Absorpce, stimulovaná a spontánní emise

Einstein (1916) navrhl, že za polohu a intenzitu spektrálních čar atomů jsou zodpovědné 3 jevy: absorpce, stimulovaná a spontánní emise.

Každému z nich přísluší jeden Einsteinův koeficient, který souvisí s jeho pravděpodobností.

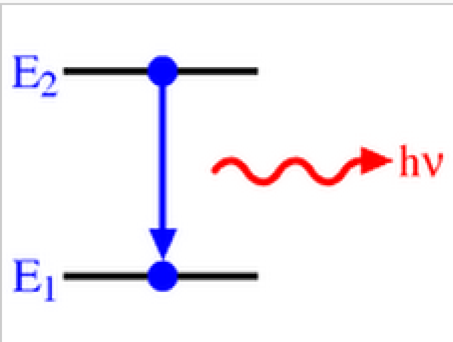
Spontánní emise

Atom spontánně přejde z vyššího stavu (2) do nižšího (1) a vyzáří foton. Tento jev lze popsat

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_{\text{spontaneous}} = -A_{21}n_2$$

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\text{spontaneous}} = A_{21}n_2$$

n_1, n_2 jsou počty atomů na dané hladině, A_{21} [s^{-1}] je *Einsteinův koeficient spontánní emise*.

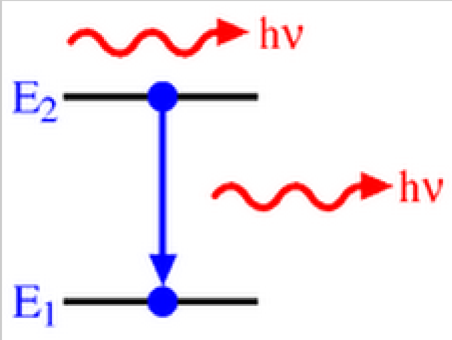


Schematic diagram of atomic spontaneous emission

Čistě pravděpodobnostní charakter tohoto procesu vyžaduje pro jeho odvození použít kvantovou mechaniku.

Stimulovaná emise

Atom ve stavu (2) je vystaven záření, jehož fotony mají energii blízkou energetickému rozdílu nějakého jeho přechodu. To zvýší pravděpodobnost přechodu do stavu (1) při současném vyzáření fotonu. Za tento nárůst pravděpodobnosti je zodpovědný jev nazývaný *stimulovaná emise*. Formálně se jedná o zápornou absorpci.



Schematic diagram of atomic stimulated emission

Einstein ji popsal vztahem:

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\mathrm{neg\,absorb}} = B_{21} n_2 \rho(\nu)$$

kde n_1, n_2 jsou počty atomů na dané hladině, B_{21} [$m^3\ s^{-1}\ J^{-1}$] je *Einsteinův koeficient stimulované emise* a ρ je spektrální hustota vyzařování. Kvůli tomuto členu navíc má A a B jiné jednotky. Z Planckova zákona plyne:

$$\rho_\nu(\nu, T) = F(\nu)\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

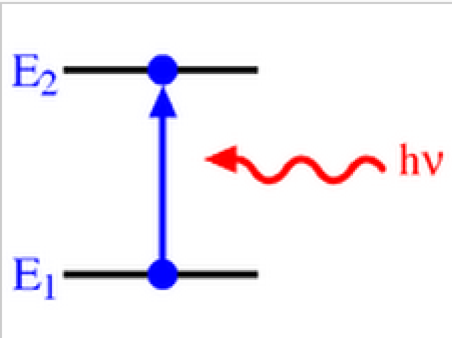
přičemž

$$F(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

<u>Absorbce</u>
Molekula pohltí foton a přejde z (1) do (2):

$$\left(\frac{dn_1}{dt}\right)_{\mathrm{pos\,absorb}} = -B_{12} n_1 \rho(\nu)$$

B_{12} je Einsteinův absorpční koeficient.



Schematic diagram of atomic absorption

Vztahy mezi Einsteinovými koeficienty

V termodynamické rovnováze (počet atomů v jednotlivých stavech se s časem nemění) platí:

$$0 = A_{21}n_2 + B_{21}n_2\rho(\nu) - B_{12}n_1\rho(\nu)$$

a Boltzmannovo rozdělení

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z}$$

(g_i je multiplicita i-té energetické hladiny, Z je stavová suma)

Do toho se dosadí z Planckova zákona:

$$A_{21}g_2(e^{h\nu/kT} - 1) + B_{21}g_2F(\nu) = B_{12}g_1e^{h\nu/kT}F(\nu)$$

To musí platit pro libovolnou teplotu, jmenovitě nula a nekonečno, z čehož vyjde

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = F(\nu)$$

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2}$$

Takže, podíl koeficientu spontánní emise a absorpce/stimulované emise roste s 3. mocninou frekvence dopadajícího záření (za předpokladu že je blízké nějakému přechodu), relativní význam spontánní emise vůči stimulované tedy stoupá.

Pokud hladiny nejsou degenerované, jsou koeficienty B_{12} a B_{12} stejné. Čím víc je např. (2) degenerovaná, tím je při dané pozorované intenzitě přechodu hodnota B_{21} menší.

Stručné kvantové odvození vztahů pro Einsteinovy koeficienty

Toliko popis. Odkud se ale ty einsteinovy koeficienty (pravděpodobnosti přechodu) vezmou? Na to musíme kvantově zacházet nejen s atomem, ale i s polem (Prosser, str. 40), tzn. spočítat pravděpodobnost přechodu mezi stavy

$$|m; \mu_{\alpha_1 \mathbf{k}_1}, \mu_{\alpha_2 \mathbf{k}_2}, \ldots\rangle \rightarrow |n; \nu_{\alpha_1 \mathbf{k}_1}, \nu_{\alpha_2 \mathbf{k}_2}, \ldots\rangle \qquad (2.59)$$

kde *m,n* jsou stavy atomu a *mí, ný* jsou počty fotonů o polarizaci $alfa_i$
a vlnovém vektoru k_i .

Napřed uvedeme hamiltonián H_{int} interakce atomu s polem:

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\sum_j \frac{e_j}{m_j}\hat{\mathbf{p}}_j\hat{\mathbf{A}}_j + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j}\hat{\mathbf{A}}_j^2 - \sum_j \hat{\boldsymbol{\mu}}_j\hat{\boldsymbol{B}}_j \,. \qquad (2.53)$$

přičemž A (vektorový potenciál) je

$$\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{\mu_0 \hbar c^2}{2V\omega_{\boldsymbol{k}}}\right) \varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k})[\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{kr}} + \hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{kr}}],$$
$$\omega_{\boldsymbol{k}} = c|\boldsymbol{k}|, \qquad (2.55)$$

První člen H_{int} označíme H_1 a dosadíme ho do Fermiho zlatého pravidla (zbytek hamiltoniánu drze zanedbáme):

$$\mathscr{P} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n; \nu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \ldots | \hat{H}_1 | m; \mu_{\alpha 1\boldsymbol{k}_1}, \ldots \rangle|^2 \cdot$$
$$\cdot\, \delta(E_m + \sum_{\alpha\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\mu_{\alpha\boldsymbol{k}} - E_n - \sum_{\alpha\boldsymbol{k}} \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\nu_{\alpha\boldsymbol{k}}) \,. \qquad (2.60)$$

Různým středováním, uvažováním ortogonality atd se to zjednoduší na:

$$\mathscr{P}_{21} = \langle \sum_{\alpha,\boldsymbol{k}} \mathscr{P} \rangle|_{m=2,\, n=1} = \sum_\alpha \int \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3} \frac{\pi e^2}{m^2 \varepsilon_0 \omega_{\boldsymbol{k}}} [\langle \mu_{\alpha\boldsymbol{k}} \rangle + 1] \cdot$$
$$\cdot\, \delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}) \,|\, \langle 1 | \sum_j \hat{\boldsymbol{p}}_j\, \varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k})\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{r}}_j} | 2 \rangle|^2 \,. \qquad (2.62)$$

což se prostě ztotožní s těmi Einsteinovými koeficienty podle vztahu

$$\mathscr{P}_{21} = B_{21}\varrho_\nu + A_{21}$$

přičemž sčítanec vzniknuvší ve výrazu 2.62 po roznásobení z jedničky v závorce dá vzniknout členu *A*, kdežto ten druhý sčítanec v 2.62 se ztotožní s $B^*\rho$, přičemž do ρ se zahrne ten integrál s <*mí*$_{ak}$> a do *B* ten bra-ket.

Nejsem si jistý, do jaké hloubky se to chcete učit/do jaké hloubky to budou u komise chtít, takže přikládám i ofocené stránky z Prossera, ze kterých jsem tohle bral:

Kvantová teorie přechodů v elektromagnetickém poli

Interakce záření s hmotou

V nerelativistické kvantové teorii lze psát hamiltonián systému nabitých částic v elektromagnetickém poli jako

$$\hat{H} = \sum_j \frac{1}{2m_j} (\hat{\boldsymbol{p}}_j - e_j\hat{\boldsymbol{A}}_j)^2 - \sum_j \hat{\boldsymbol{\mu}}_j \hat{\boldsymbol{B}}_j + \hat{V}, \qquad (2.52)$$

kde $\hat{V}$ je v případě kvantové mechaniky část hamiltoniánu zahrnující všechny interakce nabitých částic mezi sebou (coulombovské efekty), zatímco v případě nerelativistické kvantové elektrodynamiky zahrnuje ještě (krom těchto interakcí) hamiltonián volného elektromagnetického pole. Odtud plyne hamiltonián interakce mezi částicemi a polem ve tvaru [1]

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\sum_j \frac{e_j}{m_j} \hat{\boldsymbol{p}}_j \hat{\boldsymbol{A}}_j + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j} \hat{\boldsymbol{A}}_j^2 - \sum_j \hat{\boldsymbol{\mu}}_j \hat{\boldsymbol{B}}_j . \qquad (2.53)$$

Zde po řadě e_j, m_j a $\hat{\boldsymbol{\mu}}_j$ jsou náboj, hmotnost a vlastní magnetický dipólový moment j-té částice. $\hat{\boldsymbol{B}}_j$ a $\hat{\boldsymbol{A}}_j$ značí magnetickou indukci $\hat{\boldsymbol{B}}$ a vektorový potenciál $\hat{\boldsymbol{A}}$ v místě j-té částice. Je tedy $\hat{\boldsymbol{B}}_j = \hat{\boldsymbol{B}}(\hat{\boldsymbol{r}}_j)$ a $\hat{\boldsymbol{A}}_j = \hat{\boldsymbol{A}}(\hat{\boldsymbol{r}}_j)$ kde

$$\hat{\boldsymbol{B}} = \operatorname{rot} \hat{\boldsymbol{A}} , \qquad (2.54a)$$

přičemž předpokládáme tzv. příčnou (coulombovskou) kalibraci, v níž krom (2.5a) splňuje vektorový potenciál podmínku

$$\operatorname{div} \hat{\boldsymbol{A}} = 0 . \qquad (2.54b)$$

Pracujeme-li na úrovni kvantové mechaniky, jsou polní veličiny ($\hat{\boldsymbol{B}}$, $\hat{\boldsymbol{A}}$ apod.) funkce souřadnic a času. V kvantové elektrodynamice se tyto veličiny stávají operátory. Například při periodických okrajových podmínkách v objemu V je [2]

$$\hat{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \left(\frac{\mu_0 hc^2}{2V\omega_{\boldsymbol{k}}}\right) \varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k}) [\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}} \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{kr}} + \hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}} \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{kr}}] ,$$

$$\omega_{\boldsymbol{k}} = c|\boldsymbol{k}| , \qquad (2.55)$$

kde $\varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k})$ je polarizační vektor pro polarizaci $\alpha = 1$, 2 a anihilační ($\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}$) a kreační ($\hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}}$) operátory fotonu splňují Boseho komutační relace známé např. z kvantové mechaniky harmonického oscilátoru

$$[\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}, \hat{a}_{\alpha'\boldsymbol{k}'}] = [\hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}}, \hat{a}^+_{\alpha'\boldsymbol{k}'}] = 0$$

$$[\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}, \hat{a}^+_{\alpha'\boldsymbol{k}'}] = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'} . \qquad (2.56)$$

Interakční hamiltonián (2.53) tedy obsahuje 3 členy. Třetí, tzv. zeemanovský člen zodpovědný za zeemanovské štěpení hladin spinových systémů v magnetickém poli, je v teorii kvantových přechodů obvykle zanedbatelný a projevuje se pouze tam, kde první dva členy v (2.53) nedávají žádný vklad (např. přechody s nezachováním orientace spinu). Chápeme-li pole klasicky (úroveň kvantové mechaniky), je druhý člen v (2.53) kvadratický v polních veličinách ($\sim \hat{\boldsymbol{A}}^2$) a projeví se jen ve velmi silných polích. Je-li pole chápáno kvantově, dává tento člen již v nejnižším řádu teorie poruch dvoufotonové procesy (každý z operátorů $\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}$ a $\hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}}$ mění počet fotonů o jedničku), které jsou obvykle zanedbatelné ve srovnání s jednofotonovými procesy způsobovanými prvním členem v (2.53). V každém případě, z hlediska nabitých částic (elektronů), jsou všechny 3 členy v (2.53) jednočásticové (jednoelektronové), tj. např. v jednoelektronovém přiblížení se v každém aktu interakce s polem mění stav jen jednoho elektronu.

Pravděpodobnosti přechodů pod vlivem záření; spontánní a vynucená emise a Einsteinovy vztahy

Stavy elektronového systému a záření lze psát jako

$$|m; \mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots\rangle = |m> |\mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots\rangle \qquad (2.57)$$

kde $|m\rangle$ je stav elektronového systému (m je soubor kvantových čísel) a $\mu_{\alpha\boldsymbol{k}} = 0, 1, 2, \ldots$ udává počet fotonů v módu $\alpha\boldsymbol{k}$ (s polarizací α a vlnovým vektorem $\boldsymbol{k}$). Jak bylo řečeno výše, operátory kreace a anihilace fotonu mají chování zcela analogické chování operátorů $\hat{\boldsymbol{a}}$ a $\hat{\boldsymbol{a}}^+$ zvyšování a snižování kvantového čísla harmonického oscilátoru (např. [2]). Proto obdobně jako v harmonickém oscilátoru

$$\hat{a}^+_{\alpha\boldsymbol{k}}|\mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots, \mu_{\alpha\boldsymbol{k}}, \ldots\rangle = \\ = \sqrt{(\mu_{\alpha\boldsymbol{k}} + 1)}\,|\mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots, \mu_{\alpha\boldsymbol{k}} + 1, \ldots\rangle, \tag{2.58a}$$

$$\hat{a}_{\alpha\boldsymbol{k}}|\mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots, \mu_{\alpha\boldsymbol{k}}, \ldots\rangle = \\ = \sqrt{\mu_{\alpha\boldsymbol{k}}}\,|\mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots, \mu_{\alpha\boldsymbol{k}} - 1, \ldots\rangle. \tag{2.58b}$$

Je lehké ověřit, že z (2.58) vyplývají ihned komutační relace (2.56). S těmito znalostmi určíme nyní pravděpodobnosti přechodů (pro jednoduchost dvouhladinového, tj. $m = 1$ nebo 2) elektronového systému pod vlivem záření.

Je třeba zdůraznit, že na úrovni kvantové mechaniky, kdy je pole chápáno klasicky, nelze dostat spontánní emisi. Skutečně, není-li vnější pole, je podle (2.53) porucha rovna nule, tj. není důvod pro uskutečnění spontánního přechodu 2 → 1 (stav 1 budeme chápat jako základní). Proto je třeba postupovat ryze kvantově nejen pokud jde o elektronový systém, ale pokud jde i o pole záření. Podle Zlatého pravidla kvantové teorie je pravděpodobnost přechodu

$$|m; \mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \mu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots\rangle \to |n; \nu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \nu_{\alpha_2\boldsymbol{k}_2}, \ldots\rangle \tag{2.59}$$

za 1 s rovna v nejnižším řádu teorie poruch

$$\mathscr{P} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n; \nu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \ldots|\,\hat{H}_1\,|m; \mu_{\alpha_1\boldsymbol{k}_1}, \ldots\rangle|^2 \cdot \\ \cdot\,\delta(E_m + \sum_{\alpha\boldsymbol{k}}\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\mu_{\alpha\boldsymbol{k}} - E_n - \sum_{\alpha\boldsymbol{k}}\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\nu_{\alpha\boldsymbol{k}}). \tag{2.60}$$

Zde jsme v zákonu zachování energie použili fakt, že jednomu fotonu přísluší energie $\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}$. Operátor $\hat{H}_1$ je první (dominantní) člen v (2.53). Díky ortogonalitě stavů pole záření a užitím (2.53), (2.55) a (2.58) se snadno získá, že $\mathscr{P} = 0$ pokud není $\nu_{\alpha_i\boldsymbol{k}_i} = \mu_{\alpha_i\boldsymbol{k}_i}$ pro všechny módy s výjimkou jednoho $(\alpha\boldsymbol{k})$, pro nějž $\nu_{\alpha\boldsymbol{k}} = \mu_{\alpha\boldsymbol{k}} \pm 1$. Pak je užitím (2.58)

$$\mathscr{P} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|\sum_j\left(-\frac{e}{m}\right)\hat{\boldsymbol{p}}_j\,\varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k})\left(\frac{\mu_0\hbar c^2}{2V\omega_{\boldsymbol{k}}}\right)^{1/2} \cdot \\ \cdot\,e^{\pm i\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{r}}_j}\left(\mu_{\alpha\boldsymbol{k}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right)^{1/2} \cdot \\ \cdot\,|m\rangle|^2\delta(E_m - E_n + \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}), \tag{2.61}$$

kde horní znaménko odpovídá absorpci fotonu v módu $\alpha\boldsymbol{k}$ při přechodu $m \to n$ a spodní emisi. Vztah (2.61) je ještě třeba vysčítat přes α a $\boldsymbol{k}$, pokud nás zajímá pouze pravděpodobnost $\mathscr{P}_{mn}$ přechodu $m \to n$ bez ohledu na to, v kterém fotonovém módu byl emitován či absorbován foton. Tedy po vystředování přes počáteční stav pole záření (fotonů)

$$\mathscr{P}_{21} = \langle\sum_{\alpha,\boldsymbol{k}}\mathscr{P}\rangle|_{m=2,\,n=1} = \sum_\alpha\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\pi e^2}{m^2\varepsilon_0\omega_{\boldsymbol{k}}}[\langle\mu_{\alpha\boldsymbol{k}}\rangle + 1] \cdot \\ \cdot\,\delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\boldsymbol{k}})\,|\,\langle 1|\sum_j\hat{\boldsymbol{p}}_j\,\varepsilon_\alpha(\boldsymbol{k})\,e^{-i\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{r}}_j}\,|2\rangle|^2. \tag{2.62}$$

(Ze zákona zachování energie plyne, že přechod 2 → 1 s absorpcí fotonu není možný, tj. uvažujeme jen spodní znaménko v (2.61).) Předpokládejme pole záření ve statistické rovnováze, tj.

$$\bar{\mu}_{|\boldsymbol{k}|} = \langle\mu_{\alpha\boldsymbol{k}}\rangle$$

nezávisí na α a je funkcí jen $|\boldsymbol{k}| = \omega_{\boldsymbol{k}}/c$. Zavedeme spektrální hustotu energie záření (tj. množství energie záření v jednotce objemu připadající na jednotkový interval frekvencí kolem frekvence ν)

$$\varrho_\nu = \sum_\alpha\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\hbar\omega_{\boldsymbol{k}}\bar{\mu}_{|\boldsymbol{k}|}\delta\left(\nu - \frac{\omega_{\boldsymbol{k}}}{2\pi}\right) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\bar{\mu}_{|\boldsymbol{k}|=2\pi\nu/c}. \tag{2.63}$$

Pak (2.62) a (2.63) dávají

$$\mathscr{P}_{21} = B_{21}\varrho_\nu + A_{21},$$

$$A_{21} = \sum_\alpha\int\frac{d^3\boldsymbol{k}}{(2\pi)^3}\frac{\pi e^2}{m^2\varepsilon_0\omega_{\boldsymbol{k}}}|\langle 1|\sum_j\hat{\boldsymbol{p}}_j\,\varepsilon_a(\boldsymbol{k})e^{-i\boldsymbol{k}\hat{\boldsymbol{r}}_j}\,|2\rangle|^2 \cdot \\ \cdot\,\delta(E_2 - E_1 - \hbar\omega_{\boldsymbol{k}}) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}B_{21} \tag{2.64b}$$

$(\nu = (E_2 - E_1)/h)$ je frekvence fotonu vyzařovaného či pohlcovaného při přechodu 2 → 1).

Podobně při přechodu $1 \to 2$ jsou možné pouze procesy s absorpcí fotonu. Pro výslednou pravděpodobnost (po vysčítání přes módy, jejichž stav se pohlcením fotonu může změnit, a po vystředování přes počáteční stav pole záření) pak za předpokladu statistické rovnováhy pole záření plyne

$$\mathscr{P}_{12} = B_{12}\varrho_\nu\,, \tag{2.65a}$$

kde

$$B_{12} = B_{21}\,. \tag{2.65b}$$

Koeficienty B_{12}, B_{21} a A_{21}definované vztahy (2.64a) a (2.65a) jsou po řadě tzv. Einsteinovy koeficienty absorpce, vynucené a spontánní emise. Vztahy (2.64b) a (2.65b) udávají jejich velikost i vzájemný vztah. Z podmínky detailní rovnováhy vyjadřující rovnost počtu přechodů $1 \to 2$ a $2 \to 1$ za 1 s

$$\mathscr{P}_{21}\,\mathrm{e}^{-(1/k_\mathrm{B}T)E_2} = \mathscr{P}_{12}\,\mathrm{e}^{(-1/k_\mathrm{B}T)E_1} \tag{2.66}$$

pak ihned užitím (2.64) a (2.65) dostáváme Planckův zákon

$$\varrho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\,\frac{1}{\exp\{h\nu/k_\mathrm{B}T\} - 1} \tag{2.67}$$

(Einsteinovo odvození Planckova zákona).

Výběrová pravidla pro absorpci na atomech a molekulách; vibrační struktura