

Rozdział 21

Oddziaływanie atomów z falą elektromagnetyczną

21.1 Prosta dyskusja zjawisk optycznych

21.1.1 Gęstość modów we wnętrzu

Rozważymy pole elektromagnetyczne we wnętrzu sześciennej o objętości $V = L^3$ (L to długość krawędzi wnętrza). Pole takie można przedstawić jako superpozycję fal płaskich o postaci

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t), \quad (21.1)$$

gdzie $\omega = |\vec{k}|c = kc$ jest związkiem dyspersyjnym wynikającym z równań Maxwella. Amplitudy $\vec{E}(\vec{k})$ są na ogół funkcjami wektora falowego \vec{k} , czego jednak nie będziemy tutaj analizować. Pole musi spełniać warunki brzegowe, które dla fal płaskich można przyjąć jako tzw. warunki periodyczne

$$\vec{E}(\vec{r} + \vec{e}_i L, t) = \vec{E}(\vec{r}, t). \quad (21.2)$$

Z relacji tych wynikają ograniczenia na dozwolone wektory falowe, które mogą być postaci

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z), \quad (21.3)$$

gdzie n_i , ($i = x, y, z$) są liczbami całkowitymi. Dozwolone wektory falowe tworzą więc w trójwymiarowej przestrzeni sieć punktów o współrzędnych będących całkowitymi wielokrotnościami $2\pi/L$. Obszar, zwany komórką elementarną, o objętości $v_e = (2\pi/L)^3$, wokół każdego z punktów sieci wektorów \vec{k} jest więc "niedostępny" dla wektorów falowych innych niż dany.

Pole we wnętrzu jest na ogół superpozycją fal płaskich. Dlatego też w wielu praktycznych zastosowaniach musimy sumować pewne wielkości fizyczne po wszystkich możliwych modach pola, a więc po wszystkich wektorach falowych i po dwóch możliwych polaryzacjach. Obliczać więc musimy sumy typu

$$\langle G \rangle = \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} G(\vec{k}, \lambda), \quad (21.4)$$

gdzie $G(\vec{k}, \lambda)$ jest pewną funkcją wektora falowego i polaryzacji (oznaczonych przez indeks $\lambda = 1, 2$). Suma taka przebiega po wszystkich węzłach sieci w przestrzeni \vec{k} . Zamiast sumowania, możemy obliczać całkę po objętości w przestrzeni \vec{k} , lecz wówczas musimy wynik podzielić przez objętość v_e – objętość komórki elementarnej. W ten sposób możemy np. obliczać liczbę modów

o określonej polaryzacji mających wektory falowe zawarte w kuli o promieniu $k = |\vec{k}|$. Całka po objętości kuli (w przestrzeni \vec{k}) podzielona przez v_e da wówczas poszukiwaną liczbę modów. Dodatkowe pomnożenie przez 2 sprawi, że obliczymy liczbę modów mających dowolną polaryzację i wektor falowy o długości mniejszej niż promień rozważanej kuli.

Stosując to rozumowanie do sumy (21.4) możemy napisać

$$\begin{aligned}\langle G \rangle &= \frac{1}{v_e} \sum_{\lambda} \int d^3k G(\vec{k}, \lambda) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \int d^3k G(\vec{k}, \lambda) \\ &= \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\lambda} \int_0^{\infty} k^2 dk \int d\Omega_{\vec{k}} G(k, \Omega_{\vec{k}}, \lambda).\end{aligned}\quad (21.5)$$

Relacja ta przy określonej warunkami zadania funkcji $G(\vec{k}, \lambda)$ pozwala efektywnie obliczać potrzebne wielkości fizyczne charakteryzujące pola będące superpozycjami fal płaskich.

W pewnych warunkach całka (21.5) ulega znaczącym uproszczeniom. Jeżeli funkcja $G(\vec{k}, \lambda)$ zależy jedynie od częstości $\omega = kc$ pola (a więc nie zależy od kąta bryłowego $\Omega_{\vec{k}}$), to w (21.5) możemy scałkować po kątach, otrzymując w ten sposób

$$\langle G \rangle = \frac{V}{2\pi^2} \sum_{\lambda} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^2}{c^3} G(\omega, \lambda), \quad (21.6)$$

gdzie zamieniliśmy, zgodnie ze związkiem dyspersyjnym, zmienną całkowania. Jeżeli dodatkowo funkcja G nie zależy od polaryzacji (a są dwie), to wyrażenie (21.6) upraszcza się dalej, dając

$$\langle G \rangle = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 G(\omega). \quad (21.7)$$

Łącząc relacje (21.4) i (21.7) dla szczególnego przypadku $G(\vec{k}, \lambda) = G(\omega)$, możemy napisać

$$\langle G \rangle = \sum_{\vec{k}, \lambda} G(\omega) \longrightarrow \int_0^{\infty} d\omega V g(\omega) G(\omega), \quad (21.8)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}. \quad (21.9)$$

Wielkość $g(\omega)$ nazwiemy gęstością modów we wnęce. Mówi nam ona, ile modów o częstościach z przedziału $(\omega, \omega + d\omega)$ przypada na jednostkę objętości wnęki. Wielkość $V g(\omega)$ informuje więc o liczbie modów przypadającej na jednostkowy przedział częstości. Można pokazać, że zarówno gęstość modów $g(\omega)$ jak i ich liczba $V g(\omega)$ nie zależą od kształtów wnęki.

Relacja (21.9), zawierająca gęstość modów pozwala więc łatwo zamienić sumę po wszystkich modach pola z pewnej funkcji częstości na całkę, co oczywiście znacznie upraszcza obliczenia.

21.1.2 Rozkład Plancka

Zasadniczy postulat Plancka polega na założeniu, że pole elektromagnetyczne ma naturę kwantową i fali o częstości ω odpowiadają kwanty (zwane fotonami) niosące energię o wartości

$$E = \hbar\omega. \quad (21.10)$$

Energia fali o określonej częstości jest całkowitą wielokrotnością energii pojedynczego fotonu. A więc mówimy, że fala to n fotonów o sumarycznej energii równej $n\hbar\omega$.

Rozważymy teraz tzw. promieniowanie termiczne, to jest pole elektromagnetyczne, które znajduje się w równowadze termodynamicznej z otoczeniem o ustalonej temperaturze T . Równowagę zapewnia oddziaływanie pola z otoczeniem (np. z atomami ciała tworzącego wnękę). Fotony pola ulegają absorpcji przez atomy wnęki, które jednocześnie emitują fotony, choć niekoniecznie o tej samej częstotliwości. W układzie takim ustala się pewien stan dynamicznej równowagi. Jest to tzw. zagadnienie promieniowania ciała doskonale czarnego.

Pole we wnęcie jest superpozycją fal o różnych częstotliwościach. Skupmy na razie uwagę na modzie o pewnej częstotliwości ω , a więc zawierającym fotony o energiach równych $\hbar\omega$. Fotony są stale pochłaniane i emitowane, dlatego nie możemy mówić o określonej liczbie fotonów o danej energii, a jedynie o prawdopodobieństwie znalezienia takiej, a nie innej ich liczby. Prawdopodobieństwo znalezienia n fotonów o energii $\hbar\omega$ każdy, zgodnie z zasadami fizyki statystycznej, dane jest za pomocą tzw. czynnika boltzmannowskiego

$$P_n(\omega) = \frac{\exp\left(-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}, \quad (21.11)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna. Suma w mianowniku zapewnia normowanie prawdopodobieństwa do jedności. Suma ta jest po prostu szeregiem geometrycznym, którego przesumowanie daje

$$P_n(\omega) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] \exp\left(-n \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (21.12)$$

Znając rozkład prawdopodobieństwa $P_n(\omega)$ możemy bez trudu obliczyć wartość oczekiwaną (średnią) liczby fotonów w modzie o częstotliwości ω

$$\langle n(\omega) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = (1 - e^{-x}) \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}, \quad (21.13)$$

gdzie, dla wygody, tymczasowo oznaczyliśmy $x = \hbar\omega/k_B T$. Dalsze kroki obliczeń prowadzą do następującego rezultatu

$$\begin{aligned} \langle n(\omega) \rangle &= (1 - e^{-x}) \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = (1 - e^{-x}) \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right) \frac{1}{1 - e^{-x}} \\ &= \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \end{aligned} \quad (21.14)$$

co przedstawia dobrze znany w fizyce statystycznej rozkład Bose-Einsteina.

Możemy teraz łatwo obliczyć jaka jest gęstość energii $w_T(\omega)$ pola elektromagnetycznego (będącego w równowadze termodynamicznej z otoczeniem o temperaturze T) przypadająca na przedział częstotliwości $(\omega, d\omega)$. Dla modu o częstotliwości ω gęstość energii jest po prostu iloczynem oczekiwanej liczby fotonów $\langle n(\omega) \rangle$ i energii pojedynczego fotonu $\hbar\omega$. Iloczyn ten trzeba jeszcze pomnożyć przez gęstość modów $g(\omega)$ (ich liczbę na przedział częstotliwości, por. relacja (21.9)). Wobec tego poszukiwana gęstość energii to

$$w_T(\omega) = \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega g(\omega). \quad (21.15)$$

Podstawiając $\langle n(\omega) \rangle$ w/g (21.14) i $g(\omega)$, otrzymujemy

$$w_T(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}, \quad (21.16)$$

co stanowi słynny rozkład Plancka. Całkowita gęstość energii pola we wnętrzu wynosi więc

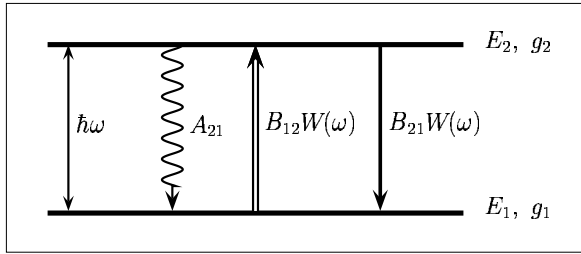
$$W = \int_0^\infty d\omega w_T(\omega) = \int_0^\infty \frac{d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar \omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (21.17)$$

Zamieniając zmienną całkowania i korzystając z tablic całek otrzymujemy prawo Boltzmanna–Stefana

$$W = \frac{k_B^4 T^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4. \quad (21.18)$$

Widzimy więc, że założenie o istnieniu fotonów – kwantów pola elektromagnetycznego jest kluczowe dla poprawnego opisu elementarnych zjawisk związanych z polem elektromagnetycznym i z jego oddziaływaniem z otoczeniem.

21.1.3 Współczynniki A i B Einsteina



Rys. 21.1: Procesy zachodzące w atomie.

Liczba fotonów we wnętrzu zmienia się ze względu na oddziaływanie pola promieniowania z atomami ścianek. Fenomenologiczną teorię takich procesów przedstawił Einstein. Teoria ta pozwala jakościowo zrozumieć pewne podstawowe cechy omawianych zjawisk, choć w zasadzie nie wykorzystuje mechaniki kwantowej. Jej postulaty można jednak ściśle uzasadnić jedynie na gruncie teorii kwantowej. W dalszych rozważaniach skoncentrujemy uwagę na modach pola elektromagnetycznego o czę-

ści ω . Założymy, że atomy oddziałujące z tymi modami, mają dwa poziomy energetyczne odpowiadające energiom E_1 i E_2 takim, że $E_2 - E_1 = \hbar \omega$, (patrz rys. 21.1). Liczby g_1 i g_2 oznaczają stopnie degeneracji odpowiednich poziomów. Przyjmiemy ponadto, że rozważane częstotliwości ω leżą w takim zakresie, iż z jednej strony można pominąć termiczne wzbudzenia atomów (a więc że $\hbar \omega \gg k_B T$), zaś z drugiej strony możemy wykluczyć procesy typu relatywistycznego (np. kreacja par cząstka-antycząstka). Drugi warunek oznacza, że $\hbar \omega \ll m_e c^2$. Oba omówione warunki zapisane liczbowo wskazują, że rozważamy częstotliwości w zakresie

$$10^{13} \text{ Hz} < \omega < 10^{18} \text{ Hz} \quad (21.19)$$

Światło widzialne zajmuje wąskie pasmo częstotliwości w okolicach $5 \cdot 10^{14}$ Hz, więc zakres częstotliwości (21.19) jest szeroki. Wiele z niżej uzyskanych wniosków można stosować do pól o częstotliwościach spoza omawianego przedziału. Odpowiednia analiza fizyczna wymaga jednak wtedy bardziej wyrafinowanego podejścia.

Wracamy do dyskusji promieniowania o częstotliwości ω oddziałującego z atomami wnętrza. Schemat na rysunku 21.1 przedstawia trzy typy procesów.

- Atom znajdujący się w stanie górnym (tj. wzbudzonym) $|2\rangle$ po upływie pewnego czasu spontanicznie (samoistnie) przechodzi do stanu dolnego (podstawowego) $|1\rangle$ emitując przy tym foton o częstotliwości spełniającej zasadę zachowania energii

$$\hbar \omega = E_2 - E_1. \quad (21.20)$$

Efekt ten jest niezależny od tego, czy pole jest obecne czy też nie. Prawdopodobieństwo zajścia emisji spontanicznej w ciągu jednostki czasu oznaczmy przez A_{21} .

- Rozważmy teraz atom w stanie podstawowym. Przy braku pola wzbudzenie atomu nie jest możliwe, bowiem łamałoby to zasadę zachowania energii. W obecności pola proces taki może zajść: foton o energii (21.20) może zostać zaabsorbowany. Przyjmijmy, że prawdopodobieństwo procesu absorpcji (na jednostkę czasu) jest proporcjonalne do $W(\omega)$, tj. do gęstości energii pola. Oznaczmy je przez $B_{12}W(\omega)$, gdzie B_{12} jest tzw. współczynnikiem Einsteina.
- Oba powyższe zjawiska są intuicyjnie oczywiste. Nie jest jednak oczywiste, że obecność pola "przyspiesza" przejścia $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, czyli proces emisji. Einstein zapostulował, że zjawisko takie, zwane emisją wymuszoną zachodzi z prawdopodobieństwem $B_{21}W(\omega)$ na jednostkę czasu. Warto może wspomnieć, że emisja wymuszona jest odpowiedzialna za akcję laserową, tym samym ma fundamentalne znaczenie praktyczne, a nie tylko teoretyczne.

Trzy współczynniki Einsteina: A_{21} , B_{12} i B_{21} są tutaj określone w sposób niezależny od gęstości energii pola elektromagnetycznego. Zależą one natomiast od struktury atomów oddziałujących z polem. Ich obliczenia (na gruncie mechaniki kwantowej) przedstawimy w dalszych częściach tego rozdziału. Pokażemy też, że prawdopodobieństwa przejść (na jednostkę czasu) są proporcjonalne do gęstości energii pod warunkiem, że $W(\omega)$ jest w otoczeniu rezonansu atomowego $\hbar\omega = E_2 - E_1$ wolnozmienną funkcją częstości ω .

Trzy omówione procesy sprawiają, że liczby atomów w stanie wzbudzonym i podstawowym mogą się zmieniać. Niech N oznacza całkowitą liczbę atomów wnęki, N_1 liczbę atomów w stanie podstawowym, a N_2 w stanie wzbudzonym. Oczywiście zachodzi warunek: $N_1 + N_2 = N$, więc zmiany liczb atomów muszą spełniać relację

$$\frac{dN_1}{dt} = - \frac{dN_2}{dt}. \quad (21.21)$$

Rozważmy zmiany liczby N_1 . Może ona rosnąć ze względu na procesy emisji $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, zaś maleje ze względu na absorpcję. Wobec tego piszemy następujące równanie wynikające z prostego bilansu przejść

$$\frac{dN_1}{dt} = - N_1 B_{12} W(\omega) + N_2 [A_{21} + B_{21} W(\omega)]. \quad (21.22)$$

Ilość procesów absorpcji jest tym większa, im więcej jest atomów w stanie podstawowym. Stąd pierwszy składnik w (21.22) jest proporcjonalny do N_1 . Analogicznie, procesy emisji są tym częstsze im więcej jest atomów w stanie wzbudzonym, dlatego też drugi człon jest proporcjonalny do N_2 . Współczynniki proporcjonalności w obu składnikach wynikają z przyjętych prawdopodobieństw odpowiednich przejść.

Równania kinetyczne (21.21) i (21.22) można całkować przy różnych warunkach początkowych. Nie będziemy tutaj tego robić, lecz skupimy się na dyskusji wspomnianego już stanu równowagi termodynamicznej. Poszczególne atomy absorbują i emitują fotony (a więc zmieniają swój stan $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$), jednak ogólne liczby atomów w obu stanach: N_1 i N_2 nie ulegają zmianom. Na tym właśnie polega równowaga termodynamiczna. Wobec tego, w równowadze

$$\frac{dN_1}{dt} = - \frac{dN_2}{dt} = 0, \quad (21.23)$$

i równanie (21.22) redukuje się do

$$N_2 [A_{21} + B_{21} w_T(\omega)] = N_1 B_{12} w_T(\omega), \quad (21.24)$$

gdzie podstawiliśmy $W(\omega) = w_T(\omega)$ – gęstość energii pola odpowiadającą równowadze termodynamicznej w temperaturze T . W tej sytuacji stosunek N_1/N_2 (zgodnie z zasadami fizyki statystycznej) powinien być określony przez stosunek odpowiednich czynników boltzmannowskich,

tj.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right), \quad (21.25)$$

bowiem obowiązuje relacja (21.20). Wykorzystując dalej (21.25) we wzorze (21.24) dostajemy

$$w_T(\omega) = \frac{A_{21}}{\frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) B_{12} - B_{21}} = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (21.26)$$

Otrzymaliśmy więc wyrażenie dla gęstości energii pola promieniowania znajdującego się w równowadze termodynamicznej z otoczeniem (z atomami wneki). Wynik ten można porównać z $w_T(\omega)$ danym w (21.16). Oba wyrażenia pokrywają się, pod warunkiem, że zachodzą relacje

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}, \quad \text{oraz} \quad \frac{g_1 B_{12}}{g_2 B_{21}} = 1. \quad (21.27)$$

Trzy współczynniki Einsteina są więc wzajemnie powiązane. Znajomość jednego z nich pozwala obliczyć dwa pozostałe. Podkreślmy także, że kluczową rolę, przy zestawieniu formuł (21.16) i (21.26) odgrywa współczynnik B_{21} – emisji wymuszonej. Gdybyśmy nie uwzględnili emisji wymuszonej to uzyskanie zgodności wzoru Plancka (21.16) ze wzorem Einsteina (21.26) nie byłoby w ogóle możliwe.

Stosując w relacji (21.26) drugi z warunków (21.27) otrzymujemy

$$B_{21} w_T(\omega) = \frac{A_{21}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = A_{21} \langle n(\omega) \rangle, \quad (21.28)$$

gdzie w drugiej równości posłużyliśmy się wzorem (21.14), określającym średnią liczbę fotonów o częstotliwości ω . Suma dwóch prawdopodobieństw emisji wynosi więc

$$B_{21} w_T(\omega) + A_{21} = A_{21} [\langle n(\omega) \rangle + 1]. \quad (21.29)$$

Relacja ta jest godna uwagi, bowiem jak można pokazać, wiąże się ona ze znacznie bardziej ścisłymi rozważaniami na gruncie elektrodynamiki kwantowej. Związki (21.28) i (21.29) mają więc znaczenie głębsze niż mogłoby się wydawać.

Na zakończenie niniejszych rozważań oszacujemy stosunek prawdopodobieństw (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej do wymuszonej. Na mocy (21.28) mamy

$$\frac{A_{21}}{B_{21} w_T(\omega)} = \frac{1}{\langle n(\omega) \rangle} = \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1. \quad (21.30)$$

Założmy, że $T = 300$ K (temperatura pokojowa). Wykładnik $\hbar\omega/k_B T$ jest bliski jedności dla częstotliwości równej około $6 \cdot 10^{12}$ Hz, co odpowiada fali o długości około $50 \mu\text{m}$ (a więc dość dalekiej podczerwieni). Na tej podstawie, ze wzoru (21.30) wnioskujemy, że

- w zakresie radiowym i mikrofalowym (gdy $\lambda \gg 50 \mu\text{m}$, zaś $\omega \ll 10^{12}$ Hz) mamy $\hbar\omega \ll k_B T$, zatem

$$A_{21} \ll B_{21} w_T(\omega), \quad (21.31)$$

czyli dominują procesy wymuszone.

- W zakresie bliskiej podczerwieni, w pasmie widzialnym i w ultrafiolecie mamy $\lambda \ll 50 \mu\text{m}$, zaś $\omega \gg 10^{12} \text{ Hz}$). Wówczas $\hbar\omega \gg k_B T$. Na mocy relacji (21.30) mamy

$$A_{21} \gg B_{21} w_T(\omega), \quad (21.32)$$

co oznacza, że dominują wtedy procesy spontaniczne.

Podkreślić należy, że uzyskane wyżej wnioski dotyczą równowagi termodynamicznej pomiędzy polem promieniowania a atomami tworzącymi otoczenie. Jeżeli atomy oddziałują z zewnętrznymi polami elektromagnetycznymi, sytuacja może ulec zmianie. Przy analizie innych sytuacji fizycznych należy więc zachować sporą dozę ostrożności.

21.2 Oddziaływanie atomu z falą elektromagnetyczną

21.2.1 Hamiltonian oddziaływania

Wprowadzenie

Rozważać będziemy układ fizyczny złożony z dwóch podukładów: atomu i pola elektromagnetycznego. Hamiltonian układu jako całości powinien więc zawierać trzy składniki

$$H = H_A + H_F + H_{AF}, \quad (21.33)$$

gdzie H_A jest hamiltonianem atomu, H_F pola, a H_{AF} opisuje ich oddziaływanie. Kwantowo-mechaniczna teoria atomu jest nam już znana i nie sprawia trudności. Pole elektromagnetyczne jest także w gruncie rzeczy obiektem kwantowo-mechanicznym, a więc powinno być również w odpowiedni sposób skwantowane. Jednakże kwantowanie pola elektromagnetycznego jest zagadnieniem należącym raczej do elektrodynamiki kwantowej i tym samym wybiegającym poza ramy niniejszego wykładu.

Dlatego też posłużymy się tutaj tzw. przybliżeniem półklasycznym, polegającym na tym, że atom potraktujemy jako obiekt rzeczywiście kwantowy, zaś pole opiszymy w sposób klasyczny. Potencjały pola, pola elektryczne \vec{E} , magnetyczne \vec{B} i inne wielkości fizyczne je charakteryzujące wyrazimy za pomocą klasycznych funkcji położenia i czasu. W tym kontekście hamiltonian pola H_F jest po prostu pewną stałą – energią pola, którą możemy wyłączyć z hamiltonianu (odpowiednio przesuwając skalę energetyczną). Wobec tego człon H_F w (21.33) odpada i mamy

$$H = H_A + H_{AF}, \quad (21.34)$$

gdzie teraz musimy zdefiniować oba składniki.

Układ atomowy

Celem naszym jest przedstawienie najważniejszych aspektów oddziaływania atomu z falą elektromagnetyczną. Dlatego też omówimy jeden z najprostszych modeli. Założymy, że atom spoczywa. Nie będziemy więc badać sprzężenia translacyjnych stopni swobody atomu z polem promieniowania. nie uwzględnimy więc np. efektu Dopplera, ani też ciekawych zjawisk związanych z chłodzeniem atomów.

Przedmiotem naszego zainteresowania będzie atom jednoelektronowy (wodoropodobny), którego hamiltonian przyjmujemy w standardowej postaci, tj.:

$$H_A = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r), \quad (21.35)$$

gdzie m jest masą zredukowaną elektronu. Energie własne $E_\alpha^{(0)}$ oraz stany własne $\varphi_\alpha(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha \rangle$ hamiltonianu (21.35) uznajemy za znane. W przypadku atomu wodoropodobnego indeks α jest "multiindeksem", to znaczy: $|\alpha\rangle = |n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$, zaś energie $E_\alpha^{(0)}$ są w odpowiednim stopniu zdegenerowane. Zwróćmy uwagę, że choć hamiltonian H_A nie zależy jawnie od spinu, to jednak spin elektronu jest uwzględniony przez odpowiedni dobór funkcji $\varphi_\alpha(\vec{r})$.

Oddziaływanie z falą elektromagnetyczną

Oddziaływanie atomu z padającą z zewnątrz falą elektromagnetyczną sprowadza się więc (w układzie środka masy, w którym jądro praktycznie spoczywa) do oddziaływania elektronu z polem promieniowania. W rozdziale 16 skonstruowaliśmy hamiltonian cząstki naładowanej, a taką jest elektron, oddziałującej z zewnętrznym polem elektromagnetycznym

$$H = \frac{1}{2m}(\vec{p} - q\vec{A})^2 + V(r) + q\phi, \quad (21.36)$$

gdzie $\vec{A} = \vec{A}(\vec{r}, t)$ i $\phi = \phi(\vec{r}, t)$ są odpowiednio dobranymi potencjałami wektorowym i skalar-nym pola padającego. Wybierając potencjały w cechowaniu Coulomba, przyjmujemy $\phi = 0$ (nie ma ładunków swobodnych wytwarzających pola coulombowskie). W cechowaniu tym potencjał wektorowy jest tak dobrany, że $\text{div } \vec{A} = 0$. W świetle dyskusji przeprowadzonej w rozdziale 16, przy wybranym cechowaniu, hamiltonian (21.36) przybiera postać

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{q^2}{2m} \vec{A}^2. \quad (21.37)$$

Ostatni człon – diamagnetyczny, prowadzi do małych efektów, więc możemy, z dobrym przybliżeniem, go zaniedbać. A zatem hamiltonian jest złożony z dwóch składników, gdzie pierwszy jest zgodny z (21.35), zaś drugi opisuje oddziaływanie elektronu z polem

$$H_{AF} = -\frac{q}{m} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p}, \quad (21.38)$$

gdzie jawnie zaznaczyliśmy, że potencjał wektorowy jest funkcją położenia i czasu. W celu dalszej analizy musimy teraz dokładniej określić potencjał \vec{A} odpowiadający fali elektromagnetycznej oświetlającej atom. Pole fali możemy przedstawić jako superpozycję monochromatycznych fal płaskich. Dlatego też najpierw zbadamy oddziaływanie atomu z pojedynczą falą płaską.

Fala płaska. Hamiltonian oddziaływania z atomem

Atom i pole nań oddziałujące znajdują się w próżni (gdzie nie ma ani ładunków, ani prądów swobodnych). Z równań Maxwella wynika wówczas, że potencjał wektorowy fali płaskiej można przedstawić za pomocą wzoru

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\epsilon} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t) + \vec{\epsilon}^* \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t) \right], \quad (21.39)$$

gdzie $\omega = c|\vec{k}|$, \vec{k} wektor falowy (określający kierunek propagacji). Amplitudy $A(\omega) \in \mathbb{R}$, na razie nie precyzujemy dokładniej poza stwierdzeniem, że określa ona wagę z jaką fala płaska (21.39) wchodzi do superpozycji pól oddziałujących z atomem. Wektory $\vec{\epsilon}$ i $\vec{\epsilon}^*$ są jednostkowymi wektorami polaryzacji, poprzecznymi w stosunku do wektora falowego, tj. spełniającymi

$$\vec{k} \cdot \vec{\epsilon} = \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}^* = 0. \quad (21.40)$$

Warunek poprzeczności fali zapewnia, że

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{\mathbf{A}} &= \frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \left[(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}) e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - (\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\epsilon}^*) e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] = 0,\end{aligned}\quad (21.41)$$

czyli wybrany potencjał wektorowy spełnia warunek cechowania Coulomba. Podkreślmy, że jest to konsekwencja poprzeczności fali elektromagnetycznej.

Fizycznie mierzalnymi wielkościami są pola: elektryczne $\vec{\mathbf{E}}$ i magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ (a nie potencjał). Obliczmy je więc. Pole elektryczne jest dane w postaci

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= -\frac{\partial \vec{\mathbf{A}}}{\partial t} = -\frac{A(\omega)}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i\omega \frac{A(\omega)}{2} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right].\end{aligned}\quad (21.42)$$

Oczywiście, ze względu na warunki (21.40), pole elektryczne jest także poprzeczne, to jest

$$\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}, t) = 0. \quad (21.43)$$

Pole magnetyczne fali płaskiej to

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{B}}(\vec{\mathbf{r}}, t) &= \operatorname{rot} \vec{\mathbf{A}} = \frac{A(\omega)}{2} \operatorname{rot} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= \frac{A(\omega)}{2} \vec{\epsilon}_j \varepsilon_{jmn} \frac{\partial}{\partial x_m} \left[\varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} + \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\epsilon}_j \varepsilon_{jmn} \left[k_m \varepsilon_n e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - k_m \varepsilon_n e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= i \frac{A(\omega)}{2} \vec{\mathbf{k}} \times \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \\ &= \vec{\mathbf{k}} \times \frac{\vec{\mathbf{E}}}{\omega} = \frac{\vec{\mathbf{k}}}{c|\vec{\mathbf{k}}|} \times \vec{\mathbf{E}}.\end{aligned}\quad (21.44)$$

A więc pole magnetyczne $\vec{\mathbf{B}}$ jest również poprzeczne w stosunku do wektora falowego.

Obliczmy jeszcze (co nam się później przyda) gęstość energii fali. Korzystamy z ogólnej formuły

$$w = \frac{1}{2} \left(\varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2 + \frac{1}{\mu_0} |\vec{\mathbf{B}}|^2 \right). \quad (21.45)$$

Ponieważ w (21.44) wektor $\vec{\mathbf{k}}/|\vec{\mathbf{k}}|$ jest jednostkowy, więc $|\vec{\mathbf{B}}|^2 = |\vec{\mathbf{E}}|^2/c^2 = \mu_0 \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2$. Wobec tego gęstość energii pola fali płaskiej

$$\begin{aligned}w(\omega) &= \varepsilon_0 |\vec{\mathbf{E}}|^2 \\ &= \varepsilon_0 \omega^2 \frac{A^2(\omega)}{4} \left[\vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} - \vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} \right] \left[\vec{\epsilon}^* e^{-i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} + i\omega t} - \vec{\epsilon} e^{i\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t} \right] \\ &= \varepsilon_0 \omega^2 \frac{A^2(\omega)}{4} \left[1 - e^{2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} - e^{-2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)} + 1 \right].\end{aligned}\quad (21.46)$$

Składniki $e^{\pm 2i(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{r}} - i\omega t)}$ szybko oscylują, więc uśredniając po okresie fali, napiszemy

$$\bar{w}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega^2}{2} A^2(\omega), \quad (21.47)$$

lub równoważnie

$$A^2(\omega) = \frac{2 \bar{w}(\omega)}{\omega^2 \varepsilon_0}. \quad (21.48)$$

Amplituda $A(\omega)$ określa nie tylko wkład danej fali płaskiej do superpozycji oświetlającej atom, ale także średnią gęstość energii niesionej przez ową falę. Warto również przypomnieć, że natężenie promieniowania można wyrazić jako

$$I(\omega) = c \bar{w}(\omega), \quad (21.49)$$

a zatem w dalszych rozważaniach możemy wymiennie posługiwać się bądź natężeniem bądź średnią gęstością energii fali płaskiej.

Po określeniu potencjału wektorowego fali płaskiej powracamy do dyskusji hamiltonianu oddziaływania (21.38). Podstawiając \vec{A} według (21.39) otrzymujemy

$$H_{AF} = -\frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) e^{i\omega t} - \frac{1}{2} \frac{qA(\omega)}{m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) e^{-i\omega t}. \quad (21.50)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$W = -\frac{qA(\omega)}{m} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}), \quad (21.51)$$

możemy zapisać hamiltonian (21.50) w postaci

$$H_{AF} = \frac{1}{2} W e^{i\omega t} + \frac{1}{2} W e^{-i\omega t}. \quad (21.52)$$

Ta postać hamiltonianu oddziaływania jest ewidentnie zgodna z zależnym od czasu hamiltonianem zaburzenia harmonicznego, które szczegółowo badaliśmy w poprzednim rozdziale. Możemy więc od razu zastosować metody rachunku zaburzeń z czasem, pozostawiając na później kwestię jego stosowalności.

21.2.2 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. I

Posługując się formułami (20.69) i (20.70) możemy od razu wypisać prawdopodobieństwa emisji i absorpcji odpowiadające przejściu atomowemu ze stanu $|\alpha\rangle$ w chwili $t = 0$ do stanu $|\beta\rangle$ w chwili późniejszej $t > 0$. Po podstawieniu operatora W według (21.52) otrzymujemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} |D_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (21.53a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{A^2(\omega)}{4\hbar^2} |\bar{D}_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (21.53b)$$

gdzie funkcja $f_t(x)$ jest zdefiniowana w (20.32). Wprowadziliśmy tu także oznaczenia

$$D_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}) | \alpha \rangle, \quad (21.54a)$$

$$\bar{D}_{\beta\alpha} = -\frac{q}{m} \langle \beta | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} (\vec{\epsilon}^* \cdot \vec{p}) | \alpha \rangle. \quad (21.54b)$$

Wyrażenia (21.53) są słuszne w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń w przybliżeniu rezonansowym. To ostatnie, ze względu na to, że rozważane częstości są w zakresie optycznym, wydaje się być bardzo dobrze spełnione. Przedyskutujemy teraz grającą kluczową rolę w dalszych obliczeniach wielkości $D_{\beta\alpha}$ i $\bar{D}_{\beta\alpha}$.

Przybliżenie dipolowe

Stany $|\alpha\rangle$ i $|\beta\rangle$ są stanami atomowymi (typu atomu wodoropodobnego). Funkcje falowe $\varphi_\alpha(\vec{r})$ są znacząco różne od zera dla wartości argumentu r rzędu $\langle r \rangle \sim a_0$, a zatem w obszarze o średnicy rzędu kilku angstromów. Częstość ω fali padającej (przybliżenie rezonansowe) musi być bliska częstości atomowej $|\omega_{\alpha\beta}|$. Innymi słowy, ze względu na zachowanie energii energia kwantu promieniowania musi być bliska różnicy energii pomiędzy stanami atomowymi. Typowe częstości przejść (w okolicach widma światła widzialnego) są rzędu $|\omega_{\alpha\beta}| \approx \omega \sim 10^{14} - 10^{15}$ Hz. Częstości te odpowiadają falom o długościach λ rzędu kilku tysięcy angstromów. Wobec tego argument funkcji wykładniczej w elemencie macierзовym $\langle \beta | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{p} | \alpha \rangle$ jest rzędu

$$|\vec{k} \cdot \vec{r}| \approx \frac{2\pi}{\lambda} \langle r \rangle \sim 2\pi \frac{1}{5000} \ll 1. \quad (21.55)$$

Wobec tego w rozwinięciu funkcji wykładniczej

$$e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 \pm i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{1}{2!}(\vec{k} \cdot \vec{r})^2 + \dots, \quad (21.56)$$

kolejne składniki szybko maleją i są bardzo małe w porównaniu z jedynką. Wybierając więc przybliżenie najniższego rzędu, po prostu przybliżamy funkcję wykładniczą jedynką. Zamiast wyrażen (21.54) otrzymujemy

$$D_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | \alpha \rangle, \quad \bar{D}_{\beta\alpha} \approx -\frac{q}{m} \langle \beta | \vec{\epsilon}^* \cdot \vec{p} | \alpha \rangle. \quad (21.57)$$

Przybliżenie prowadzące od wzorów (21.54) do powyższych, nazywamy przybliżeniem dipolowym. Jego nazwę wyjaśnia następujące rozumowanie.

Rozważmy komutator

$$\begin{aligned} [\vec{r}, H_A] &= \left[\vec{r}, \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) \right] = \frac{1}{2m} [\vec{e}_j x_j, p_k p_k] \\ &= \frac{\vec{e}_j}{2m} 2i\hbar \delta_{jk} p_k = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}. \end{aligned} \quad (21.58)$$

A zatem operator pędu możemy wyrazić jako

$$\vec{p} = -\frac{im}{\hbar} [\vec{r}, H_A], \quad (21.59)$$

co wykorzystujemy w wyrażeniach (21.57) otrzymując

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} \langle \beta | \vec{\epsilon}^* \cdot (\vec{r} H_A - H_A \vec{r}) | \alpha \rangle. \quad (21.60)$$

Ponieważ $H_A |\alpha\rangle = E_\alpha^{(0)} |\alpha\rangle$ oraz $\langle \beta | H_A = E_\beta^{(0)} \langle \beta |$, więc dalej mamy

$$D_{\beta\alpha} = \frac{iq}{\hbar} (E_\alpha^{(0)} - E_\beta^{(0)}) \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \alpha \rangle = -i\omega_{\beta\alpha} \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle, \quad (21.61)$$

gdzie standardowo oznaczyliśmy $(E_\beta^{(0)} - E_\alpha^{(0)})/\hbar = \omega_{\beta\alpha}$ oraz wprowadziliśmy wielkość $\vec{d} = q\vec{r}$, którą nazywamy operatorem elektrycznego momentu dipolowego atomu (nazwa ta pojawia się przez oczywistą analogię z określeniem momentu dipolowego pary ładunków w elementarnej fizyce klasycznej). Widzimy więc, że konsekwencją przybliżenia $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$, jest pojawienie się

w (21.61) momentu dipolowego atomu. Uzasadnia to nazwanie poczynionego przybliżenia dipolowym. Iloczyn skalarny $\vec{\epsilon} \cdot \vec{d}$ jest rzutem momentu dipolowego na kierunek polaryzacji fali elektromagnetycznej. Oznaczmy element macierzowy tego rzutu przez

$$\langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = d_{\beta\alpha}, \quad (21.62)$$

gdzie wektor polaryzacji nie zależy od zmiennych atomowych i dlatego może zostać wyłączony przed element macierzowy. Wobec tego z (21.61) mamy w końcu

$$D_{\beta\alpha} = -i\omega_{\beta\alpha}d_{\beta\alpha}, \quad (21.63)$$

Identyczne rozważania przeprowadzimy dla $\bar{D}_{\beta\alpha}$. Stosując przybliżenie dipolowe ujęte wzorem (21.61) w relacjach (21.53) dla prawdopodobieństw przejść, dostajemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (21.64a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{A^2(\omega) \omega_{\beta\alpha}^2}{4\hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (21.64b)$$

Podkreślmy, że uzyskane prawdopodobieństwa dotyczą oddziaływania atomu z (monochromatyczną) falą płaską o określonym (przez wektor falowy \vec{k}) kierunku propagacji i o określonej (przez wektor $\vec{\epsilon}$) polaryzacji.

Dalsze rozważania ograniczymy do przybliżenia dipolowego. Warto jednak pamiętać, że możliwe jest pozostawienie w rozwinięciu (21.56) wyrazów wyższych rzędów. Niezbędne wtedy obliczenia są bardziej złożone. Można jednak pokazać, że kolejny składnik szeregu prowadzi do wyrażenia, które identyfikuje się jako magnetyczny moment dipolowy i elektryczny moment kwadrupolowy atomu. Uzyskane wówczas kolejne przyczynki do prawdopodobieństw przejść interpretujemy jako związane z promieniowaniem magnetycznym dipolowym i elektrycznym kwadrupolowym. Rozumowanie takie można kontynuować uzyskując (znane z elektrodynamiki) magnetyczne i elektryczne momenty multipolowe wyższych rzędów. Składniki szeregu (21.56) szybko maleją, więc prawdopodobieństwa przejść multipolowych wyższych rzędów także szybko maleją. Z oszacowania (21.55) wynika, że przejścia magnetyczne dipolowe i elektryczne kwadrupolowe są około 10^3 – 10^4 razy mniej prawdopodobne niż rozważane tu przejście dipolowe elektryczne.

Prawdopodobieństwa (21.64) przejść $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu macierzowego $d_{\beta\alpha} = \langle \beta | \vec{\epsilon} \cdot \vec{d} | \alpha \rangle$. Dyskusję tej wielkości przeprowadzimy w dalszej części wykładu.

21.2.3 Prawdopodobieństwo przejścia, cz. II

Wracamy do analizy prawdopodobieństw (21.64). Rozważać będziemy przypadek bliski rezonansowi, tj. taki w którym częstości przejść atomowych $|\omega_{\beta\alpha}|$ są bliskie częstości ω padającego promieniowania. Jak wiemy z dyskusji w poprzednim rozdziale, w sytuacji takiej prawdopodobieństwa te, dla dostatecznie długich czasów, rosną jak t^2 . Przyczyną tej trudności jest założenie, że padająca na atom fala jest falą płaską – o ściśle określonej częstości. Aby ominąć tę trudność skorzystamy najpierw z relacji (21.48), zastępując kwadrat amplitudy fali $A^2(\omega)$ przez odpowiadającą jej średnią gęstość energii, a następnie za pomocą (21.49) przez natężenie fali. W ten sposób, z (21.64) otrzymamy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha} + \omega), \quad (21.65a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t | \alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\hbar^2 \epsilon_0 c} |d_{\beta\alpha}|^2 \frac{I(\omega)}{\omega^2} f_t(\omega_{\beta\alpha} - \omega). \quad (21.65b)$$

Zależność prawdopodobieństw od natężenia (lub od średniej gęstości energii) pola wskazuje na bliskie związki naszej teorii z omówioną poprzednio teorią Einsteina.

Idąc dalej założymy, że fala świetlna padająca na atom jest niekoherentną (niespójną) superpozycją monochromatycznych fal płaskich o częstościach leżących w pewnym przedziale częstości o szerokości $\Delta\omega$, ale o ustalonym kierunku propagacji (wektor $\vec{k}/|\vec{k}|$) i o ustalonej polaryzacji danej wektorem $\vec{\epsilon}$. Założenie o niespójności oznacza, że składowe fale płaskie mają przypadkowe fazy, a zatem nie zachodzi między nimi interferencja. Natężenie wiązki padającej jest więc sumą natężeń poszczególnych fal. Z tego względu możemy przyjąć, że każda ze składowych fal płaskich daje do prawdopodobieństwa przejścia przyczynę dany równaniami (21.65). Całkowite prawdopodobieństwo przejścia będzie sumą wszystkich takich przyczynków. Dlatego też napiszemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_+, \quad (21.66a)$$

$$P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\omega_{\beta\alpha}^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 J_-, \quad (21.66b)$$

gdzie J_{\pm} oznaczają całki

$$J_{\pm} = \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{\beta\alpha} \pm \omega) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega_{\beta\alpha} \pm \omega) \right]^2}. \quad (21.67)$$

Dla przypadku emisji ("przejście w dół") mamy $\omega_{\beta\alpha} < 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} + \omega = \omega - |\omega_{\beta\alpha}|$. Analogicznie dla absorpcji ("przejście w górę") $\omega_{\beta\alpha} > 0$, zatem $\omega_{\beta\alpha} - \omega = -(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Kwadraty w (21.67) sprawiają, że znak z przodu nie ma znaczenia i obie całki redukują się do jednej

$$J_{\pm} = J = \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) \right]^2}. \quad (21.68)$$

Drugi czynnik w funkcji podcałkowej jest bardzo ostro wypikowany w małym otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$. Jeżeli przedział częstości $\Delta\omega$ nie zawiera $|\omega_{\beta\alpha}|$, to całka jest praktycznie równa zeru i tym samym przejścia w gruncie rzeczy nie zachodzą. A więc przyjmijmy, że $|\omega_{\beta\alpha}|$ "siedzi" w przedziale $\Delta\omega$, który jest na tyle szeroki, że w całości pokrywa pik funkcji $f_t(\omega - |\omega_{\beta\alpha}|)$. Jeśli czynnik $I(\omega)/\omega^2$ jest wolnozmienny w otoczeniu $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (co dla dostatecznie długich czasów jest założeniem uzasadnionym), to możemy go przybliżyć jego wartością w centrum pików i napisać

$$J = \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \int_{\Delta\omega} d\omega \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) t \right]}{\left[\frac{1}{2} (\omega - |\omega_{\beta\alpha}|) \right]^2}. \quad (21.69)$$

Przedział $\Delta\omega$ pokrywa cały pik, więc nie popełnimy dużego błędu rozciągając granice całkowania na całą oś (funkcja f_t jest praktycznie równa zeru poza swoim pikiem centralnym). Tym samym we wzorze (21.69) pojawi się całka (20.40). Wobec tego otrzymujemy

$$J \approx \frac{I(|\omega_{\beta\alpha}|)}{\omega_{\beta\alpha}^2} \cdot 2\pi t. \quad (21.70)$$

Całki występujące w (21.66) są sobie równe. Wobec tego oba prawdopodobieństwa są równe i po wstawieniu (21.70) do wzorów (21.66) dostajemy

$$P_{em}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = P_{abs}^{(1)}(\beta, t|\alpha, 0) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 I(|\omega_{\beta\alpha}|) \cdot t. \quad (21.71)$$

Podkreślmy, że choć oba prawdopodobieństwa są liczbowo równe, to jednak ich sens fizyczny jest istotnie różny (w procesach emisji i absorpcji inne są stany początkowe i końcowe).

Biorąc pochodną względem czasu obliczamy prawdopodobieństwa emisji i absorpcji na jednostkę czasu

$$p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha) = p_{abs}^{(1)}(\beta|\alpha) = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2 c} |d_{\beta\alpha}|^2 I(|\omega_{\beta\alpha}|). \quad (21.72)$$

Oba prawdopodobieństwa są proporcjonalne do natężenia padającego na atom promieniowania (lub, poprzez relację $I = c\bar{w}$, do średniej gęstości energii), znikają więc pod nieobecność pola. Wnioskujemy, że $p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha)$ odpowiada prawdopodobieństwu (na jednostkę czasu) emisji wymuszonej. Ponownie więc stwierdzamy, że wynik (21.72) jest analogiczny do teorii Einsteina. Nie uzyskujemy tutaj emisji spontanicznej, która może także zachodzić gdy atom jest odpowiednio przygotowany, a pola nie ma. Emisja spontaniczna jest związana z kwantową naturą pola elektromagnetycznego. Nasz opis jest półklasyczny, nie więc dziwnego, że nie może uwzględnić emisji spontanicznej.

Zwróćmy raz jeszcze uwagę, że relacje (21.72) obowiązują dla promieniowania o zadanym kierunku propagacji $\vec{k}/|\vec{k}|$ i o określonej polaryzacji $\vec{\epsilon}$. Mimo, że model padającego (klasycznego) promieniowania jest nieco uproszczony, uzyskane rezultaty są pożyteczne do interpretacji doświadczeń. Bardziej wyrafinowana teoria prowadzi (przy zastosowaniu tych samych przybliżeń) do praktycznie tych samych rezultatów.

21.2.4 Reguły wyboru

Obliczone prawdopodobieństwa przejść $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ zależą od wartości elementu macierzowego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle. \quad (21.73)$$

Jeśli dla pewnego przejścia atomowego $d_{\beta\alpha} = 0$, to mówimy, że przejście to jest dipolowo zabronione. Przejście takie może jednak zajść (choć ze znacznie mniejszym prawdopodobieństwem) jako przejście wyższego rzędu, a więc jako magnetyczne dipolowe i kwadrupolowe elektryczne lub jeszcze wyższe (w sensie rozwinięcia multipolowego).

Skoncentrujemy się teraz na dyskusji przejść dipolowych. Przyjmijmy, że badanym atomem jest atom wodoropodobny, a więc jego funkcje falowe w reprezentacji położeniowej: $\langle \vec{r} | \alpha \rangle = \langle r, \theta, \varphi | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m_s \rangle$ są nam dobrze znane. Badanie elementu $d_{\beta\alpha}$ pozwoli nam określić jakie przejścia są dipolowo dozwolone. Rozważymy dwa przypadki polaryzacji fali padającej: liniową i kołową.

Polaryzacja liniowa

Niech fala rozprzestrzenia się wzdłuż osi x , zaś polaryzacja niech będzie skierowana wzdłuż osi z , zatem $\vec{\epsilon} = \vec{e}_3 = (0, 0, 1)$. Ponieważ $\vec{d} = q\vec{r} = q(x, y, z)$ więc

$$d_{\beta\alpha} = \vec{e}_3 \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = q \langle \beta | z | \alpha \rangle \quad (21.74)$$

Przechodząc do współrzędnych sferycznych mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M_L, s = \frac{1}{2}, m_s | r \cos \theta | n, l, m_l, s = \frac{1}{2}, m'_s \rangle. \quad (21.75)$$

Element ten jest oczywiście diagonalny w spinowych liczbach kwantowych. Możemy je więc pominąć. Dlatego też napiszemy

$$d_{\beta\alpha} = q \langle N, L, M_L | r \cos \theta | n, l, m_l \rangle. \quad (21.76)$$

Biorąc znane nam funkcje falowe otrzymujemy

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\vec{r} R_{NL}^*(r) Y_{LM}^*(\theta, \varphi) (r \cos \theta) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (21.77)$$

Całka ta faktoryzuje się

$$d_{\beta\alpha} = q \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi) \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r) \quad (21.78)$$

Całkę kątową obliczamy za pomocą relacji (13.71), w której oznaczamy

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} \quad (21.79)$$

i w rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ &= \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) (A_{l+1,m} Y_{l+1,m}(\theta, \varphi) + A_{l,m} Y_{l-1,m}(\theta, \varphi)) \\ &= A_{l+1,m} \delta_{L,l+1} \delta_{M,m} + A_{l,m} \delta_{L,l-1} \delta_{M,m}, \end{aligned} \quad (21.80)$$

co wynika z ortonormalności harmonik sferycznych. Podstawiając (21.80) do obliczanego elementu macierzowego (21.78), mamy

$$d_{\beta\alpha} = q \delta_{M,m} (A_{l+1,m} \delta_{L,l+1} + A_{l,m} \delta_{L,l-1}) \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r). \quad (21.81)$$

Widzimy więc, że warunkiem koniecznym na to, aby $d_{\beta\alpha} \neq 0$ (a więc, aby przejście było dipolowo dozwolone) jest

$$\Delta m = M - m = 0, \quad \Delta l = L - l = \pm 1. \quad (21.82)$$

Warunki te nazywamy regułami wyboru dla przejść $|N, L, M\rangle \leftrightarrow |n, l, m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji liniowej.

Analogiczne rozważania można przeprowadzić dla światła spolaryzowanego wzdłuż osi x lub y . Wygodniej jest jednak zbadać przypadek polaryzacji kołowej.

Polaryzacja kołowa

Dla polaryzacji kołowej wektor polaryzacji definiujemy jako

$$\vec{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \pm i, 0). \quad (21.83)$$

Wobec tego

$$d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | (x \pm iy) | \alpha \rangle. \quad (21.84)$$

Przechodząc ponownie do współrzędnych sferycznych otrzymujemy

$$\begin{aligned} d_{\beta\alpha} &= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\cos \varphi \pm i \sin \varphi) \sin \theta | \alpha \rangle = \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r e^{\pm i\varphi} \sin \theta | \alpha \rangle \\ &= \frac{q}{\sqrt{2}} \langle \beta | r(\pm 1) \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) | \alpha \rangle \\ &= \pm q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \beta | r Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (21.85)$$

gdzie, przechodząc do drugiej linii, skorzystaliśmy z relacji (13.69a). Postępując dalej analogicznie jak w przypadku polaryzacji liniowej, dostajemy

$$d_{\beta\alpha} = \mp q \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int d\Omega Y_{LM}^*(\theta, \varphi) Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \int_0^\infty dr r^3 R_{NL}^*(r) R_{nl}(r) \quad (21.86)$$

Dalsze rachunki są w tutaj nieco bardziej złożone, jednak ich ogólne aspekty pozostają podobne. Przede wszystkim zauważmy, że w harmonikach sferycznych występuje czynnik $e^{im\varphi}$. A zatem funkcja podcałkowa w (21.86) zawiera czynnik $e^{i(-M\pm 1+m)\varphi}$. Całka po kącie φ z tego czynnika nie znika, jedynie wtedy, gdy $M = m\pm 1$. Warunki dla orbitalnych liczb kwantowych L i l uzyskujemy podobnie jak dla polaryzacji liniowej. Wobec tego stwierdzamy, że warunkiem koniecznym na to, aby $d_{\beta\alpha} \neq 0$ jest teraz

$$\Delta m = M - m = \pm 1, \quad \Delta l = L - l = \pm 1, \quad (21.87)$$

co stanowi reguły wyboru dla przejść $|N, L, M\rangle \leftrightarrow |n, l, m\rangle$ indukowanych polem o polaryzacji kołowej.

Uwagi dodatkowe

Jeżeli w atomie występuje oddziaływanie spin-orbita wówczas rozważana powyżej baza jest niedobra. Trzeba się posługiwać tzw. bazą sprzężoną $|n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$. Badanie elementu macierzowego $d_{\beta\alpha}$ trzeba prowadzić w bazie sprzężonej. Ponieważ $j = l \pm \frac{1}{2}$, więc w tym wypadku dla przejść $|N, L, s = \frac{1}{2}, J, M_J\rangle \leftrightarrow |n, l, s = \frac{1}{2}, j, m_j\rangle$ reguły wyboru przyjmują postać

$$\Delta j = J - j = 0, \pm 1, \quad (21.88a)$$

$$\Delta l = L - l = \pm 1, \quad (21.88b)$$

$$\Delta m = M - m = 0, \pm 1, \quad (21.88c)$$

Warto przy tym zwrócić uwagę, że przejście $\Delta j = 0$ nie jest dipolowo zabronione bo l może się zmienić.

Wyprowadzone tutaj reguły wyboru można uogólnić na przypadek atomów wieloelektronowych, co jednak wybiega poza zakres treści niniejszego wykładu. Warto może powiedzieć, że jeśli zarówno stan początkowy atomu jak i stan końcowy są scharakteryzowane liczbą $j = 0$ (to jest $J = j = 0$) to przejście takie jest zabronione we wszystkich rzędach multipolowych.

21.2.5 Współczynniki A i B Einsteina

Otrzymane tu prawdopodobieństwa (na jednostkę czasu) absorpcji i emisji wymuszonej

$$p_{abs}^{(1)}(\beta|\alpha) = p_{em}^{(1)}(\beta|\alpha) = \frac{\pi |d_{\beta\alpha}|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \bar{w}(|\omega_{\beta\alpha}|). \quad (21.89)$$

wyprowadzone zostały dla przejść atomowych $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ wymuszanych polem spolaryzowanej fali płaskiej o ustalonym kierunku propagacji. Wyrażenie (21.89) przy odpowiedniej reinterpretacji czynnika $\bar{w}(\omega)$ można uśredniać np. po polaryzacjach lub kierunkach propagacji. Dyskusja taka wychodzi jednak poza ramy tego wykładu.

Jak już wspominaliśmy, uzyskane rezultaty są powiązane z teorią Einsteina. Relacja (21.89) sugeruje utożsamienie z współczynnikiem B Einsteina

$$\frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar^2} |d_{\beta\alpha}|^2 \longrightarrow B. \quad (21.90)$$

Możemy powiedzieć, że relacja ta określa współczynnik B tylko dla pola omawianego typu (określone $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ i $\boldsymbol{\epsilon}$ – spolaryzowana fala płaska). Współczynniki B dla pól o innej konfiguracji na ogół będą nieco inne.

Uśrednienie po orientacjach dipola atomowego

W wielu doświadczeniach spektroskopowych, atomy oddziałujące z polem promieniowania znajdują się w fazie gazowej. W tej sytuacji orientacja dipoli atomowych w stosunku do wektora polaryzacji jest najzupełniej losowa. A więc w $d_{\beta\alpha} = \vec{\epsilon} \cdot \langle \beta | \vec{d} | \alpha \rangle = \vec{\epsilon} \cdot \vec{d}_{\beta\alpha}$ oba składniki iloczynu skalarnego są całkiem niezależne. Kąt ϑ między nimi jest dowolny. Możemy więc najpierw obliczyć element macierzowy $\vec{d}_{\beta\alpha}$, a potem uśrednić iloczyn skalarny po wszystkich możliwych kątach, czyli po całym kącie bryłowym. Wybierając oś z wzdłuż $\vec{\epsilon}$, dostajemy

$$\begin{aligned} \overline{|d_{\beta\alpha}|^2} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2 \cos^2 \vartheta \\ &= \frac{1}{2} |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2 \int_{-1}^1 dx x^2 = \frac{1}{3} |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2 \end{aligned} \quad (21.91)$$

bowiem wektor polaryzacji jest jednostkowy. Współczynnik B dany w (21.90), po uśrednieniu przyjmuje wartość

$$B = \frac{\pi |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2}{3\varepsilon_0 \hbar^2}. \quad (21.92)$$

Taka właśnie postać współczynnika B Einsteina jest najczęściej spotykana w literaturze. Uzyskałmy ją badając procesy zachodzące pod wpływem fali płaskiej o określonej polaryzacji. Uzyskany rezultat można dostać na gruncie elektrodynamiki kwantowej, która pozwala także badać procesy absorpcji i emisji zachodzące w bardziej złożonych polach elektromagnetycznych.

Współczynnik A emisji spontanicznej

Jak już wspominaliśmy, półklasyczna teoria oddziaływania atomu z polem elektromagnetycznym nie pozwala obliczyć współczynnika A dającego prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) emisji spontanicznej. W ramach teorii Einsteina uzyskaliśmy jednak związek (21.27) pomiędzy współczynnikami A i B . Biorąc B w postaci ogólniejszej, tj. według (21.92) piszemy

$$A = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B = \frac{\omega^3 |\vec{d}_{\beta\alpha}|^2}{3\pi\varepsilon_0 c^3 \hbar}. \quad (21.93)$$

gdzie $\omega = |\omega_{\beta\alpha}|$ (ze względu na rezonans pomiędzy częstością atomową, a częstością fali padającej). Sens fizyczny współczynnika A wynika oczywiście z teorii Einsteina, a nie z naszego – półklasycznego – wyprowadzenia.

Po przeprowadzeniu kwantowania pola elektromagnetycznego (a więc na gruncie elektrodynamiki kwantowej) możemy obliczyć prawdopodobieństwo (na jednostkę czasu) tego, że atom wzbudzony wyemituje foton w dowolnym kierunku i o dowolnej polaryzacji. Co jest zdumiewające to to, że uzyskamy wtedy dokładnie wynik (21.93). Pokazuje to jak nadzwyczajną intuicją fizyczną obdarzony był Einstein.

Czas życia wzbudzonego stanu atomowego

Na zakończenie naszych rozważań przypomnijmy, iż z doświadczenia wiadomo, że atom przygotowany w pewnym stanie wzbudzonym $|e\rangle$ (ang. *excited*) przebywa w tym stanie średnio przez pewien czas τ_A . Następnie emituje spontanicznie foton i przechodzi do stanu $|g\rangle$ o niższej energii. Energia wypromieniowanego fotonu wynosi $\hbar\omega \approx E_e^{(0)} - E_g^{(0)}$. Piszemy tu znak przybliżonej

równości bowiem zasada nieoznaczoności mówi, że energia elektronu znajdującego się w stanie $|e\rangle$ przez czas τ_A jest określona z dokładnością ΔE taką, że

$$\Delta E \cdot \tau_A \sim \hbar. \quad (21.94)$$

Oczywiście wyemitowany foton ma energię określoną także z dokładnością do ΔE . Współczynnik A emisji spontanicznej jest przyjmowany jako miara czasu τ_A

$$\tau_A = \frac{1}{A}. \quad (21.95)$$

Wówczas $\Delta E \sim A\hbar$ jest miarą nieokreśloności energii atomu w stanie wzbudzonym, a także nieokreślonością energii fotonu. Innymi słowy mówimy, że $A\hbar$ jest szerokością atomowego poziomu wzbudzonego, natomiast $\tau_A = 1/A$ nazywamy jego czasem życia.

21.2.6 Stosowalność rachunku zaburzeń

W rozdziale 20 stwierdziliśmy, że "małość" zaburzenia stanowi kryterium stosowalności rachunku zaburzeń. Sprowadza się to do warunku (20.67), to jest do (po odpowiedniej zmianie notacji)

$$|\langle \beta | W | \alpha \rangle| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|, \quad (21.96)$$

gdzie rolę W pełni operator (21.51). Według wprowadzonej notacji (21.54), warunek (21.96) zapisujemy jako

$$|A(\omega)D_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (21.97)$$

Posługujemy się tu przybliżeniem dipolowym, więc wykorzystując (21.630) dostaniemy

$$|A(\omega)\omega_{\beta\alpha}d_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (21.98)$$

Stosujemy też przybliżenie rezonansowe, zatem $\omega \approx |\omega_{\beta\alpha}|$. Dlatego też możemy napisać ciąg przybliżonych równości

$$A(\omega)|\omega_{\beta\alpha}| \approx A(\omega)\omega \approx |\vec{E}|, \quad (21.99)$$

wynikających ze wzoru (21.42) wiążącego natężenie pola elektrycznego fali z amplitudą $A(\omega)$. Dzięki temu sprowadzamy (21.98) do

$$|\vec{E}||d_{\beta\alpha}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (21.100)$$

Moment dipolowy atomu możemy dobrze oszacować iloczynem qa_0 , bowiem promień Bohra a_0 określa typowe rozmiary atomu, a zatem

$$qa_0|\vec{E}| \ll \hbar |\omega_{\beta\alpha}|. \quad (21.101)$$

Częstość przejść atomowych oszacujemy za pomocą energii jonizacji atomu wodoru (wynosi ona 13.6 eV, zaś energie typowych przejść optycznych są rzędu kilku eV). W ten sposób mamy

$$qa_0|\vec{E}| \ll E_I = \frac{\beta}{2a_0}. \quad (21.102)$$

co w końcu sprowadza się do warunku

$$|\vec{E}| \ll \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \quad (21.103)$$

nałożonego na amplitudę natężenia pola elektrycznego fali oddziałującej z atomem.

Uzyskany warunek stosowalności rachunku zaburzeń ma elegancką i przejrzystą interpretację fizyczną. Typowy promień atomu w stanie podstawowym jest rzędu a_0 (patrz (15.116)). Prawa strona warunku (21.103) jest zatem oszacowaniem natężenia pola elektrycznego protonu w odległości porównywalnej z rozmiarami atomu. Szacując liczbowo otrzymamy

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{a_0^2} \approx 9 \cdot 10^9 \cdot \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{(0.5 \cdot 10^{-10})^2} \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right) \approx 6 \cdot 10^{11} \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right). \quad (21.104)$$

Stwierdzamy więc, że warunkiem stosowalności rachunku zaburzeń jest żądanie, aby pole elektryczne fali oddziałującej z atomem było znacznie mniejsze niż natężenie pola coulombowskiego wewnątrz atomu. Innymi słowy, zewnętrzne pole nie może "rozbijać" struktury atomu. Warunek ten jest doskonale spełniony w bardzo wielu praktycznych sytuacjach doświadczalnych, czyli rachunek zaburzeń jest stosowalny w szerokim zakresie natężeń pól zewnętrznych. Warunek (21.103) bywa nie spełniony dopiero w polu fali generowanej przez laser dużej mocy. Wtedy potrzebne są inne, nieperturbacyjne metody opisu teoretycznego. Zagadnienia takie wchodzą w zakres optyki kwantowej, czyli wybiegają poza tematykę niniejszych wykładów.

* * * * *