

Interakce elektromagnetického záření s látkou

Úvod

Zdrcující většina fyzikálních procesů ve fyzice pevných látek, v chemii či biofyzice se odehrává na úrovni elektronových obalů atomů, v oblasti „nízkých“ energií, řekněme 1 až 1000 eV. Tyto procesy, které stojí v popředí našeho zájmu, jsou ovládány elektromagnetickou interakcí a je tedy přirozené, že interakce s vnějším elektromagnetickým polem je klíčovou metodou k jejich studiu.

Třída efektů, které bychom mohli v tomto kontextu studovat, je široká: především zahrnuje optickou spektroskopii, spojenou s problémem šíření elektromagnetických vln v hmotném prostředí. Ale obsahuje i vnější a vnitřní fotoefekt, fotoindukované chemické reakce (např. fotosyntézu), fotodisociaci molekul atd. Zde se omezíme pouze na základní problémy optické spektroskopie a šíření elektromagnetických vln v prostředí.

Na makroskopické úrovni byl výše vymezený problém vyřešen Maxwellem. Pohybové rovnice pro polní veličiny \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{D} a \mathbf{B}

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = \rho \quad (1)$$

uzavřel Maxwell materiálovými vztahy

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} = \mu \mathbf{H}, \quad (2)$$

kde $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ je dielektrická permitivita a $\mu = \mu_r \mu_0$ je magnetická permeabilita. Při této úrovni popisu je mikroskopická struktura prostředí ignorována a prostředí je charakterizováno materiálovými konstantami: permitivitou a permeabilitou, či z nich odvozenými veličinami, jako je třeba komplexní index lomu \tilde{n} či elektrická susceptibilita χ

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_r, \quad \varepsilon_r = 1 + \chi. \quad (3)$$

Materiálové konstanty jsou konstanty jen potud, že nezávisí na intenzitě polí (v lineární teorii), jsou však složitými funkcemi frekvence a v neizotropním prostředí tenzorovými veličinami.

Chceme-li respektovat atomovou stavbu hmotného prostředí, musíme Maxwellovy rovnice doplnit pohybovými rovnicemi nabitých částic, tvořících látkové prostředí a fenomenologické výrazy pro materiálové konstanty nahradit výrazy mikroskopickými. To je tedy úkolem kvantové teorie.

V následujícím se tedy budeme věnovat kvantové teorii optických konstant, především elektrickou susceptibilitou, která je z klasického hlediska dána koeficientem úměrnosti mezi polarizací a intenzitou pole, která polarizaci vyvolává

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (4)$$

Než přistoupíme ke kvantové teorii elektrické susceptibility uvedeme na tomto místě ještě pár obecných poznámek k této úloze.

Hamiltonovu funkci atomu interagujícího s vnějším elektromagnetickým polem známe již z teorie interakce atomu se stacionárními poli, stačí k ní pouze přidat hamiltonián pole

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i + e \mathbf{A}(x_i))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e'^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze'^2}{r_i} + \frac{1}{2} \int \{ \mathbf{E}(x,t) \mathbf{D}(x,t) + \mathbf{B}(x,t) \mathbf{H}(x,t) \} d^3x . \quad (5)$$

Polní veličiny v (5) by fakticky měly být nahrazeny pomocí (2) a definice

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad , \quad \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (6)$$

vektorovým potenciálem $\mathbf{A}(x,t)$ splňujícím kalibrační podmínku (tzv. transversální pole)

$$\text{div } \mathbf{A} = 0 . \quad (7)$$

Při přechodu ke kvantové teorii se nám naskýtá několik různých úrovní popisu částic interagujících s polem.

V *semiklasické* teorii provedeme přechod ke kvantové teorii pouze v „mechanické“ části systému ($x_i \rightarrow \hat{x}_i$, $p_i \rightarrow \hat{p}_i$). Pro většinu optických procesů je tato úroveň dostačující, neboť popisuje dobře vynucené kmity systému. V této aproximaci vlnová funkce neobsahuje proměnné pole, poslední člen v hamiltoniánu (5) je konstanta a při přechodu ke Schrödingerově rovnici ho můžeme vynechat. Tento postup bude proveden v následující kapitole.

V plně kvantové teorii popíšeme i pole dynamickými proměnnými, které „kvantujeme“ (viz. otázka Kvantování elektromagnetického pole). Ve své úplné formě je tato teorie plně relativistická a nazývá se kvantová elektrodynamika.

Kvantová teorie elektrické susceptibility

Zde nám půjde o výpočet atomového dipólového momentu

$$\langle \mathbf{P} \rangle = -e \sum_i \langle x_i \rangle = -e \langle x \rangle \quad (8)$$

indukovaného dopadající rovinnou elektromagnetickou vlnou, kterou v semiklasické aproximaci popíšeme vektorovým potenciálem

$$\mathbf{A}(x,t) = A_0 e^{i(k \cdot x - \omega t)} + A_0^* e^{-i(k \cdot x - \omega t)} \quad , \quad \omega = kc \quad (9)$$

Umístíme-li atom do počátku souřadného systému, jsou atomové elektrony lokalizovány v prostoru do vzdáleností $|x_i| < a_0$, mnohem menších než je vlnová délka záření v celé oblasti od IR až po měkké RTG (např pro světlo je $\lambda \sim 10^4 a_0$, $k \sim 10^{-3} a_0^{-1}$). Prostorovou závislost pole uvnitř atomu pak můžeme zanedbat, $e^{ikx} \approx 1$, takže pak

$$\mathbf{A}(x,t) \approx \mathbf{A}(0,t) = A_0 e^{-i\omega t} + A_0^* e^{i\omega t} \quad (10)$$

a odpovídající elektrické pole je

$$E(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = E_0 e^{-i\omega t} + E_0^* e^{i\omega t} \quad , \quad E_0 = i\omega A_0 . \quad (11)$$

Pro konstrukci interakčního hamiltoniánu je nyní výhodné překalibrovat potenciály pomocí cejchovací transformace

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f(x, t) \quad , \quad \varphi' = \varphi - \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \quad (12)$$

tak, aby nový vektorový potenciál byl identicky roven nule. Interakce atomu s vlnou je pak popsána novým skalárním potenciálem ve tvaru

$$\hat{W}(t) = -\hat{\mathbf{P}} \mathbf{E}(t) \quad , \quad \hat{\mathbf{P}} = -e \hat{x} \quad (13)$$

kde $\hat{\mathbf{P}}$ je operátor dipólového momentu (8). Interakce (13) má fyzikálně přitažlivý tvar interakce elektrického dipólového momentu s vnějším polem a proto této aproximaci říkáme dipólová.

Pro výpočet polarizace atomového plynu použijeme teorie lineární odezvy. Vzhledem k izotropii atomového plynu bude elektrická susceptibilita v (4) skalární

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij} \quad ; \quad \chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{zz} = \chi . \quad (14)$$

Zvolíme-li pole polarizované dle osy x a předpokládáme adiabatické zapnutí pole, má porucha (13) tvar

$$\hat{U}(t) = I_0 \cdot \hat{X} \cdot e^{-i\omega t} e^{\delta t} \quad , \quad \hat{X} = e \hat{x} . \quad (15)$$

A podle časového poruchového počtu s harmonickou poruchou je zobecněná atomová susceptibilita $\chi_{at}(\omega)$

$$\chi_{at}(\omega) = \sum_{\lambda\mu} \frac{(e x_{\mu\lambda})(-e x_{\lambda\mu})}{h\omega - E_\lambda + E_\mu + i\hbar\delta} (\rho_{0\mu} - \rho_{\mu 0}) . \quad (16)$$

Přitom

$$x_{\mu\lambda} = \langle \mu | \sum_{i=1}^N \hat{x}_i | \lambda \rangle = \langle \mu | \hat{x} | \lambda \rangle \quad , \quad \hat{H}_{at} | \mu \rangle = E_\mu | \mu \rangle . \quad (17)$$

Poznamenejme též, že vzhledem k paritě vlnových funkcí je $x_{\mu\mu} = 0$. Počáteční hodnota matice hustoty, ρ_0 , popisuje základní stav atomu v čase $t \rightarrow -\infty$. Budeme pro jednoduchost předpokládat, že základní stav $|0\rangle$ je nedegenerovaný (tj. $J=0$, takže základní stav je sféricky symetrický), a můžeme ho popsat maticí hustoty

$$\hat{\rho}_0 = |0\rangle\langle 0| \quad , \quad \rho_{0\lambda} = \langle \lambda | \hat{\rho}_0 | \lambda \rangle = \delta_{\lambda 0} \quad , \quad \rho_{0\mu} = \langle \mu | \hat{\rho}_0 | \mu \rangle = \delta_{\mu 0} \quad (18)$$

popisující čistý stav. Energii základního stavu zvolíme dále za nulovou hladinu ($E_0 = 0$), takže za těchto předpokladů z (16) plyne

$$\chi_{at}(\omega) = e^2 \sum_{\lambda \neq 0} |x_{0\lambda}|^2 \left[\frac{1}{E_\lambda + h\omega + i h \delta} + \frac{1}{E_\lambda - h\omega - i h \delta} \right]. \quad (19)$$

Je-li základní stav degenerovaný, je třeba v sumě (19) středovat přes odpovídající stavy.

Je-li hustota atomů v plynu N/V , je elektrická susceptibilita (na jednotku objemu)

$$\chi = \frac{N}{\epsilon_0 V} \chi_{at} = \frac{N e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\lambda \neq 0} |x_{0\lambda}|^2 \left[\frac{1}{E_\lambda + h\omega + i h \delta} + \frac{1}{E_\lambda - h\omega - i h \delta} \right]. \quad (20)$$

Imaginární část susceptibility $\chi(\omega)$ je úměrná rychlosti, s níž atomy přecházejí ze základního stavu $|\psi_0\rangle$ do excitovaných stavů $|\psi_\lambda\rangle$ v důsledku absorpce záření. Podle (20) je

$$\text{Im } \chi(\omega) = \frac{N e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\lambda \neq 0} |x_{0\lambda}|^2 \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left[\frac{1}{E_\lambda + h\omega + i h \delta} + \frac{1}{E_\lambda - h\omega - i h \delta} \right] \quad (21)$$

$$\text{Im } \chi(\omega) = \frac{N e^2}{\epsilon_0 V} \sum_{\lambda \neq 0} |x_{0\lambda}|^2 \pi [\delta(E_\lambda - h\omega) - \delta(E_\lambda + h\omega)]. \quad (22)$$

Argument druhé δ -funkce v (22) nemůže být nulový ($E_\lambda = E_\lambda - E_0 > 0$), takže

$$\frac{2 I_0 V \epsilon_0}{h} \text{Im } \chi(\omega) = N \frac{2\pi}{h} \sum_{\lambda \neq 0} | \langle 0 | e I_0 \hat{x} | \lambda \rangle |^2 \delta(E_\lambda - E_0 - h\omega) = N \sum_{\lambda \neq 0} w_{0 \rightarrow \lambda} = \sum_{\lambda \neq 0} \frac{d N_\lambda}{d t}. \quad (23)$$

Na pravé straně (23) vystupuje celková pravděpodobnost přechodů $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_\lambda\rangle$ za jednotku času, vypočtená dle zlatého pravidla pro harmonickou poruchu. Jelikož N udává celkový počet atomů v objemu V , udává N_λ střední počet excitovaných atomů.

Podle (23) atom absorbuje energii pouze při splnění rezonanční Bohrovy podmínky $h\omega = E_i - E_0$ a pro tuto frekvenci je absorpce singularní. I když tato singularita není katastrofální, protože skutečný puls záření není monochromatický a integrací (23) přes frekvence pulsu obdržíme konečný výraz, signalizuje tato singularita stejný nedostatek, kterým trpí klasický výraz: odvozený formalismus nerespektuje odvod energie spontánním vyzařováním. V klasické fyzice se tato obtíž obchází zahrnutím třecí síly $F_{if} = -m\Gamma x$ v pohybové rovnici. V kvantovém případě analogický postup není možný, protože disipativní sílu nemůžeme popsat potenciálem (ani zobecněným) v Hamiltonově funkci. Cestou, jak opravit teorii, je přiřadit elektromagnetickému poli dynamické proměnné, nahradit je operátory a pak uvažovat systém atom + záření jako jediný uzavřený kvantověmechanický systém.

Interakce atomu se zářením

V předchozí kapitole jsme studovali interakci atomu se zářením v rámci semikvantové teorie. Nyní se vrátíme k tomuto problému v rámci kvantové teorie, zahrnující důsledně pole i částice. Mohli bychom opět studovat elektrickou susceptibilitu, ale abychom problém viděli i z jiného zorného úhlu, budeme studovat přímo přeskoky mezi stacionárními stavy neinteragujícího systému (kterým je záření + atom) tak, jak jsou indukovány interakcí obou systémů.

Poruchou je interakční hamiltonián, který má dle (5) tvar

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{e}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}_i(x_i) + \hat{\mathbf{A}}_i(x_i) \hat{\mathbf{p}}_i) + \frac{e^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2(x_i) \right] = \hat{W} + \hat{W}', \quad (24)$$

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^Z \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}_i(x_i), \quad \hat{W}' = \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}^2(x_i), \quad (25)$$

kde jsme při úpravě použili (7) a vektorový potenciál má tvar (viz. kvantování elektromagnetického pole)

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 \omega_{\mathbf{k}} \Omega}} (\hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \quad (26)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}} + i \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}), \quad \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}} (\omega_{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{q}}_{\mathbf{k}} - i \hat{\mathbf{p}}_{\mathbf{k}}). \quad (27)$$

Odhadněme nejprve vzájemnou velikost poruchy \hat{W} a \hat{W}' v (24)

$$\frac{\bar{W}'}{\bar{W}} \approx e \frac{\bar{A}}{\bar{p}} \approx \frac{e \bar{I}_{\text{fot}}^-}{\bar{p} \omega_{\text{fot}}} \approx \frac{\omega_{\text{at}} e \bar{I}_{\text{fot}}^-}{\omega_{\text{fot}} \bar{p} \omega_{\text{at}}} \approx \frac{\omega_{\text{at}} \bar{I}_{\text{fot}}^-}{\omega_{\text{fot}} \bar{I}_{\text{at}}}. \quad (28)$$

Střední intenzity elektrických polí v (28) jsou řádově

$$\bar{I}_{\text{at}} \approx \frac{e}{a_0^2} \approx 10^{11} \text{ V m}^{-1}, \quad \bar{I}_{\text{fot}}^- \approx \sqrt{\frac{n\hbar\omega}{\Omega\epsilon_0}} \approx 10^3 - 10^7 \text{ V m}^{-1}, \quad (29)$$

kde jsme koncentraci fotonů odhadli v rozmezí $n \approx 10^{14} \text{ fot m}^{-3}$ (odpovídající rtuťové výbojce) až $n \approx 10^{22} \text{ fot m}^{-3}$ (odpovídající záření pulsního laseru). Jelikož řádově $\omega_{\text{at}} \approx \omega_{\text{fot}}$, je tedy

$$\frac{\bar{W}'}{\bar{W}} \approx 10^{-4} \text{ až } 10^{-8}. \quad (30)$$

a v nejnižší aproximaci poruchového počtu můžeme \hat{W}' zanedbat.

I když porucha (24) je ve Schrödingerově obrazu nezávislá na čase, neznamená to, že ji můžeme respektovat stacionárním poruchovým počtem. Důvodem je, že při typickém experimentu, který chceme popsat, dopadá na atom puls elektromagnetického záření v čase $t=0$, zatímco pro $t < 0$ byl atom „volný“. Porucha se tedy zapne skokem (záření se šíří rychlostí světla) v okamžiku $t=0$.

Efekty, které chceme studovat, jsou a) absorpce fotonu, při níž atom přechází z nižší hladiny do excitovaného stavu s konečnou dobou života, a b) emise fotonu, při níž atom přechází z excitovaného stavu s konečnou dobou života do stavu nižší energií. Vzhledem k symetrii obou procesů jsou konečné vzorce pro absorpci i emisi analogické a proto se při podrobnějším rozboru omezíme na emisní proces, jehož popis je názornější.

Počátečním stavem emisního procesu je excitovaný stav atomu $|\psi_i\rangle$ rozpadající se s dobou života

T_i . Připomeňme si dva základní výsledky časového poruchového počtu, které pro popis ze stavu $|\psi_i\rangle$ do stavu $|\psi_f\rangle$ připadají v úvahu:

a) Podle „zlatého pravidla“ probíhají přechody $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$ s konstantní rychlostí

$$w_{i \rightarrow f}^{ZP} = \frac{2\pi}{h} |\langle \psi_f | \hat{W} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (31)$$

pro $t \ll T_i$.

b) Podle Wignerovy-Weisskopfovy varianty PP se počáteční stav rozpadá exponenciálně podle zákona

$$p_{i \rightarrow i}^{WW} = e^{-\frac{t}{T_i}} ; \quad T_i = \frac{h}{2\Gamma_i}, \quad (32)$$

přičemž pravděpodobnost přechodu do stavu $|\psi_f\rangle$ je dána

$$p_{i \rightarrow f} = |c_f^{WW}(\infty)|^2 = \frac{|\langle \psi_f | \hat{W} | \psi_i \rangle|^2}{(E_i - E_f)^2 + \Gamma_i^2} \quad (33)$$

pro $t \gg T$.

V obou případech je \hat{W} interakční člen definovaný v (24) a energie E_i, E_f a stavy $|\psi_i\rangle, |\psi_f\rangle$ se vztahují k neporušenému hamiltoniánu tvořenému hamiltoniánem volného atomu \hat{H}_{at} a volného fotonu \hat{H}_{fot}

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{fot}, \quad (34)$$

kde \hat{H}_{fot} je dán (viz. kvantování elektromagnetického pole)

$$\hat{H}_{fot} = \sum_k \left(\hat{N}_k + \frac{1}{2} \right) h \omega_k, \quad \hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (35)$$

a

$$E_\alpha = E_\alpha^{at} + \sum_k \left(n_k^\alpha + \frac{1}{2} \right) h \omega_k, \quad \alpha = i, f, \quad (36)$$

$$|\psi_\alpha\rangle = |\psi_\alpha^{at}\rangle \dots |n_k^\alpha\rangle \dots, \quad \alpha = i, f. \quad (37)$$

Jelikož doba života atomových excitovaných stavů je $T \approx 10^{-8} s$, zatímco optická měření probíhají po dobu $t \gg T$, vidíme, že pro popis optických procesů je třeba vyjít z Wignerovy-Weisskopfovy (WW) teorie (33).

Dříve než se dáme do vyčíslení WW pravděpodobnosti přechodu (33), provedme některé obecnější úvahy o procesu, který chceme popsat. Excitovaný stav atomu $|\psi_i\rangle$ např. při měření emise měkkého RTG záření, připravujeme bombardováním vzorku elektronovým svazkem nebo tvrdým RTG zá-

řením. Prakticky okamžitě (z hlediska doby měření) atomy deexcitují a pravděpodobnosti $p_{i \rightarrow f}(t)$ se ustálí na hodnotách $p_{i \rightarrow f}(\infty)$, které udává (33). Některé přechody $i \rightarrow f$ jsou ovšem málo pravděpodobné a proto je třeba experiment opakovat. To se realizuje tím, že vzorek během celého měření průběžně excitujeme. Výsledky, které za dobu $(0, t)$ shromáždíme, pak odpovídají registraci přechodů $i \rightarrow f$, které proběhly v řadě systémů, které byly v excitovaném stavu $|\psi_i\rangle$ v různých okamžicích t_0 , $0 \leq t_0 \leq t$.

Řekněme, že v čase $t=0$ obsahuje systém N_i excitovaných atomů. V souhlase s rozpadem excitovaných atomů (32) jejich počet klesá jako

$$N_i(t) = N_i p_{i \rightarrow i} = N_i e^{-\frac{t}{T_i}}. \quad (38)$$

Zároveň jsou však excitovány nové atomy s konstantní rychlostí A , takže celkový počet excitovaných atomů v čase t je

$$N_i(t) = \int_0^t e^{-\frac{(t-t_0)}{T_i}} A dt_0 = A T_i, \quad t \gg T_i. \quad (39)$$

Dle (39) je $N_i(t)$ nezávislé na čase, takže můžeme položit

$$A = \frac{N_i}{T}. \quad (40)$$

Za celou dobu měření bylo do stavu $|\psi_i\rangle$ excitováno $N = At$ atomů, takže celkový počet registrovaných rozpadů $i \rightarrow f$ je ($t \gg T$)

$$N_f(t) = A t p_{i \rightarrow f} = \frac{N_i t p_{i \rightarrow f}}{T}. \quad (41)$$

Můžeme tedy zavést intenzitu (rychlost), s níž probíhají přechody $i \rightarrow f$ během měření vztahem

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{d N_f(t)}{dt} \frac{1}{N_i} = \frac{p_{i \rightarrow f}}{T}, \quad (42)$$

který je analogický zlatému pravidlu. Dosazením za $p_{i \rightarrow f}$ dle (33)

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | \hat{W} | i \rangle|^2 \frac{\Gamma_i}{\pi} \frac{1}{(E_f - E_i)^2 + \Gamma_i^2} = \frac{2\pi}{h} |\langle f | \hat{W} | i \rangle|^2 \delta_{\Gamma_i}(E_f - E_i) \quad (43)$$

Poznamenejme, že funkce δ_{Γ_i} má jednotkovou plochu a ostré maximum pro $E_i = E_f$: přechody zachovávající energii neporušeného systému jsou preferovány.

Klíčovou veličinou určující intenzitu přechodů $i \rightarrow f$ je dle (31,33) maticový element

$$W_{if} = \langle \psi_f | \hat{W} | \psi_i \rangle = \frac{e}{m} \sum_{j=1}^Z \langle \psi_f^{at} | \dots n_k^f \dots | \hat{A}(x_j) \hat{p}_j | \dots n_k^i \dots | \psi_i^{at} \rangle. \quad (44)$$

Dosažením za \hat{A} dle (26) můžeme vypočítat fotonovou část (44). Obsahuje výrazy

$$\langle \dots n_k^f \dots | \hat{a}_q | \dots n_k^i \dots \rangle = \sqrt{n_q^i} \langle \dots n_k^f \dots | \dots n_k^i \dots n_q^i - 1 \dots \rangle = \sqrt{n_q^i} \delta_{n_q^f, n_q^i - 1} \prod_{k \neq q} \delta_{n_k^f, n_k^i}, \quad (45)$$

$$\langle \dots n_k^f \dots | \hat{a}_q^+ | \dots n_k^i \dots \rangle = \sqrt{n_q^i + 1} \delta_{n_q^f, n_q^i + 1} \prod_{k \neq q} \delta_{n_k^f, n_k^i}. \quad (46)$$

Maticový element (44) je tedy nenulový pouze když obsazovací čísla počátečního stavu n_k^i a koncového stavu n_k^f jsou identická, s výjimkou jediného, jehož vlnový vektor jsme označili q . Pro $k = q$ musí být buď

$$n_q^f = n_q^i - 1 \quad \dots \text{ absorpce fotonu,} \quad (47)$$

nebo

$$n_q^f = n_q^i + 1 \quad \dots \text{ emise fotonu.} \quad (48)$$

Všimněme si, že nemohou nastat oba případy současně: aproximace (31,33) respektuje pouze jednofotonové procesy. Dosažením do (44) tak nacházíme (nadále se budou všechna fotonová obsazovací čísla vztahovat k počátečnímu stavu a budeme index i vynechávat: $n_k^i = n_k$)

$$W_{if} = \sqrt{n_q + 1} \sqrt{\frac{h}{\Omega 2 \varepsilon_0 \omega_q}} \frac{e}{m} \langle \psi_f^{at} | \sum_j e^{-iqx_j} | \mathbf{e}_q \hat{\mathbf{p}}_j | \psi_i^{at} \rangle, \quad (49)$$

$$W_{if} = \sqrt{n_q} \sqrt{\frac{h}{\Omega 2 \varepsilon_0 \omega_q}} \frac{e}{m} \langle \psi_f^{at} | \sum_j e^{iqx_j} | \mathbf{e}_q \hat{\mathbf{p}}_j | \psi_i^{at} \rangle \quad (50)$$

pro emisi (49) respektive absorpci (50) fotonu.

Předpokládejme na okamžik, že v počátečním stavu mají všechny fotony vlnový vektor \mathbf{k}' , tj. $n_k = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$. Podmínka (49) může být nyní splněna dvěma způsoby:

a) $q = \mathbf{k}'$: emitované fotony mají též vlnový vektor (a polarizaci) jako dopadající záření. Pravděpodobnost emise je úměrná počtu fotonů ve vlně – hovoříme o *stimulované emisi*.

b) $q \neq \mathbf{k}'$: emitovaný foton se šíří libovolným směrem \mathbf{q} a má libovolnou polarizaci. Tento proces se realizuje, i když $n_{\mathbf{k}'} = 0$ tj., když na atom nedopadá žádné záření. Hovoříme o *spontánní emisi*. Pravděpodobnost spontánní emise je rovna $1/n_{\mathbf{k}'}$ pravděpodobnosti emise stimulované.

Stimulovaná emise je využívána ke vzniku koherentního záření v laseru: spontánní emise hraje v laserovém procesu parazitní roli a její efekt je potlačován konstrukcí rezonátoru. Spontánní emise má však dalekosáhlé principiální důsledky: vzhledem k ní neexistují v přírodě excitované stacionární stavy atomů. I v elmag. vakuu se excitované stavy rozpadají spontánní emisí fotonů za dobu $T \sim 10^{-8} s$. Jakkoliv se nám tato doba zdá malá v makroskopickém časovém měřítku, připomeňme, že atomová jednotka času je $t_0 \sim 10^{-16} s$, takže s jistou dávkou nepřesnosti bychom mohli říci, že elektron vykoná řádově 10^8 oběhů kolem jádra, než přejde do základního stavu.

Maticový element (49,50) můžeme zjednodušit dipólovou aproximací diskutovanou v předchozí

kapitole. Položíme-li

$$e^{\pm i q x} \approx 1 \quad (51)$$

můžeme od maticového elementu impulsu v (49,50) přejít k maticovému elementu polohy vztahem

$$p_{fi} = \frac{m}{i\hbar} \langle \psi_f | [\hat{x}, \hat{H}] | \psi_i \rangle \quad , \quad \omega_{fi} = \frac{E_i - E_f}{\hbar} \quad (52)$$

plynoucím z definice $\hat{p} = m \frac{d\hat{x}}{dt}$. V maticovém elementu přechodu pak vystupuje celkový dipólový moment atomu.

Předpokládáme-li, že atomové funkce $|\psi_i\rangle$, $|\psi_f\rangle$ jsou zadány v přiblížení LS-vazby, můžeme jejich symetrii charakterizovat kvantovými čísly L , S , J celkových momentů hybnosti

$$|\psi_i\rangle = |iLSJM_J\rangle \quad , \quad |\psi_f\rangle = |fL'S'J'M_{J'}\rangle \quad (53)$$

kteřá znamenají, že vzhledem k rotacím v konfiguračním prostoru všech elektronů a jejich spinů se vlnové funkce transformují podle ireducibilních reprezentací $D^{(J)}$ a $D^{(J')}$ grupy rotací. Jelikož dipólový moment se transformuje při těchto operacích jako vektor, tj. dle IR $D^{(1)}$, je maticový element

$$\langle iLSJM_J | x | fL'S'J'M_{J'} \rangle \quad , \quad x = \sum_{j=1}^Z x_j \quad (54)$$

nulový, pokud neplatí

$$J' = J, J \pm 1 \quad , \quad L' = L \pm 1 \quad , \quad S' = S \quad (55)$$

jak plyne z teorému o maticových elementech a z rozkladu reducibilních reprezentací $D^{(J)} \otimes D^{(1)}$ a $D^{(1)} \otimes D^{(J)}$ na IR grupy rotací

$$D^{(J)} \otimes D^{(1)} = D^{(J-1)} + D^{(J)} + D^{(J+1)} \quad (56)$$

$$D^{(L)} \otimes D^{(1)} = D^{(L-1)} + D^{(L)} + D^{(L+1)} \quad (57)$$

a z toho, že operátor dipólového momentu nezávisí na spinové proměnné. Jelikož dále operátor \hat{x} je lichý vůči inverzi, musí být též parita vlnových funkcí ψ_i a ψ_f opačná, má-li být (54) nenulové.

Nejsou-li splněna výběrová pravidla (55), je dipólový přechod zakázán. Záření vyšších multipólů odpovídající dalším členům rozvoje

$$e^{\pm i q x} = 1 \pm i q x - \dots \quad (58)$$

může být dovolené, ale jeho intenzita bude redukována odpovídající mocninou faktoru $\approx q a_0$ ($\approx 10^{-3}$ pro viditelná záření).

Literatura

[1] J. Klíma, B. Velický: Kvantová mechanika II., SPN, Praha, 1990