω :

$$\bar{P}_{1f}(t) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 I(\omega) F(t; \omega - \omega_{f1}) d\omega \quad (69)$$

Ve srovnání s funkcemi proměnné ω které jsou v okolí $\omega = \omega_{f1}$ "širší" než $4\pi/t$, se funkce $F(t; \omega - \omega_{f1})$ chová jako δ -funkce $\delta(\omega - \omega_{f1})$.

Pro t tak velká aby bylo $\Delta \gg 4\pi/t$ (obr. 55 a obr. 59) (přičemž ovšem porucha zůstane dostatečně malá, aby bylo možné použít poruchový počet) můžeme do (69) dosadit

$$F(t; \omega - \omega_{f1}) \approx 2\pi t \delta(\omega - \omega_{f1}) \quad (70)$$

Integraci pak snadno provedeme s výsledkem

$$\bar{P}_{if}(t) = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) t \quad (71)$$

To můžeme psát:

$$\bar{P}_{if}(t) = C_{if} I(\omega_{fi}) t \quad (72)$$

kde jsme označili

$$C_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \alpha ,$$

kde α je konstanta jemné struktury (IX.41).

Pravděpodobnost přechodu $P_{if}(t)$ tedy roste lineárně s časem a pravděpodobnost přechodu za jednotku času w_{if} je

$$w_{if} = C_{if} I(\omega_{fi}) \quad (73)$$

V celé této kapitole jsme předpokládali, že elektromagnetická vlna interagující s atomem má přesně určený směr šíření a rovněž přesně definovanou polarizaci. Vystředováním koeficientů C_{if} přes všechny možné směry šíření vlny a přes všechny možné polarizace bychom mohli získat koeficienty B_{if} , které určují pravděpodobnost přechodu za jednotku času v izotropním elektromagnetickém poli. Koeficienty B_{if} (a též B_{fi}) byly zavedeny Einsteinem k popisu absorpce (a indukované emise). Výše uvedený výpočet naznačuje, jak lze tyto Einsteinovy koeficienty vypočítat pomocí kvantové mechaniky.

Existuje ještě třetí Einsteinův koeficient A_{fi} popisující spontánní emisi fotonu; dojde k ní při přechodu atomu z excitovaného stavu φ_i do nižšího stavu φ_f . V teorii kterou jsme se zabývali v této kapitole se spontánní emise vůbec neobjeví. Neexistuje-li dopadající vlna, je interakční hamiltonián roven nule ($\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_0$) a vlastní stavy \mathcal{H}_0 jsou stacionární. Důvod proč náš přístup neobjasňuje spontánní emisi spočívá v dříve zmíněné asymetrii: klasicky chápané elektromagnetické pole a kvantověmechanicky pojmávaný atom, který s ním interaguje. Jestliže kvantujeme oba systémy zjistíme, že i při absenci dopadající vlny stále existuje vazba mezi atomem a elektromagnetickým polem. Naznačme závěrem alespoň v hlavních rysech, proč tomu tak je.

Energie elektromagnetického pole se dá ve vhodných souřadnicích (jsou jimi Fourierovy koeficienty vektorového potenciálu \vec{A}) vyjádřit jako součet energií nezávislých harmonických oscilátorů. Jakmile máme tento krok proveden, můžeme dále postupovat tak, jak bylo popsáno v odst. VII.3; i k pojmu foton dojdeme v podstatě způsobem, který byl uveden v odst. VII.3.2. Pro nás je však v tuto chvíli podstatné, že energie elektromagnetického pole není nikdy rovna nule. V sákladním stavu je

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} / 2 .$$

Střední hodnoty intenzity elektrického pole a magnetické indukce jsou v tomto stavu rovny nule, ale střední hodnoty kvadrátů těchto veličin jsou nenulové. To znamená, že elektromagnetické pole ve vakuu kmitá; o těchto kmitech se obvykle mluví jako o "nulbodových" oscilacích elektromagnetického pole.

Nyní už můžeme odpovědět na častou otázku: proč atomy nezůstávají libovolně dlouho v excitovaném stavu? Vždyť přece excitované stavy (viz např. řešení pro atom H) jsou stacionárními stavy. Důvod je v tom, že atom není nikdy izolovaný, tak jak jsme to předpokládali třeba při řešení atomu vodíku nebo úvahách o energiovém spektru víceelektronových atomů. Ve vakuu je vždy elektromagnetické pole s nímž atom interaguje a výsledkem této interakce je konečná doba života excitovaných stavů a spontánní emise fotonů. Tato problematika však již leží mimo oblast použitelnosti nerelativistické kvantové mechaniky částic, které jsme věnovali toto skriptum. Úplné a korektní řešení úloh tohoto typu je předmětem relativistické kvantové mechaniky a kvantové elektrodynamiky.