

Poglavje 8

Sevanje atoma

Doslej smo obravnavali lastna stanja energije atoma kot strogo stacionarna. To pomeni, da atom, ki je v nekem trenutku v kateremkoli stanju, v tem stanju vztraja za vse čase. V naravi seveda ni tako, na atom lahko delujejo različne zunanje motnje, zaradi katerih atom lahko prejema ali oddaja energijo in s tem prehaja med stanji. Taka motnja so lahko na primer trki z drugimi atomi v plinu z dovolj visoko temperaturo ali elektroni v razredčenem plinu, po katerem poganjamo električni tok.

Atom iz vzbujenega stanja preide v nižje stanje tudi brez zunanje motnje. Pri prehodu odda foton z energijo, ki je enaka razliki energij med zgornjim $\psi_2 \equiv |2\rangle$ in spodnjim stanjem $\psi_1 \equiv |1\rangle$:

$$h\nu = W_2 - W_1$$

Poglejmo najprej, kako bi sevanje atoma opisali klasično. Elektron naj kroži okoli jedra s kotno hitrostjo ω . Tako gibanje je pospešeno, zato elektron seva elektromagnetno valovanje. Sistem jedra in elektrona tvori električni dipolni moment \mathbf{p} , ki se periodično spreminja s frekvenco ω . Izsevana jakost električnega polja je sorazmerna s pospeškom elektrona, to je z drugim odvodom dipolnega momenta

$$E_{sev} \propto \ddot{\mathbf{p}} = -\omega^2 \mathbf{p}$$

Izsevana gostota svetlobnega toka je tako sorazmerna z $\omega^4 \mathbf{p}^2$. Podroben

račun da za moč, ki jo seva dipol, rezultat

$$P = \frac{\omega^4 p^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \quad (8.1)$$

Elementarna izpeljava te formule je v J. Strnad, Fizika II, str. 457.

Klasični rezultat nam pove, da je za sevanje odločilen spremenljiv električni dipolni moment. V kvantni sliki je to operator

$$\hat{\mathbf{p}} = -e\hat{\mathbf{r}}$$

Pričakujemo, da atom lahko seva, če je v danem stanju pričakovana vrednost dipolnega momenta različna od nič in se s časom spreminja. Vemo pa, da so vsa popvrečja operatorjev v stacionarnih stanjih, to je v lastnih stanjih energije, od časa neodvisna, zato se zdi, da v lastnih stanjih energije atom ne more sevati.

Drugače je, če je atom v stanju Ψ , ki je superpozicija zgornjega in spodnjega stanja ψ_2 in ψ_1 . Tako stanje ni več stacionarno:

$$\Psi(t) = c_1\psi_1 e^{-i\omega_1 t} + c_2\psi_2 e^{-i\omega_2 t}$$

kjer je $\omega_i = W_i/\hbar$. Pričakovana vrednost dipolnega momenta v tem stanju je

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \langle \Psi | e\hat{\mathbf{r}} | \Psi \rangle = |c_1|^2 \langle 1 | e\hat{\mathbf{r}} | 1 \rangle + |c_2|^2 \langle 2 | e\hat{\mathbf{r}} | 2 \rangle + \\ &+ c_1 c_2^* \langle 2 | e\hat{\mathbf{r}} | 1 \rangle e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} + c_1^* c_2 \langle 1 | e\hat{\mathbf{r}} | 2 \rangle e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} \end{aligned}$$

Prva dva člena na desni sta neodvisna od časa in sta v atomih enaka 0, kot se bomo zlahka prepričali v nadaljevanju. Druga dva člena pa predstavljata periodično spremenljiv dipolni moment, če je le izraz

$$\mathbf{p}_{12} = \langle 1 | e\hat{\mathbf{r}} | 2 \rangle = e \int \psi_1^* \mathbf{r} \psi_2 dV$$

\mathbf{p}_{12} se imenuje *matrični element* dipolnega momenta med stanjema $|1\rangle$ in $|2\rangle$. Frekvenca spreminjanja je $\omega_{12} = (W_2 - W_1)/\hbar$.

V mešanem stanju torej atom seva. Zato izgublja energijo in se v mešanem stanju zmanjšuje delež gornjega stanja, ki ga določa koeficient c_2 , in narašča delež spodnjega stanja. Če je atom natanko

v stacionarnem stanju, je $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$ in ne seva, če pa se primeša le malo spodnjega stanja, lahko seva. Položaj je podoben, kot nestabilno ravnotežje v mehaniki: na palico, ki stoji natnako navpično, ne deluje navor teže in palica miruje, že najmanjša motnja pa povzroči, da palica prične padati. V primeru atoma v vzbujenem stanju predstavljajo motnje fluktuacije elektromagnetnega polja v osnovnem stanju. Pri obravnavi sevanja črnega telesa smo že omenili, da lahko elektromagnetno polje obravnavamo kot veliko število stojećih valov. Vsak stoječi val se vede kot harmonski oscilator, ki ima tudi v osnovnem stanju od nič različno energijo in je zato tudi $\langle E^2 \rangle \neq 0$. Prostor je torej vedno poln teh *vakumskih fluktuacij* elektromagnetnega polja in zato vsak sistem, ki je sklopljen z elektromagnetnim poljem, to je, ki vsebuje električne naboje, iz vzbujenega stanja prej ali slej preide v osnovno.

Vrednosti $|c_1|^2$ in $|c_2|^2$ predstavljata verjetnosti, da atom najdemo v spodnjem ali zgornjem stanju. Poskusimo oceniti, kako se ti verjetnosti spreminjata s časom. V mešanem stanju Ψ je pričakovana vrednost energije atoma

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= |c_2|^2 W_2 + |c_1|^2 W_1 = |c_2|^2 (W_2 - W_1) + W_1 = \\ &= |c_2|^2 \hbar\omega_{12} + W_1 \end{aligned}$$

Upoštevali smo, da je $|c_2|^2 + |c_1|^2 = 1$. Zaradi sevanja se povprečna energija zmanjšuje in je njen odvod po času nasprotno enak izsevani moči:

$$\frac{d\langle W \rangle}{dt} = -P$$

V izrazu 8.1 nastopa kvadrat amplitude dipolnega momenta p^2 . Tega nadomestimo z $4|c_1|^2|c_2|^2 p_{12}^2$ in dobimo enačbo

$$\hbar\omega_{12} \frac{d|c_2|^2}{dt} = -\frac{\omega_{12}^4 p_{12}^2}{3\pi\epsilon_0 c^3} |c_1|^2 |c_2|^2$$

Po nekem času je $|c_1|^2$ blizu 1 in imamo približno

$$\frac{d|c_2|^2}{dt} = -\frac{\omega_{12}^3 p_{12}^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |c_2|^2$$

Rešitev je

$$|c_2|^2 = e^{-t/\tau}$$

kjer je

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_{12}^3 p_{12}^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3}$$

Uporabili smo grobe približke, vendar je rezultat kar pravi. Verjetnost, da je atom v vzbujenem stanju, torej pojema eksponentno.

Za vodikov atom je p_{12} med stanjema $n = 2$ in $n = 1$ reda velikosti $er_B = 8 \cdot 10^{-29}$ Asm. Frekvenca prehoda je $\omega_{12} = 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Razpadni čas je tedaj $\tau = 10^{-9}$ s. Ta prehod je v ultravijoličnem področju. V vidnem delu spektra so razpadni časi zaradi faktorja ω^3 okoli 10^{-8} s ali več, odvisno še od velikosti matričnega elementa p_{12} .

8.1 Izbirna pravila

Dipolno sevanje atoma pri prehodu iz stanja $|2\rangle$ v stanje $|1\rangle$ je mogoče, če je dipolni matrični element med stanjema $\mathbf{p}_{12} \neq 0$. Pogojem, pri katerih je to res, pravimo izbirna pravila.

Matrični moment med dvema stanjema je podan z izrazom

$$\mathbf{p}_{12} = \langle 2 | e \hat{\mathbf{r}} | 1 \rangle = e \int \psi_2^* \mathbf{r} \psi_1 dV$$

Da bomo videli, kdaj je ta integral enak nič, si najprej pogledamo, kako se atomske valovne funkcije obnašajo, če gre \mathbf{r} v $-\mathbf{r}$. Tej transformaciji pravimo *inverzija*. Pri tem je lahko $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ ali $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$. V prvem primeru pravimo, da ima valovna funkcija *sodo parnost*, v drugem pa *liho parnost*. (Da morajo imeti atomske valovne funkcije določeno parnost, je posledica simetrije atoma, to je, Hamiltonov operator je neobčutljiv na transformacijo \mathbf{r} v $-\mathbf{r}$.)

Razdelimo prostor na dve polovici, recimo na del z $x > 0$ in del z $x < 0$. Vsaki točki s položajem \mathbf{r} v prvem delu ustreza natanko ena točka s položajem $-\mathbf{r}$ v drugem. Če imata obe valovni funkciji isto parnost, ima produkt $\psi_2^* \psi_1$ pri \mathbf{r} in $-\mathbf{r}$ isti predznak, \mathbf{r} pa nasprotnega, in integrand za \mathbf{p}_{12} je ravno toliko pozitiven kot negativen in je zato $\mathbf{p}_{12} = 0$. Odtod sledi, da morata imeti valovni funkciji različno parnost, da bo $\mathbf{p}_{12} \neq 0$.

Atomske valovne funkcije imajo obliko

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

Radialni del je le funkcija razdalje od jedra in je neobčutljiv na inverzijo. Pri inverziji gre θ v $\pi - \theta$ in ϕ v $\phi + \pi$, zato gre $\cos \theta$ v $-\cos \theta$. Krogelne funkcije vsebujejo polinom stopnje $l - m_l$ v $\cos \theta$ in faktor $e^{im_l\phi}$, ki je sod za sode m_l in lih za lihe m_l . Krogelne funkcije imajo tako sodo parnost za sode l in liho za lihe l . Podrobnejša analiza pokaže, da se mora l spremeniti za ± 1 , da je lahko dipolni matrični element različen od nič.

Da ugotovimo, kakšno je izbirno pravilo za m_l , zapišimo \mathbf{r} v polarnih koordinatah

$$\begin{aligned} x &= r \left(\frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2} \right) \sin \theta \\ y &= r \left(\frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} \right) \sin \theta \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

V izrazu za matrični element nastopajo za komponenti x in y integrali po ϕ oblike

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'_l\phi} e^{\pm i\phi} e^{im_l\phi} d\phi = \int_0^{2\pi} e^{i(m_l - m'_l \pm 1)\phi} d\phi$$

za komponento z pa

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_l - m'_l)\phi} d\phi$$

Ti integrali so različni od nič le, če je izraz v eksponentu nič. Da bosta komponenti x in y matričnega elementa \mathbf{p} različni od nič, se mora m_l spremeniti za ± 1 , za komponento z pa mora biti sprememba $\Delta m_l = 0$.

Operator dipolnega momenta deluje le na koordinate. Valovni funkciji za projekciji spina $+1/2$ in $-1/2$ sta med seboj ortogonalni, zato je $\mathbf{p}_{12} \neq 0$ le, če je $\Delta m_s = 0$.

Tako imamo izbirna pravila za stanja, ki so določena s kvantnimi števili n, l, m_l in m_s :

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m_l &= \pm 1, 0 \\ \Delta m_s &= 0 \end{aligned}$$

Za glavno kvantno število n ni nobenega pogoja, ker nastopa le v radialnem delu valovne funkcije.

Stanja atoma lahko določimo tudi s kvantnimi števili n, l, j in m_j . Velikost spinske vrtilne količine se ne spremeni, zato je sprememba skupne vrtilne količine lahko kvečjemu za 1 različna od spremembe l . Zato je

$$\begin{aligned}\Delta j &= \pm 1, 0 \\ \Delta m_j &= \pm 1, 0\end{aligned}$$

Za prehode med dvema stanjema, med katerima je $\mathbf{p}_{12} = 0$, pravimo, da so *prepovedani*. To ne pomeni, da so taki prehodi s sevanjem nemogoči, le sevanje ni dipolno, temveč je višjega reda in zato mnogo manj verjetno. Verjetnost za prehod s kvadrupolnim sevanjem, ki je naslednji red za dipolnim, so približno 10^4 krat manj verjetni od dipolnih. Pri prehodih višjega reda se lahko tudi zgodi, da se izsevata dva ali več fotonov, katerih skupna energija je seveda enaka energiji prehoda.

8.1.1 Spin fotona

Pri dipolnem prehodu je sprememba velikosti skupne vrtilne lahko ± 1 . Ker se vrtilna količina ohranja, to pomeni, da mora nekaj vrtilne količine odnesti izsevani foton. Izbirno pravilo za j pove, da mora biti velikost vrtilne količine fotona 1. Ker je to lastna vrtilna količina, pravimo, da ima foton spin $s_f = 1$. Pričakovali bi, da ima zato lahko tri projekcije $m_f = -1, 0, 1$. Vendar pri fotonu nastopi posebnost. Ker nima mirovne mase, ga ne moremo ustaviti in zato je smer projekcije določena s smerjo gibanja fotona. Na to smer ima lahko le projekciji $m_f = -1, 1$, kar je posledica posebne teorije relativnosti. Prvi ustreza levo krožno polariziran foton, drugi pa desno. Zaradi vrtilne količine fotonov deluje pri absorpciji snopa krožno polarizirane svetlobe na absorber navor, ki ga je mogoče izmeriti.

8.2 Širina atomskih črt

8.2.1 Naravna širina

Doslej smo privzeli, da je energija vzbujenih stanj atoma povsem ostro določena. Vendar zaradi prehoda s sevanjem preživi nemoten atom v vzbujenem stanju v povprečju le čas τ . Po principu nedoločenosti $\delta W \tau \geq \hbar$ je tedaj tudi energija vzbujenega stanja nedoločena na

$$\delta W \simeq \frac{\hbar}{\tau}$$

V kolikor preide atom iz vzbujenega stanja v osnovno, ki je stabilno in ima zato natančno določeno energijo, je $\delta W = \hbar\delta\omega$ tudi nedoločenost energije izsevanega fotona in predstavlja $\delta\omega$ spektralno širino izsevane svetlobe. Pri prehodih iz višjega v nižje vzbujeno stanje je spektralna širina izsevane črte vsota širin posameznih stanj. Nedoločenost energije začetnega in končnega stanja, ki je posledica sevalnega razpadnega časa, določa *naravno širino* spektralne črte.

V naravno razširjeni spektralni črti je porazdelitev gostote energijskega toka po frekvencah, to je spekter, Lorentzove oblike:

$$S(\omega) = \frac{A}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2}$$

Tu je γ širina črte na polovični višini, za katero velja $\gamma = \delta\omega = 1/\tau$. Pri času $\tau = 1,6 \cdot 10^{-9}$ s je torej $\gamma = 10^9$ s⁻¹ in je relativna širina črte $\delta\omega/\omega_0 = 4 \cdot 10^{-8}$. Vzeli smo valovno dolžino prve črte Lymanove serije $\lambda = 122$ nm, ki ima frekvenco $\omega_0 = 1,55 \cdot 10^{16}$ s⁻¹. V skali valovnih dolžin dobimo širino črte takole

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{2\pi c}{\omega_0} \\ \delta\lambda &= \frac{2\pi c}{\omega_0^2} \delta\omega = \lambda \frac{\delta\omega}{\omega_0} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ nm} \end{aligned}$$

* O Lorentzovi obliki se lahko prepričamo takole. Ne napravimo velike napake, če si predstavljamo, da amplituda električnega polja v

svetlobi, ki jo izseva atom, pada eksponentno z razpadnim časom τ . Delež amplitude pri frekvenci ω izračunamo s Fourierovim integralom:

$$a(\omega) = \frac{E_0}{\pi} \int_0^\infty e^{-i\omega_0 t - t/\tau} e^{i\omega t} dt = \frac{E_0}{\pi} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + 1/\tau}$$

Spekter je sorazmeren z absolutnim kvadratom $\alpha(\omega)$ in je torej Lorentzove oblike.*

8.2.2 Razširitev zaradi trkov

V plinu atomi ali molekule trkajo med seboj. Atom, ki je v vzbujenem stanju, ima na voljo le čas med trki, da nemoteno seva. Zato se poveča širina spektralne črte

$$\delta\omega = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{trk}}$$

Povprečni čas med trki τ_{trki} lahko ocenimo iz kinetične teorije plinov. Velja $\tau_{trki} = \bar{l}/\bar{v}$, kjer je \bar{l} povprečna prosta pot, $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi m_a}$ pa povprečna hitrost atoma v plinu. Povprečna prosta pot je tem manjša, čim večja je gostota atomov v plinu n in čim večji je čelni presek dveh atomov za trk $\pi(2r_a)^2$:

$$\bar{l} = \frac{1}{\pi(2r_a)^2 n} = \frac{k_B T}{\pi(2r_a)^2 p}$$

Uporabili smo še plinsko enačbo $p = nk_B T$. Tako je

$$\delta\omega_{trki} = \frac{1}{\tau_{trk}} = \frac{\bar{v}}{\bar{l}} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{m_a k_B T}} (2r_a)^2 p$$

Za vodik pri tlaku 1 bar je $\delta\omega = 1,4 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$, torej kakih 10 krat več, kot je naravna širina prve Lymanove črte v vodikovem spektru. Plini navadno sevajo pri znižanem tlaku, kjer lahko prevlada ena ali druga razširitev. Merjenje dovisnosti širine črt v plinu je tudi metoda za študij trkov med atomi in molekulami.

8.2.3 Dopplerjeva razširitev

Tretji mehanizem razširitve merjenih spektralnih črt v plinu je posledica Dopplerjevega pojava. Atomi se glede na laboratorijski sistem gibljejo

v smeri opazovanja, naj bo to os x , z neko hitrostjo v_x , zato je frekvenca sevanja za posamezen atom Dopplerjevo premaknjena za

$$\delta\omega = \frac{v_x}{c}\omega_0$$

Ker je $v \ll c$, lahko zanemarimo faktor $1/\sqrt{1 - (v/c)^2}$. V povprečju se ravno toliko atomov giblje v pozitivni kot v negativni smeri, zato je povprečni Dopplerjev premik nič. Porazdelitev atomov po komponenti hitrosti v_x je $f(v_x) = Ae^{-m_a v_x^2/2k_B T}$, zato je tudi porazdelitev gostote toka po frekvencah Gaussova in je primerna mera za širino črte koren iz povprečnega kvadrata odmika frekvence, ki je sorazmeren s $\sqrt{v_x^2} = \sqrt{k_B T/m_a}$. Tako je spektralna širina zaradi Dopplerjevega pojava

$$\delta\omega_D = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{k_B T}{m_a}}\omega_0$$

Za vodik pri sobni temperaturi je $\delta\omega_D = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ in $\delta\lambda = 2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, kar je precej več kot naravna širina ali razširitev zaradi trkov. Vendar obstojajo spektroskopske tehnike, s katerimi je mogoče opazovati obliko spektra znotraj Dopplerjeve širine.

8.3 Stimulirano sevanje in absorpcija

Doslej smo obravnavali le prehode iz stanja z višjo energijo v stanje z nižjo, do katerih pride v izoliranem atomu, to je brez zunanjih vplivov. Taki prehodi so *spontani* in govorimo tudi o *spontanem sevanju*, ki pri tem nastane. Možni pa so tudi drugačni prehodi s sevanjem.

Če je atom v nižjem stanju in na njega svetimo s svetlobo, katere frekvenca ustreza energijski razliki med nižjim in višjim stanjem atoma, lahko atom preide z *absorpcijo* fotona v višje stanje. Verjetnost za absorpcijo je sorazmerna z gostoto toka vpadne svetlobe in s kvadratom matričnega elementa dipolnega momenta za prehod. Absorpcija se izkorišča pri absorpcijski spektroskopiji, pri kateri na vzorec svetimo s svetlobo s širokim spektrom in merimo, katere frekvence se absorbirajo. Iz absorpcijskih spektrov lahko določimo, kateri atomi ali molekule so v vzorcu in tudi, koliko jih je.

Nasprotni pojav od absorpcije je *stimulirano* sevanje. Svetloba s frekvenco, ki ustreza energiji prehoda, lahko povzroči prehod iz višjega v nižje stanje. Verjetnost za tak *stimuliran prehod* je spet sorazmerna z gostoto vpadnega svetlobnega toka in s kvadratom matričnega elementa dipolnega momenta za prehod. Pri tem se seveda izseva še en foton. Pomembno je, da so frekvenca, faza in smer te dodatne stimulirano izsevane svetlobe natanko enake kot pri vpadni svetlobi. Pri stimuliranem sevanju se torej vpadna svetloba *ojači*. To je osnova za delovanje laserja, o katerem bomo govorili nekoliko kasneje.