

16. Opšti zakoni optičkih prelaza

16.1. Simetrije i selekciona pravila

16.1.1. Optički matični elementi

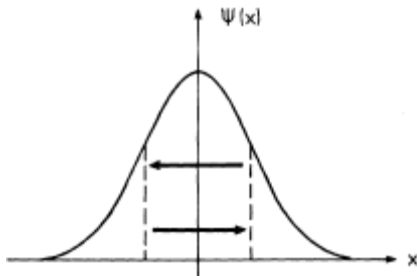
Selekciona pravila i simetrije igraju značajnu ulogu u modernoj fizici. Ovo važi za atomski omotač, jezgro, elementarne čestice i u mnogim drugim oblastima. Mi ćemo ovde predstaviti samo mali, ali tipičan primer, koristeći teoriju perturbacija diskutovanu u paragrafu 15.2. Počecemo sa neperturbovanom talasnom funkcijom ψ_n . Hamiltonijan perturbacije u jednom primeru sadrži dipolni momenat ez . Na dalje, prvo ćemo izabrati koordinatu x umesto koordinate z . Matični element u obliku

$$H_{mn}^p = \int \Phi_m^*(r) e x \Phi_n(r) dV \quad (16.1)$$

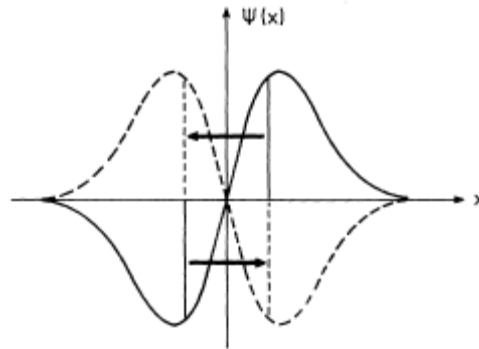
je važan parametar. Kao što smo videli u tom slučaju, postoji znatan broj realističnih slučajeva u kojima se matični elementi anuliraju kada su indeksi m i n jednaki, samo na osnovu simetrije. Sada ćemo istražiti ove slučajeve.

16.1.2. Primer simetričnog ponašanja talasne funkcije

Kao neperturbovanu talasnu funkciju razmotrimo česticu u kutiji (poglavlje 9.1) ili harmonijski oscilator. Prepoznamo (vidi slike 16.1, 2) da su ove talasne funkcije ili “simetrične” ili “antisimetrične”.



Slika 16.1 Primer simetrične talasne funkcije. Kada se rotira oko ordinate, ψ se vrati na samu sebe (simetrija u odnosu na ordinatnu osu).



Slika 16.2. Primer antisimetrične talasne funkcije. Rotacija oko ordinate dovodi do funkcije iste amplitude ali suprotnog znaka u svakoj tački.

Simetrična talasna funkcija se konvertuje u samu sebe kada se x zameni sa $-x$. U antisimetričnoj talasnoj funkciji ova procedura menja znak funkcije. Sada ćemo pokazati dve stvari:

1) kako se ova osobina simetričnosti talasne funkcije može direktno izvesti iz Šredingerove jednačine bez njenog eksplicitnog rešavanja, i

2) kako se osobina simetrije može iskoristiti da se dokaže da je

$$H_{mm}^p = 0. \quad (16.2)$$

Razmotrimo prvo osobine simetričnosti Hamiltonijana i izaberimo harmonijski oscilator kao primer. Zamenimo x sa $-x$ i očigledno dobijamo

$$x^2 \rightarrow (-x)^2 = x^2. \quad (16.3)$$

x^2 je ostalo nepromenjeno kada se x zameni sa $-x$, ili drugim rečima x^2 je invarijantno u odnosu na transformaciju

$$x \rightarrow -x. \quad (16.4)$$

Kako je potencijalna energija harmonijskog oscilatora proporcionalna sa x^2 ova osobina invarijantnosti se prirodno primenjuje i na sam potencijal

$$V(-x) = V(x) \quad (16.5)$$

Na analogan način može se pokazati da je drugi izvod u odnosu na x , takodje invarijanta na transformaciju (16.4).

$$\frac{d^2}{dx^2} \rightarrow \frac{d^2}{d(-x)^2} = \frac{d^2}{dx^2} \quad (16.6)$$

Sada možemo da uopštimo da je za ovaj jednodimenzionalan problem Hamiltonijan invarijantan u odnosu na transformacije (16.4). Ako uzmemo odgovarajuću Šredingerovu jednačinu

$$\mathfrak{H}(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (16.7)$$

i zamenimo x sa $-x$, dobijamo

$$\mathfrak{H}(-x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (16.8)$$

Kako je pretpostavljeno da je Hamiltonijan invarijantan u odnosu na transformaciju (16.4) možemo zameniti $\mathfrak{H}(-x)$ sa $\mathfrak{H}(x)$ u (16.8),

$$\mathfrak{H}(x)\psi(-x) = E\psi(-x) \quad (16.9)$$

Ovo znači da ako je $\psi(x)$ svojstvena talasna funkcija (16.7), onda je $\psi(-x)$ takodje svojstvena talasna funkcija (16.7). Sada načinimo uprošćavajuću pretpostavku da postoji samo jednostruka (single) svojstvena talasna funkcija za energiju E . Reč “jednostruka” treba uzeti sa mnogo rezerve jer se talasne funkcije mogu razlikovati jedna od druge za konstantan numerički faktor.

Kao što vidimo iz (16.7) i (16.8) talasne funkcije $\psi(x)$ i $\psi(-x)$ pripadaju energiji E . One se mogu razlikovati najviše za konstantan faktor, koji ćemo nazvati α . Tako imamo jednačinu

$$\psi(-x) = \alpha\psi(x) \quad (16.10)$$

Ako zamenimo x sa $-x$ na obe strane jednačne (16.10) ona postaje

$$\psi(x) = \alpha\psi(-x) \quad (16.11)$$

Sada zamenimo desnu stranu (16.10) sa $\psi(-x)$ prema (16.11) dobijamo rezultat

$$\psi(-x) = \alpha\psi(x) = \alpha^2\psi(-x) \quad (16.12)$$

Kako znamo da funkcija ψ nije identički jednaka nuli, možemo obe strane podeliti sa $\psi(-x)$ i dobiti

$$\alpha^2 = 1 \quad (16.13)$$

i posle korenovanja

$$\alpha = \pm 1 \quad (16.14)$$

Zamenjujući ovaj rezultat u (16.1) dobija se relacija

$$\psi(-x) = \pm\psi(x) \quad (16.15)$$

Ovo je upravo jednačina koju smo želeli da dobijemo. Kao što se može videti sa slika 16.1 i 16.2 znak plus znači da je talasna funkcija simetrična, a znak minus da je antisimetrična. Vidimo da iz simetrije Hamiltonijana, sledi automatski da talasne funkcije treba da imaju određeno simetrično ponašanje.

Argumenti koje smo upravo pokazali mogu se neposredno generalizovati na tri dimenzije koristeći zamenu

$$x \rightarrow \vec{r} \quad (16.16)$$

i zamenjujući transformaciju (16.14) transformacijom

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad (16.17)$$

Ako je Hamiltonijan invarijantan u odnosu na (16.17) sledi, u analogiji sa (16.15) da je

$$\psi(-\vec{r}) = \pm\psi(\vec{r}) \quad (16.18)$$

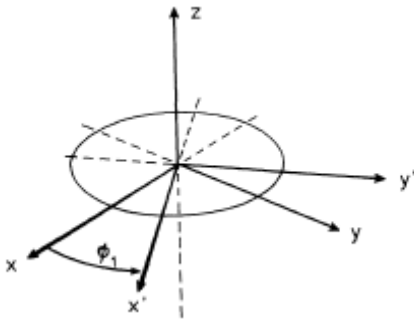
Ponašanje opisano (16.18) se naziva *parnost*. Ako je znak pozitivan, govori se o pozitivnoj parnosti (ili samo parno); ako je znak negativan onda je parnost negativna (ili samo neparnost). Prema tome, talasne funkcije oscilatora na slikama 9, 9a,b, imaju pozitivnu parnost za svako $n=0,2,4,\dots$ a negativnu parnost za neparno $n=1,3,5,\dots$.

Do sada smo pretpostavljali da jedna talasna funkcija (sa tačnošću do konstantog faktora) pripada jednoj E, ili drugim rečima da talasne funkcije nisu degenerisane. Može se pokazati, u detaljnijoj teoriji, da se čak i u slučaju degeneracije, degenerisane talasne funkcije mogu definisati tako da je zadovoljena jednačina (16.18) sve dok je hamiltonijan invarijantan u odnosu na transformaciju (16.17).

Pre nego što pomoću simetrije dokažemo da je (16.2) ispravna, razmotrimo još jedan primer simetrije. Imajući na umu problem vodonikovog atoma, koji je trodimenzionalan, istražićemo simetriju pri rotaciji u trodimenzionalnom prostoru; kao konkretan primer razmotrimo rotaciju koordinatnog sistema za ugao ϕ oko z ose. Pretpostavimo, kao na primeru vodonikovog atoma, da Hamiltonijan ostaje nepromenjen kada se koordinatni sistem rotira za $\phi=\phi_1$ oko z ose (slika 16.3)

$$\mathfrak{N}(r, \Phi + \Phi_1) = \mathfrak{N}(r, \Phi) \quad (16.19)$$

Konstanti ugao θ nije prikazan kao argument.



Slika 16.3. Rotacija koordinatnog sistema oko z ose za ugao ϕ_1 .

Ako u odgovarajućoj Šredingerovoj jednačini svuda umesto ϕ stavimo $\phi+\phi_1$ dobićemo

$$\mathfrak{N}(r, \Phi + \Phi_1)\psi(r, \Phi + \Phi_1) = E\psi(r, \Phi + \Phi_1) \quad (16.20)$$

ili koristeći rotacionu invarijantnost

$$\mathfrak{N}(r, \Phi)\psi(r, \Phi + \Phi_1) = E\psi(r, \Phi + \Phi_1) \quad (16.21)$$

Kako talasna funkcija koja se pojavljuje u (16.21) mora biti svojstvena funkcija i u originalnoj Šredingerovoj jednačini, moramo (bez degeneracije) da imamo po analogiji opisanoj ranije

$$\psi(r, \Phi + \Phi_1) = \alpha_{\Phi_1} \psi(r, \Phi) \quad (16.22)$$

Ovde je konstanta α , kao što je uostalom i eksplicitno naznačeno, funkcija ugla rotacije ϕ_1 . Želimo da ovu funkcionalnu zavisnost odredimo egzaktno. Da bi smo to realizovali, pišemo (16.22) ponovo, ali sa drugim uglom rotacije ϕ_2 .

$$\psi(r, \Phi + \Phi_2) = \alpha_{\Phi_2} \psi(r, \Phi) \quad (16.23)$$

Zamislamo sada da je Φ u (16.22) zamenjeno sa $\Phi + \Phi_2$. Ovo sada daje

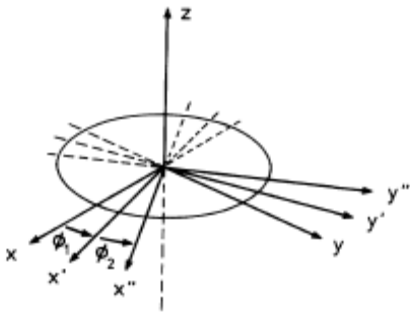
$$\psi(r, \Phi + \Phi_1 + \Phi_2) = \alpha_{\Phi_1} \psi(r, \Phi + \Phi_2), \quad (16.24)$$

ili koristeći (16.23) na desnoj strani

$$\psi(r, \Phi + \Phi_1 + \Phi_2) = \alpha_{\Phi_1} \alpha_{\Phi_2} \psi(r, \Phi) \quad (16.25)$$

Na drugoj strani mogli smo da zamenimo Φ_1 u (16.22) na obe strane jednačine sa $\Phi + \Phi_1$ što bi dovelo do

$$\psi(r, \Phi + \Phi_1 + \Phi_2) = \alpha_{\Phi_1 + \Phi_2} \psi(r, \Phi) \quad (16.26)$$



Slika 16.4. Sabiranje rotacija: dve rotacije koje su obavljene jedna za drugom se mogu zameniti jednom rotacijom

Uporedimo sada (16.26) sa (16.25). Odmah se vidi da su α -e povezane preko relacije

$$\alpha_{\Phi_1 + \Phi_2} = \alpha_{\Phi_1} \alpha_{\Phi_2} \quad (16.27)$$

Može se na matematički strog način pokazati da se (16.27) može zadovoljiti samo ako je

$$\alpha_{\Phi} = e^{im\Phi} \quad (16.28)$$

gde je m još uvek nepoznat parametar (sabiranje argumenata dovodi do množenja funkcija \rightarrow funkcije su eksponencijalne). Sada, shvatamo da svaka talasna funkcija mora da ostane ista kada se koordinatni sistem potpuno rotira po krugu, tj. za ugao 2π . Iz ovog uslova direktno dobijamo da je

$$e^{im2\pi} = 1. \quad (16.29)$$

Ovo se može ispuniti ako je m pozitivan ili negativan ceo broj. Da bi iskoristili ovaj rezultat, poslužićemo se ponovo jednačinom (16.22) uzimajući u njoj da je $\Phi=0$:

$$\psi(r, 0 + \Phi_j) = \alpha_{\Phi_j} \psi(r, 0). \quad (16.30)$$

Ako izostavimo indeks j i iskoristimo (16.28) konačno dobijamo relaciju

$$\psi(r, \Phi) = e^{im\Phi} \psi(r, 0), \quad m \text{ celobrojno} \quad (16.31)$$

Tako, našli smo da talasna funkcija ψ zavisi od ugla Φ na način koji je savršeno u skladu sa (10.82), rezultatom koji smo dobili za vodonikov atom.

Kako ovaj primer indicira, izuzetno važni zaključci o strukturi i ponašanju talasne funkcije pri transformacijama se mogu izvući iz razmatranja simetrija. Prirodno, mogu se razmatrati rotacije oko drugih osa, i rotacije oko raznih osa se takodje mogu sabirati da daju nove rotacije. Ponašanje talasne funkcije se tretira takozvanom teorijom reprezentacije rotacionih grupa, koja je medjutim izvan opsega ove knjige. Nadamo se, medjutim, da će čitalac steći osećaj za način na koji simetrija originalnog problema (tj. Hamiltonijana) može da dovede do izvesnog transformacionog ponašanja talasnih funkcija.

16.1.3. Selekciona pravila.

Selekciona pravila smo već sreli nekoliko puta u ovoj knjizi. Kao što smo videli sprezanje atoma sa spoljašnjim električnim poljima, naročito sa poljem zračenja (svetlost), dovodi do prelaza izmedju elektronskih stanja u atomu. Medjutim ovi prelazi se odigravaju (u prvom redu) kada je odgovarajući matrični elemenat spoljašnjeg polja H_{mn}^P različit od nule. Ako je matrični elemenat jednak nuli onda je prelaz zabranjen; tako dobijamo selekciona pravila za odigravanje prelaza. Sada ćemo pokazati, koristeći nekoliko jednostavnih primera, kako iz osobina simetrije talasne funkcije sledi da su izvesni matrični elementi identični jednaki nuli. Ovo je nezavisno od oblika koji talasna funkcija može da ima.

Kao prvi primer razmotrimo integral (16.1) bez faktora e u matričnom elementu. Ako zamenimo funkcije Φ_n i Φ_m talasnim funkcijama ψ koje sada razmatramo, dobijamo

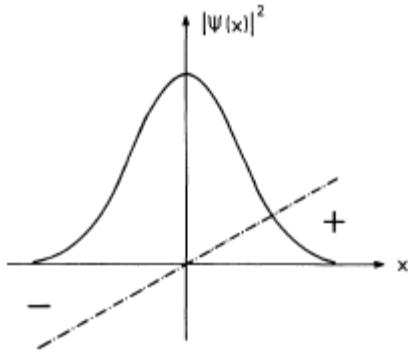
$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) x \psi(x) dx \quad (16.32)$$

gde smo izabrali jednodimenzionalni slučaj (za intuiivnu sliku ovog integrala vidi sliku 16.5). Preimenujmo promenljivu integracije x , tako da zamenimo x sa $-x$:

$$x \rightarrow -x. \quad (16.33)$$

Vrednost integrala, naravno ostaje ista. Medjutim, prateći pojedinačne promene u integralu (16.32)

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(-x)(-x)\psi(-x)d(-x) \quad (16.34)$$



Slika 16.5 . Objašnjenje integrala (16.32). Integral se dobija množenjem vrednosti funkcije x (-.-) sa vrednostu funkcije $|\psi|^2$ (____) u svakoj tački duž x ose i onda je proizvod integraljen preko svih vrednosti x . Kao što se može videti sa dijagrama, proizvod za svaku vrednosti x ima istu vrednost kao i proizvod za $-x$ ali suprotni znak. Kada se sabere, svaki par ima sumu nula, i tako se ovaj integral anulira.

Promenimo granice i znak diferencijala i dobijamo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(-x)(-x)\psi(-x)dx \quad (16.35)$$

Sada koristimo osobinu simetrije talasne funkcije, tj. relaciju transformacije (16.15). Transformacija (16.4) dovodi da je $\psi^*\psi$ invarijantno, tako da se integral (16.35) razlikuje od originalnog integrala (16.32) samo po znaku. Tako dobijamo relaciju

$$I = -I \quad (16.36)$$

koja se naravno može zadovoljiti samo ako je

$$I = 0. \quad (16.37)$$

Ovaj rezultat je od izuzetne važnosti. On nam pokazuje da je vrednost integrala jednaka nuli i to bez obavljanja bilo kakve integracije. Jedino je korišćena relacija simetrije.

Šta bi se desilo da smo računali matični element sa različitim indeksima m i n ? Ako je operator perturbacije ponovo x dobilo bi se sledeće: ako Φ_n i Φ_m imaju istu

parnost rezultat bi opet bio jednak nuli. Integral može biti različit od nule (nenulti) ako je parnost Φ_n i Φ_m različita. Ovo je najprostiji primer selekcionog pravila.

Drugi primer koji je posebno važan za atomski omotač, koji ćemo opet da razmatramo je dipolni matični elemenat, ali sada između talasnih funkcija vodonikovog atoma. Ispitaćemo matični elemenat oblika

$$I_z = \int \psi_{n,l,m}^*(r) z \psi_{n',l',m'}(r) dV \quad (16.38)$$

Nadalje ćemo koristiti polarne koordinate u kojima (16.38) ima oblik

$$I_z = \int dV \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \Phi) r \cos \theta \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \Phi). \quad (16.39)$$

Da bi smo odredili kada je matični elemenat I_z identički jednak nuli, ponovo koristimo relaciju simetrije. Ovaj put, međjutim, razmatramo rotaciju oko z ose. Zamislimo rotaciju za ugao Φ_0 . Ovo transformiše (16.39) u

$$I_z = e^{-i(m-m')\Phi_0} I_z \quad (16.40)$$

što se lako može videti iz transformacionih osobina izraženih u (16.31). Leva strana normalno mora ostati I_z . Jednačina (16.40) se može zadovoljiti na dva načina, sa $I_z = 0$ ili, $I_z \neq 0$. U drugom slučaju m mora biti jednako sa m' . Ovo je drugi slučaj selekcionog pravila. Ako perturbacioni operator sadrži dipolni momenat u z pravcu, matični elementi se mogu razlikovati od nule ako je $m=m'$.

Sada ćemo izvesti selekciono pravilo za x i y komponentu dipolnog momenta razmatrajući integrale

$$I_x = \int dV \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \Phi) x \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \Phi) \quad (16.41)$$

i

$$I_y = \int dV \psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \Phi) y \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \Phi) \quad (16.42)$$

Pomnožićemo drugi integral sa i i sabrati sa prvim, i takodje ćemo x i y izraziti u sfernim koordinatama. Dobijamo

$$I_x + iI_y = \int dV \psi_{n,l,m}^* r \sin \theta e^{i\phi} \psi_{n',l',m'}. \quad (16.43)$$

Ako sada ponovo obavimo rotaciju za ugao Φ_0 oko z ose, dobijamo po potpunoj analogiji sa prethodnim slučajem

$$I_x + iI_y = e^{-i(m-l-m')\Phi_0} (I_x + iI_y) \quad (16.44)$$

odavde neposredno sledi da je

$$I_x + iI_y = 0 \quad \text{za} \quad m \neq m'+1 \quad (16.45)$$

i slično, oduzimajući (16.41) i (16.42) dobija se

$$I_x - iI_y = 0 \quad \text{za} \quad m \neq m'-1 \quad (16.46)$$

Sumarno, ako je $m \neq m+1$ i $m \neq m-1$ onda je

$$I_x = 0 \quad \text{i} \quad I_y = 0. \quad (16.47)$$

Ovde smo otkrili drugo selekciono pravilo: I_x ili I_y mogu biti ne nulti samo ako je $m=m'+1$ ili $m=m'-1$.

Iz pravila (16.40, 45 i 46) može se izvesti koji se prelazi u atomu mogu izazvati poljem zračenja. Ako je polje zračenja polarisano u z pravcu, mogući su samo prelazi $m=m'$. Medjutim ako je polarizacija u x i y pravcu onda su mogući i prelazi sa

$$m = m' \pm 1. \quad (16.48)$$

Ovo su σ i π prelazi sa kojima smo se upoznali u sekciji 13.3.2.

Selekciono pravilo za ugaoni moment elektrona je

$$l = l' \pm 1, \quad (16.49)$$

i može se izvesti iz matričnog elementa (16.38) na osnovu razmatranja koja su u principu slična prethodnim, ali zahtevaju nešto obimniju matematiku. Osnovni matrični element se događa kada se svetlost, ili preciznije, svetlosni kvant, apsorbuje ili emituje (vidi takodje sekciju 16.1.4). Kako se ukupni ugaoni momenat elektrona i svetlosnog kvanta očuvava, može se iz (16.49) izvesti da kvant svetlosti ima ugaoni momenat (spin) jednak \hbar .

Materija koja je do sada izneta u ovoj Glavi se može sumirati na sledeći način: osobine invarijantnosti operatora Hamiltonijana dovode do izvesnih transformacionih osobina talasnih funkcija. Iz transformacionih osobina talasnih funkcija i perturbacionog operatora (u predstavljenom slučaju to je dipolni operator), može se na strog način odrediti koji matrični elementi se identički anuliraju a koji u principu mogu biti različiti od nule. Medjutim, ova razmatranja ne daju informacije o veličini matričnih elemenata, i može se desiti da se još neki matrični elementi anuliraju iz drugih razloga. Ipak, razmatranja zasnovana na simetrijama daju tačna predviđanja i zato ne bi trebalo da bude iznenadjujuće da takva razmatranja generalisana na korektan način, imaju osnovnu ulogu u fizici elementarnih čestica.

16.1.4. Selekciona pravila i multipolno zračenje.

U ovoj Glavi primarno smo se bavili matričnim elementom

$$\int \psi^*_n(r) \exp \psi_m(r) dV \quad (16.50)$$

S ovim smo se sreli ranije u Sekciji 15.3, gde smo proučavali efekat svetlosnog talasa na atom. Takodje, matrični element (16.50) se pojavljivao u proizvodnji svetlosti u atomskim prelazima. U okviru ovog uvoda, ne možemo da idemo u detalje, ali ćemo opisati osnovne ideje. Kao što znamo iz klasične elektrodinamike oscilujući dipol generiše elektromagnetske talase. Dipol se matematički opisuje dipolnim momentom

$$\vec{P} = -e\vec{r}(t) \quad (16.51)$$

gde je \mathbf{r} vektor od pozitivnog ka oscilujućem negativnom naelektrisanju. Kao i obično pretpostavljamo da je oscilovanje čisto harmonijsko, $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \sin \omega t$. Dipolni momenat (16.51) se pojavljuje u Maxwellovim jednačinama elektromagnetizma kao “izvorni član”. (Za čitaoce koji su više zainteresovani, ovo se može formulisati preciznije: U Maxwellovim jednačinama $\text{rot} \vec{H} = \vec{j} + d\vec{D}/dt$, polarizacija \mathbf{P} se pojavljuje u \mathbf{D} ako je prisutna izvesna materija, u ovom slučaju to je atom. U klasičnom slučaju, ovo se može izraziti sa (16.51) ili ako je prisutno nekoliko atoma, sumom nekoliko izraza oblika (16.51)). Sada se postavlja pitanje da li postoji kvatno teorijski analogon ovom izvornom članu u (16.51). Pozovimo se sada na tranzicionu tabelu u Sekciji 9.3.4, i i pridružimo klasičnoj obsevalbi “dipolni momenat $-e\vec{r}(t)$ ” operator $-e\hat{r}$ i očekivanu vrednost

$$\int \psi^*(r,t) (-e\vec{r}) \psi(r,t) dV. \quad (16.52)$$

Šta talasna funkcija $\psi(r,t)$ ovde predstavlja. Da bi smo dobili neki uvid zamislimo atom sa dva energetska nivoa E_1 i E_2 i odgovarajuće talasne funkcije $\Phi_1(r)$ i $\Phi_2(r)$. Da bi smo generalisali oscilator, nagradimo superpoziciju u obliku “talasnog paketa”,

$$\psi(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_1 t/\hbar} \Phi_1(r) + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iE_2 t/\hbar} \Phi_2(r), \quad (16.53)$$

gde faktori $1/\sqrt{2}$ služe radi normalizacije funkcije $\psi(r)$. Zamenimo (16.53) u (16.52) i izmnožimo pojedinačne članove. Rezultat je suma izraza u obliku (16.50), u kojima m i n uzimaju vrednosti 1 i 2. Pretpostavimo, kao i gore da se

$$\int \Phi_1^* e\vec{r} \Phi_1 dV \quad \text{i} \quad \int \Phi_2^* e\vec{r} \Phi_2 dV$$

anuliraju. Onda, (16.52) dobija formu

$$\frac{1}{2} \int \Phi_1^*(r) (-e\vec{r}) \Phi_2(\vec{r}) dV \cdot e^{-i\omega t} + c.c.^1 \quad (16.54)$$

¹ Ovde i na dalje, c.c indicira kompleksno konjugovano od prethodnog izraza

gde smo takodje uveli skraćenicu $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$. Očekivane vrednosti dipolnog momenta, tako u stvari osciluju kao klasični dipol i generišu odgovarajuće klasično elektromagnetsko polje. Na ovaj način veza izmedju dipolnog matričnog elementa i dipolnog zračenja postaje jasna.

Znamo iz klasične fizike, da se zračenje stvara ne samo oscilujućim dipolima, već takodje i drugim oscilirajućim naelektrisanjima pa čak i preraspodelom struje. Petlja koja provodi električnu struju deluje kao magnetni dipol. Ako menjamo struju kroz petlju, na primer kao sinusni talas, magnetni dipolni momenat oscilira i generiše “magnetno dipolno zračenje”. Da li se takvo polje zračenja takodje može generisati u atomskim prelazima.? Ovo je u stvari moguće ali matrični elementi (16.52) i (16.54) više nisu dovoljni da to opišu matematički. Umesto toga moramo se poslužiti preciznijom teorijom interakcije izmedju svetlosti i elektrona.

Zanemarujući konstante, odgovarajući deo Šredingerove jednačine je

$$e\vec{p} \cdot \vec{A}, \quad (16.55)$$

gde $\vec{p} = -i\hbar\Delta$, jeste operator momenta, i \mathbf{A} je vektorski potencijal svetlosnog polja. Izraz (16.55) smo već sreli u Sekciji 14.1 tj. (14.9). Tamo se vektorski potencijal odnosio na konstanto magnetsko polje; ovde opisuje elektromagnetsko polje. Ako izrazimo \mathbf{A} u obliku ravanskih talasa (u kompleksnoj notaciji) umesto izraza (16.55) imamo formu

$$e\vec{p} \cdot \vec{e} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (16.56)$$

u kojoj je \mathbf{e} vektor polarizacije svetlosnog talasa sa talasnim brojem \mathbf{k} . Matrični elemenat koji se sada pojavljuje u perturbacionoj teoriji je,

$$e \int \Phi_n^*(\vec{r}) \vec{p} \cdot \vec{e} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Phi_m(r) dV \quad (16.57)$$

i uzima mesto (16.50). Pošto je talasna dužina λ generalno veća od domena prostiranja a talasne funkcije Φ , možemo proceniti $\vec{k} \cdot \vec{r} = 2\pi r / \lambda \ll 1$ i razvijemo eksponencijalnu funkciju u red

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \quad (16.58)$$

Ako ovo zamenimo u (16.57), prvi član je

$$\int \Phi_n^*(\vec{r}) e\vec{p} \cdot \vec{e} \Phi_m(r) dV \quad (16.59)$$

U specijalnom slučaju, kada je \mathbf{e} paralelno sa x osom, i $n=1$, $m=2$, imamo

$$\int \Phi_1^*(\vec{r}) e p_x \Phi_2(r) dV \quad (16.60)$$

U kvantnoj mehanici je precizno demonstrirano da je (16.60) identično sa

$$-im\omega \int \Phi_1^*(\vec{r}) e x \Phi_2(r) dV \quad \text{gde je } \omega = (E_2 - E_1)/\hbar; m \text{ je masa čestica} \quad (16.61)$$

što je, zanemarujući numerički faktor, slično dipolnom matičnom elementu. Postoje slučajevi u atomskim prelazima, kada se (16.61) anulira. (Ovo su zabranjeni električni dipolni prelazi). Onda, matični elementi izvedeni iz drugog člana (16.58)

$$ie \int \Phi_1^*(\vec{r}) (\vec{p} \cdot \vec{e})(\vec{k} \cdot \vec{r}) \Phi_2(\vec{r}) dV \quad (16.62)$$

postaju značajni. Ovo se može preurediti (što neće biti demonstrirano ovde) i postaje (osim za faktor ωme)

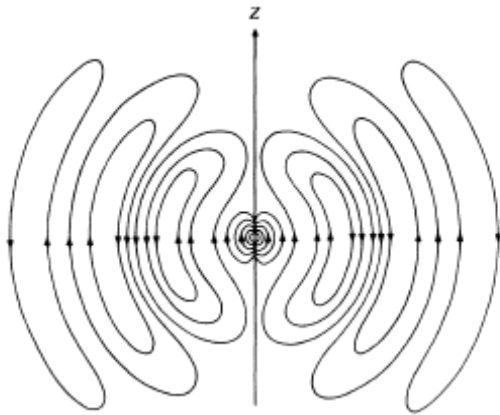
$$\int \Phi_1^*(\vec{r}) [-e\vec{r}(\vec{k} \cdot \vec{r})] \Phi_2(\vec{r}) dV. \quad (16.63)$$

Da bi se ispostavila veza sa klasičnom fizikom, zamenimo integral po \mathbf{r} diskretnom sumom preko tačaka \mathbf{r}_j od kojih je svaka sa naelektrisanjem ($-e_j$). Onda

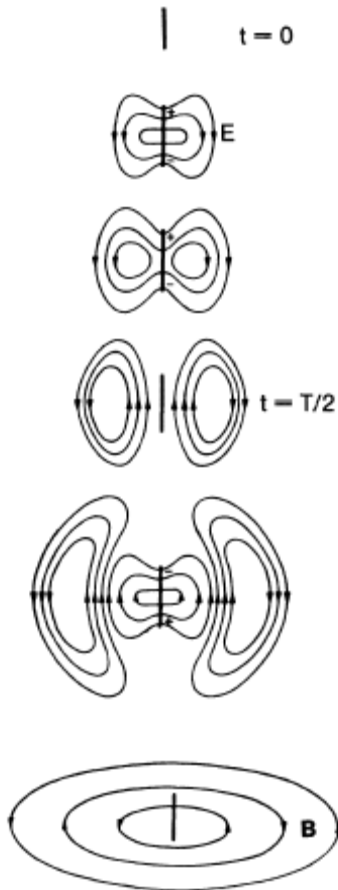
$$(16.63) \rightarrow \sum_j (-e_j) \vec{r}_j (\vec{k} \cdot \vec{r}_j). \quad (16.64)$$

Upravo se ova suma pojavljuje kao “izvorni član” u klasičnoj teoriji elektromagnetskih polja (tamo se naziva “Hertzov vektor”). Poznato je iz teorije da suma predstavlja superpoziciju električnog kvadripolnog momenta i magnetnog dipolnog momenta, čije oscilacije proizvode odgovarajuće polje zračenja. (U slučaju magnetnog dipola, koristi se činjenica da je $\vec{r} = i\omega\vec{r}$). Tako, dobijamo vezu jedan na jedan korespodenciju između kvantne teorije i klasične fizike u odnosu na radijacione osobine atoma i klasičnih izvora, kao što Borov princip korespodencije zahteva.

Polja zračenja električnih i magnetnih dipola su prikazana na slikama (16.6 i 16.7). Teorija ocrтана ovde, u kojoj se polje zračenja tretira klasično, u skladu sa Maxwellovim jednačinama, ali je “izvorni član” uveden kao kvantno mehanička očekivana vrednost, se često u literaturi naziva semiklasična teorija.



Slika 16.6. Polje zračenja izvora električnog dipola. Dipol oscilira u z pravcu. Linije spajaju elemente električnog polja \mathbf{E} koje imaju istu fazu. Polje zračenja magnetnog dipola je formalno isto kao i polje električnog dipola ako zamenimo električni dipolni moment \mathbf{p} sa magnetnim dipolnim momentom $\boldsymbol{\mu}$ i istovremeno učinimo zamene $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{B}$ i $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{E}$.



Slika 16.7. Vizuelizacija vremenske zavisnosti zračenja Hertzovog dipola. T je period oscilovanja.

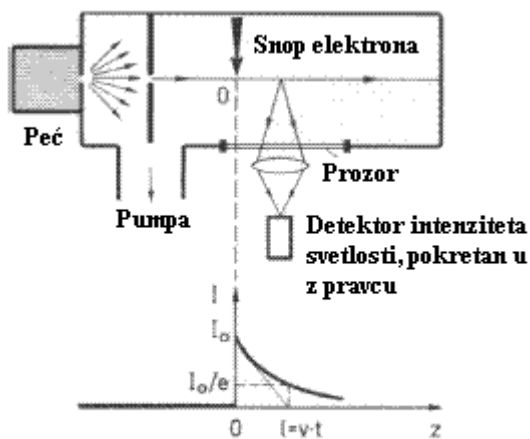
16.2. Širina i oblik linija

Kao što je pokazano u Šredingerovoj teoriji elektroni su u određenim energetske stanja u atomu. Ako je elektron u nekom ekscitovanom stanju, on odlazi u niže stanje emisijom kvanta svetlosti. Rezultat ovoga je da život ekscitovanog stanja nije

beskonačan. U klasičnoj elektrodinamici, pokazuje se da energija Hertzovog oscilatora (=oscilirajući dipol) opada eksponencijalno sa vremenom. Merenje eksitovanih atoma pokazuje (Slika 16.8) da intenzitet njihovog zračenja takodje opada eksponencijalno. Takvo ponašanje se može očekivati prema principu korespodencije (Seksija 8.11). U suštini, kvantno mehanički tretman zračenja, koji ne može biti predstavljen ovde, pokazuje da broj N eksitovanih atoma opada prema

$$N = N_0 e^{-2\gamma t} \quad (16.65)$$

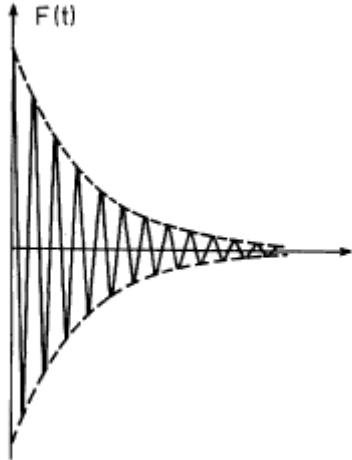
$1/(2\gamma)$ je vreme t_0 za koje broj atoma N opadne na N/e i naziva se vreme života stanja.



Slika 16.8. Vreme raspada eksitovanih atomskih stanja se može meriti, na primer uređajem prikazanim ovde. Atomi neutralnog snopa se podižu u definisano eksitovano stanje ozračivanjem elektronima odgovarajuće kinetičke nergije ili laserskom svetlošću. Koristi se pokretni uređaj za merenje intenziteta zračenja duž linije leta. Brzina atoma je poznata, tako da radijacioni raspad eksitovanih stanja duž leta kroz komoru se može iskoristiti za računanje vremena raspada, ili vremena života eksitovanih stanja.

U svetlu statističke interpretacije kvantne mehanike (16.65) je kvantno mehanička srednja vrednost koja opisuje ponašanje velikog broja atoma, tj. ansambla. Za jedan atom, emisija se događa u potpuno slučajnom trenutku. U analogiji sa (16.65), amplituda emitovane svetlosti opada eksponencijalno. Amplituda polja zračenja F ima oblik (16.9) u kompleksnoj notaciji

$$F(t) = F_0 (e^{-\gamma + i\omega_0 t} + c.c.), t > 0. \quad (16.66)$$



Slika 16.9. Eksponencijalno opadanje amplitude polja zračenja.

Ovde je ω_0 dato sa $(E_0 - E_f)/\hbar$ gde su E_0 i E_f energije inicijalnog i finalnog atomskog stanja, respektivno, i F_0 je stvarna amplituda.

Pretpostavimo da se ekscitacija dogodi u trenutku $t=0$, tako da za $t < 0$ nema svetlosnih talasa. Ako upotrebimo spektrometar da bi proučavali emitovanu svetlost, naćićemo da se svetlost sastoji iz monohromatskih komponenti, tj. talasa oblika

$$c(\omega)e^{i\omega t} \quad (\text{u kompleksnom zapisu}),$$

gde je $\omega = 2\pi c/\lambda$ (λ talasna dužina; c brzina svetlosti). Amplituda polja zračenja se može predstaviti kao superpozicija takvih talasa:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(\omega)e^{i\omega t} d\omega. \quad (16.67)$$

Ova dekompozicija je matematički poznata kao Furijeova transformacija. Pokazano je u Furijeovoj teoriji da se Furijeovi koeficijenti $c(\omega)$ mogu naći kao

$$c(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (16.68)$$

Intenzitet monohromatske svetlosti sa frekvencijom ω je dat sa

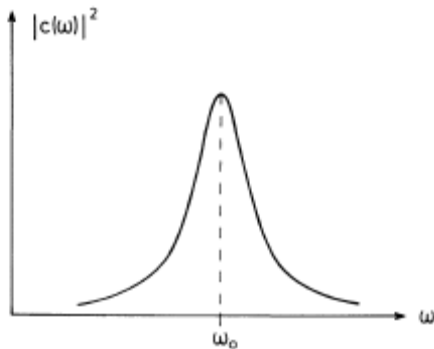
$$|c(\omega)|^2 \quad (16.69)$$

Za eksponencijalno opadajuće svetlosno polje (16.66) spektralna raspodela je

$$c(\omega) = -F_0 \left(\frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma} + \frac{1}{i(-\omega_0 - \omega) - \gamma} \right). \quad (16.70)$$

kako je $(\omega_0 - \omega) \ll (\omega_0 + \omega)$ i $\gamma \ll (\omega_0 + \omega)$ ($\omega > 0$), drugi član u (16.70) je mnogo manji nego prvi i može se zanemariti. Raspodela intenziteta je onda

$$|c(\omega)|^2 = -F_0^2 \left(\frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \right). \quad (16.71)$$



Slika 16.10. Lorentzova linija

Spektralna linija sa raspodelom intenziteta datoj u (16.71) i prikazanoj na Slici 16.10 se naziva Lorentzova linija. Njena širina na polovini visine je data vremenom raspada t_0 prema $\gamma = 1/(2t_0)$. Širina linije uvedena ovde se naziva prirodna širina. Tipične numeričke vrednosti su $t_0 \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ s (10^{-8} s odgovara $5 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ ili 15 MHz, i tako je $\gamma = 10^8 - 10^9$ s⁻¹).

Intuitivno je razumljivo da se elektronske orbitale atoma gasa mogu perturbirati sudarima između atoma. Ovo konstantno izaziva promenu u emitovanoj svetlosti, što rezultira u širenju linije, nazvanom sudarno širenje. Ako su atomi u čvrstom telu, oni konstantno interaguju preko oscilacija rešetke, što ponovo disturba elektronske orbitale i dovodi do širenja linije. U ovom slučaju, atomi su svi identični, i rezultujuće širenje linije je "homogeno", "Nehomogeno širenje linije" s događa kada pojedinačni atomi, koji su prvobitno bili identični, postaju različiti usled dodatnih fizičkih uslova. Na primer, atomi u čvrstim telima mogu da zauzimaju različite pozicije u kristalnoj rešetki, tako da se pojedinačni elektroni različito pomeraju. Ova pomeranja često se nalaze u kontinuumu i njihovi intenziteti pretpostavljaju Gausovu raspodelu.

Drugi primer nehomogenog širenja linije je Doplerovo širenje u gasovima. Prema Doplerovom principu frekvencija emitovane svetlosti atoma koji se kreće prema posmatraču sa brzinom v se razlikuje od one emitovane od atoma u miru za

$$\omega = \omega_0(1 \pm v/c), \quad (16.72)$$

gde je c brzina svetlosti. Frekvencija se povećava kada se atomi kreću ka posmatraču, i opada kada se kreću od njega. Zamislimo sada gas u termičkoj ravnoteži. Prema Bolcmanovoj raspodeli (2.8) broj atoma čije su komponente brzine v u pravcu opažene svetlosti leže u intervalu $v, v+dv$ je dat sa

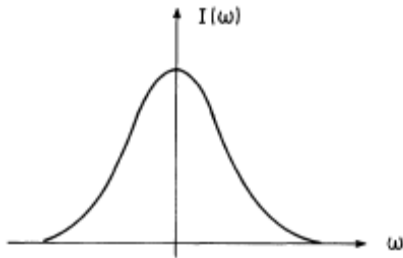
$$n(v)dv = N \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} dv. \quad (16.73)$$

N je ukupni broj atoma, k je Bolcmanova konstanta, T je absolutna temperatura, m_0 je masa atoma. (Razlika između (2.7) i (16.73) je u tome što se (2.7) odnosi na trodimenzionalno kretanje atoma gasa, dok se (16.73) odnosi na jednu komponentu brzine v). Pošto je prema (16.72) promena frekvencije u vezi sa brzinom v , dobijamo za raspodelu intenziteta kao

$$I(\omega) = \text{const} \cdot e^{-\frac{m_0 c^2 (\omega_0 - \omega)^2}{2kT \omega_0^2}}. \quad (16.74)$$

kao što je prikazano na slici 16.11. Ukupna širina linije na polovini visine je data sa

$$\Delta\omega_D = \frac{2\omega_0}{c} \left(2 \ln 2 \cdot \frac{kT}{m_0} \right)^{1/2} \quad (16.75)$$



Slika 16.11. Linija Gausovog oblika

Prema (16.75) Doplerova širina spektralne linije $\Delta\omega_D = 2\pi\Delta\nu_D$ je tako proporcionalna i frekvenciji i kvadratnom korenu temperature. Doplerov pomeraj žute D linije natrijuma na $T=500$ K, je $\Delta\omega_D=1700$ MHz, ili $(1/\lambda)=0.056$ cm^{-1} . Za optičke spektralne linije, ova širina je značajno veća nego prirodna širina γ (vidi 16.71).

Suprotno ovome, Doplerovo širenje mikrotalasa ili radiofrekventnih prelaza između ekscitovanih atomskih stanja (koji se mogu proučavati double resonance methods, vidi sekciju 13.3.7) je generalno manja nego prirodna širina. Na frekvenciji $\nu < 10^{10}$ Hz, Doplerova širina na istoj temperaturi je, prema (16.75), $< 10^4$ Hz. Spektralna

rezolucija takvih dvostruko rezonantnih metoda, nije više ograničena Doplerovim širenjem.

Doplerovo širenje se takodje događa u atomima koji su inkorporirani u čvrstim telima i vibriraju na visokim temperaturama.

Kao što smo videli u Glavama 8 i 12 postoji znatan broj interesantnih pomeraja i cepanja linija. Da bi se oni merili precizno, širina linije mora da bude mala u poredjenju sa ovim pomerajima ili cepanjima. Zato ćemo, u Glavi 22, diskutovati metode kojima se širenje linije može izbeći, posebno Doplerovo širenje čime je omogućeno spektroskopija bez Doplerovog širenja (Doppler free spectroscopy). Jednostavni metodi za smanjivanje Doplerovog širenja koriste hladjenje izvora snopa atoma koji se izučava. Da bi se smanjilo sudarno širenje, mora se osigurati da je srednje vreme leta između dva sudara atoma sa atomom veće od srednjeg života ekscitovanog stanja. Ovo se obavlja smanjivanjem pritiska u aparaturnama.