

Wykład 36

Promieniowanie atomów

W stanie podstawowym atom zajmuje poziom o najniższej energii. Jeżeli nie ma zewnętrznych zaburzeń, to atom przebywa w stanie podstawowym nieskończenie długo. Atom przechodzi do stanu wzbudzonego kosztem energii doprowadzonej z zewnątrz (promieniowanie albo zderzenie).

Absorpcja i emisja promieniowania

Absorpcja promieniowania polega na tym, że atom znajdujący się w stanie E_a , dzięki pochłonięciu fotonu o energii $h\nu_{ba} = E_b - E_a$ przechodzi do wyższego stanu energetycznego E_b . Liczba przejść atomów ze stanu E_a do stanu E_b pod wpływem absorpcji światła zachodzących w ciągu 1 sekundy $(dN/dt)_{abs}$, jest proporcjonalna do liczby atomów N_a znajdujących się w stanie E_a oraz do gęstości energii promieniowania ρ . Wprowadzając współczynnik proporcjonalności B_{ab} możemy zapisać

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_a B_{ab} \rho . \quad (36.1)$$

W mechanice kwantowej udowodniono, że promieniowanie o częstotliwości $\nu_{ba} = (E_b - E_a)/h$ wywołuje nie tylko przejście atomu ze stanu E_a do stanu E_b . Pod wpływem tego promieniowania możliwe jest przejście odwrotne - ze stanu E_b do stanu E_a . Takie przejście nie jest związane z pochłonięciem fotonu, a odwrotnie jest związane z *emisją fotonu* o częstotliwości ν_{ba} . Proces emisji fotonu atomem pod wpływem promieniowania nazywa się *emisją wymuszoną*. Liczba przejść atomów ze stanu E_b do stanu E_a pod wpływem padającego światła zachodzących w ciągu 1 sekundy $(dN/dt)_{em.wym.}$, jest proporcjonalna do liczby atomów N_b znajdujących się w stanie E_b oraz do gęstości energii promieniowania ρ . Wprowadzając współczynnik proporcjonalności B_{ba} możemy zapisać

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em.wym.} = N_b B_{ba} \rho . \quad (36.2)$$

Atom w stanie wzbudzonym E_b jest układem nietrwałym i zawsze po pewnym czasie przechodzi samorzutnie do stanów o mniejszej energii. Ten proces emisji nazywa się *emisją spontaniczną*. (Emisja spontaniczna jest związana z istnieniem *próżni fizycznej*, jednak omówienie tego pojęcia przekracza poziom niniejszego wykładu). Emisja spontaniczna nie wymaga istnienia padającego fotonu, a zatem liczba przejść spontanicznych atomów ze stanu E_b do stanu E_a zachodzących w ciągu 1 sekundy $(dN/dt)_{em.spont.}$, jest proporcjonalna tylko do liczby atomów N_b znajdujących się w stanie E_b . Wprowadzając współczynnik proporcjonalności A_{ba} możemy zapisać

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{em.spont.} = N_b A_{ba} . \quad (36.3)$$

Współczynniki B_{ab} , A_{ba} i B_{ba} po raz pierwszy wprowadził Einstein. Z tego powodu te współczynniki nazywają się *współczynnikami Einsteina*.

Współczynniki Einsteina są związane ze sobą. Związek pomiędzy nimi można znaleźć rozważając zachowanie układu złożonego z N identycznych atomów, pozostającego w równowadze termodynamicznej z promieniowaniem. Rozkład obsadzeń poziomów energetycznych atomów takiego układu w temperaturze T określa *prawo Boltzmann*. Zgodnie z tym prawem obsadzenia N_a i N_b w stanie równowagi termicznej są odpowiednio równe

$$N_a = C \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (36.4)$$

$$N_b = C \cdot \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right), \quad (36.5)$$

gdzie $C = N / \sum \exp(-E_i / kT)$ jest stała.

Zwykle energia wzbudzonych poziomów atomowych jest rzędu kilku eV. A zatem, żeby współczynnik E_a / kT był rzędu jedynki kT musi być rzędu kilku eV. Dla temperatur $T < 1000$ K iloczyn $kT < 0,1$ eV, a zatem $\exp(-E_a / kT) \approx \exp(-10) \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Oznacza to, że w tych warunkach tylko nieznacząca część atomów znajduje się w stanach wzbudzonych.

W stanie równowagi, liczba przejść do stanów wyższych musi być równa liczbie przejść do stanów niższych. A zatem ze wzorów (36.1)-(36.3) znajdujemy

$$N_a B_{ab} \rho = N_b B_{ba} \rho + N_b A_{ba} . \quad (36.6)$$

Skąd

$$\rho = \frac{N_b A_{ba}}{N_a B_{ab} - N_b B_{ba}} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{(N_a B_{ab} / N_b B_{ba}) - 1} . \quad (36.7)$$

Ze wzorów (36.4) i (36.5) wynika, że

$$N_a / N_b = \exp[(E_b - E_a) / kT] = \exp(h\nu_{ba} / kT) ,$$

a zatem wzór (36.7) możemy przepisać w postaci

$$\rho = \frac{N_b A_{ba}}{N_a B_{ab} - N_b B_{ba}} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{(B_{ab} / B_{ba}) \exp(h\nu_{ab} / kT) - 1} . \quad (36.8)$$

Skorzystamy teraz z oczywistego postulatu mówiącego, że gdy temperatura dąży do nieskończoności gęstość promieniowania musi też dążyć do nieskończoności. Przy $T \rightarrow \infty$ ze wzoru (36.8) otrzymujemy

$$\rho(T \rightarrow \infty) = \frac{A_{ba}}{B_{ab} - B_{ba}} \rightarrow \infty . \quad (36.9)$$

Równanie (36.9) będzie spełnione tylko wtedy, gdy

$$B_{ab} = B_{ba} . \quad (36.10)$$

A zatem współczynniki Einsteina, określające absorpcję i emisję wymuszoną atomu są równe sobie.

Związek między współczynnikami Einsteina dla emisji spontanicznej i wymuszonej znajdziemy zakładając, że promieniowanie które pada na układ atomów jest promieniowaniem doskonale czarnego ciała. Dla doskonale czarnego ciała gęstość energii promieniowania dla częstości ν_{ba} jest wyrażona wzorem Plancka

$$\rho(\nu_{ba}, T) = \frac{8\pi\nu_{ba}^2}{c^2} \frac{h\nu_{ba}}{\exp(h\nu_{ba} / kT) - 1} . \quad (36.11)$$

Biorąc pod uwagę (36.10) oraz porównując wzory (36.8) i (36.11) otrzymujemy

$$\frac{8\pi\nu_{ba}^2}{c^2} \frac{h\nu_{ba}}{\exp(h\nu_{ba}/kT)-1} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu_{ba}/kT)-1} .$$

Skąd mamy

$$A_{ba} = \frac{8\pi h \nu_{ba}^3}{c^2} B_{ba} . \quad (36.12)$$

Korzystając ze wzoru (36.12) znajdziemy stosunek mocy promieniowania emisji spontanicznej W_{spont} do mocy promieniowania wymuszonego W_{wym} dla układu promieniującego w równowadze termodynamicznej. Zgodnie ze wzorem (36.3) moc promieniowania emisji spontanicznej wynosi

$$W_{spont} = N_b A_{ba} \cdot h\nu_{ba} . \quad (36.13)$$

Moc promieniowania wymuszonego, zgodnie ze wzorem (36.2) jest równa

$$W_{wym.} = N_b B_{ba} \rho \cdot h\nu_{ba} . \quad (36.14)$$

Biorąc pod uwagę wzory (36.11), (36.12) otrzymujemy

$$\frac{W_{spont}}{W_{wym}} = \frac{A_{ba}}{B_{ba} \rho} = \exp\left(\frac{h\nu_{ba}}{kT}\right) - 1 . \quad (36.15)$$

Ze wzoru (36.15) wynika, że ze wzrostem temperatury, jak też długości fali ($\lambda_{ba} = c/\nu_{ba}$) udział promieniowania wymuszonego w stosunku do promieniowania spontanicznego rośnie.

Promieniowanie elektryczne i magnetyczne różnej multipolowości

Atom stanowi układ cząstek naładowanych elektrycznie. Elektryczne i magnetyczne właściwości takiego układu możemy traktować za pomocą momentów atomu: momentu dipolowego atomu, momentu kwadrupolowego atomu oraz momentów Q_m elektrycznych i magnetycznych wyższej multipolowości. Oddziaływanie tych momentów z polem elektromagnetycznym i powoduje przejścia spektroskopowe atomu z jednego poziomu do drugiego.

W mechanice kwantowej udowodniono, że prawdopodobieństwo przejścia między poziomami E_b i E_a jest wprost proporcjonalne do elementu macierzowego

$$B_{ba}^{(m)} \sim \int \psi_b^* Q_m \psi_a dV, \quad (36.16)$$

gdzie ψ_a jest funkcją falową stanu E_a ; ψ_b jest funkcją falową stanu E_b ; Q_m - m - ty multipolowy moment atomu.

W zależności od tego z jakim momentem multipolowym atomu jest związane przejście spektroskopowe między poziomami E_b i E_a rozróżniamy: przejście elektryczne dipolowe $E1$ (przejście to jest związane z oddziaływaniem elektrycznego momentu dipolowego atomu z elektrycznym polem fali - $m = 1$); przejście magnetyczne dipolowe $M1$ (przejście to jest związane z oddziaływaniem magnetycznego momentu dipolowego atomu z magnetycznym polem fali - $m = 1$); przejście elektryczne kwadrupolowe $E2$ (przejście to jest związane z oddziaływaniem elektrycznego momentu kwadrupolowego atomu z elektrycznym polem fali - $m = 2$) oraz przejścia wyższej multipolowości, które jednak ze względu na ich niezmiernie małe prawdopodobieństwa można zawsze zaniedbać. Dla atomów większe prawdopodobieństwo ma przejście elektryczne dipolowe $E1$.

Dynamika przejścia spektroskopowego

Dotychczas nic nie mówiliśmy jak zachodzą przejścia atomu między poziomami (termami) atomu. Jednak przed tym jak rozważyć dynamikę przejść spektroskopowych w fizyce atomowej, przypomnimy sobie jak w fizyce klasycznej zachodzi promieniowanie fal elektromagnetycznych wskutek drgań dipolu elektrycznego.

Promieniowanie dipolu w fizyce klasycznej

Z określenia dipolowy moment elektryczny układu, składającego się z N ładunków elektrycznych, jest równy

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i, \quad (36.17)$$

gdzie q_i jest wartość i -tego ładunku znajdującego się w punkcie określonym wektorem wodzącym \vec{r}_i .

W klasycznej elektrodynamice udowodniono, że jeżeli dipol elektryczny wykonuje drgania, to układ ładunków zaczyna promieniować fali elektromagnetyczne i wartość energii wypromieniowanej układem w jednostce czasu we wszystkich kierunkach wynosi

$$W_{prom} = \frac{|\ddot{\vec{p}}|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}, \quad (36.18)$$

gdzie $\ddot{\vec{p}} = d^2 \vec{p} / dt^2$. Wzór (36.18) nazywa się *wzorem Hertza*.

Dla uproszczenia będziemy rozważać dalej układ składający się z dwóch ładunków: $q_1 = +e$ i $q_2 = -e$. W tym przypadku dipolowy moment elektryczny takiego układu wynosi

$$\vec{p} = e\vec{r}, \quad (36.19)$$

gdzie \vec{r} jest wektorem łączącym ładunek $q_2 = -e$ z ładunkiem $q_1 = +e$.

Załóżmy teraz, że wskutek drgań ładunków wektor \vec{r} zmienia się w czasie zgodnie ze wzorem

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0(t) \cos \omega_0 t. \quad (36.20)$$

W tym wzorze zapisaliśmy amplitudę drgań dipolu jako funkcję czasu. Ta zależność od czasu $\vec{r}_0(t)$ powstaje wskutek straty energii dipolem na promieniowanie. Będziemy zakładali, że tłumienie drgań dipolu zachodzą w czasie znacznie większym niż okres drgań dipolu $T = 2\pi / \omega_0$, czyli będziemy zakładali, że $\gamma T \ll 1$, tu γ jest charakterystyczna stała, określająca tłumienie drgań dipolu.

Jeżeli będziemy rozważali czas t znacznie mniejszy niż γ^{-1} , to we wzorze (36.20) możemy na chwili zaniedbać zależność amplitudy drgań dipolu od czasu i rozważać zamiast (36.20) wzór

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_0 \cos \omega_0 t. \quad (36.21)$$

Tu \vec{r}_0 nie zależy od czasu.

Biorąc pod uwagę (36.21) ze wzoru (36.19) znajdujemy

$$\ddot{\vec{p}} = -e\vec{r}_0 \omega_0^2 \cos \omega_0 t. \quad (36.22)$$

Po podstawieniu (36.22) do wzoru (36.18) otrzymujemy

$$W_{prom} = \frac{e^2 \omega_0^4 |\vec{r}_0|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \cos^2(\omega_0 t) . \quad (36.23)$$

Za okres drgań dipolu $T = 2\pi / \omega_0$ zostaje wypromieniowana energia

$$W_T = \int_0^T W_{prom} dt = \frac{e^2 \omega_0^4 r_0^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \int_0^T \cos^2(\omega_0 t) dt = \frac{e^2 \omega_0^4 r_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \cdot T . \quad (36.24)$$

Ze wzoru (36.24) wynika, że za jednostkę czasu dipol elektryczny promieniuje średnią energię

$$\bar{W}_{prom} = \frac{W_T}{T} = \frac{e^2 \omega_0^4 r_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} . \quad (36.25)$$

Uwzględniając (36.25) dla energii, którą traci dipol za czas dt (przypomnimy, że rozważamy czas znacznie mniejszy niż γ^{-1}) otrzymujemy

$$dW_{prom} = -\bar{W}_{prom} dt = -\frac{e^2 \omega_0^4 r_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} dt . \quad (36.26)$$

Znak minus oznacza, że energia dipolu zmniejsza się.

Energia drgającego dipolu składa się z kinetycznej i potencjalnej energii drgających ładunków. Przy czym wiemy z mechaniki, że w ciągu drgań energia potencjalna przechodzi w energię kinetyczną i na odwrót. Kinetyczna energia drgającego dipolu jest równa

$$T = \frac{1}{2} m |\dot{\vec{r}}|^2 = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_0^2 \cdot \sin^2(\omega_0 t) . \quad (36.27)$$

Ze wzoru (36.27) wynika, że energia zmagazynowana w dipolu na początku jego drgań (ta energia pokrywa się z maksymalną energią kinetyczną), jest równa

$$W_{prom} = T_{max} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 r_0^2 . \quad (36.28)$$

Po podstawieniu (36.28) do wzoru (36.26) znajdujemy

$$dW_{prom} = \frac{1}{2} m \omega_0^2 dr_0^2 = -\frac{e^2 \omega_0^4 r_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} dt . \quad (36.29)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$\gamma \equiv \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi\epsilon_0 mc^3} , \quad (36.30)$$

zapiszmy wzór (36.29) w postaci

$$dr_0^2 = -\gamma \cdot r_0^2 dt . \quad (36.31)$$

Otrzymaliśmy, równanie, które określa tłumienie amplitudy drgań dipolu. Rozwiązanie równania (36.31) ma postać

$$r_0^2(t) = r_0^2(0) \cdot e^{-\gamma t} . \quad (36.32)$$

A zatem wskutek promieniowania amplituda drgań dipolu elektrycznego zmniejsza się i wynosi

$$r_0(t) = r_0(0) \cdot e^{-\gamma/2 t} . \quad (36.33)$$

Po podstawieniu (36.33) do wzoru (36.20) znajdujemy

$$r(t) = r_0(0) \cdot e^{-\gamma/2 t} \cos(\omega_0 t) . \quad (36.34)$$

Po podstawieniu (36.34) do wzoru (36.23) znajdujemy

$$\begin{aligned} W_{prom} &= \frac{e^2 \omega_0^4 |\vec{r}(t)|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} = \\ &= W_{prom}(0) \cdot e^{-\gamma t} \cos^2(\omega_0 t) , \end{aligned} \quad (36.35)$$

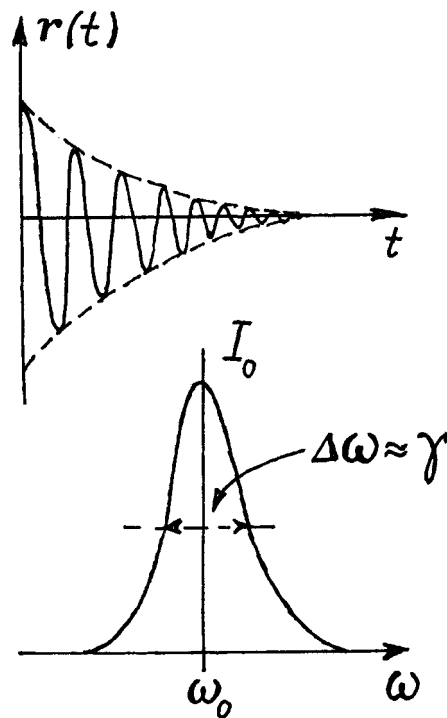
gdzie

$$W_{prom}(0) = \frac{e^2 \omega_0^4 |\vec{r}_0(0)|^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} .$$

Ponieważ energia fali elektromagnetycznej jest wprost proporcjonalna E^2 ze wzoru (36.35) otrzymujemy, że

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cdot e^{-\gamma/2 t} \cos(\omega_0 t) . \quad (36.36)$$

Ze wzoru (36.36) wynika, że dipol Hertza nie promieniuje fale monochromatyczną (fale jednej częstości).



Przekształcenie Fouriera wzoru (36.36) daje widmo promieniowania. To widmo pokazano jest na rysunku wyżej. Łatwo udowodnić, że szerokość tego widma jest wprost proporcjonalna do współczynnika tłumienia γ .

Promieniowanie dipolu w fizyce atomowej

Zgodnie z jednym z postulatów N. Bohra atom w stanie stacjonarnym, pomimo, że elektron doznaje przyspieszenia, nie wypromieniowuje energii. Okazuje się, że ten postulat nie jest sprzeczny z fizyką klasyczną i mechanika kwantowa tłumaczy ten postulat w sposób następujący. W stanie stacjonarnym E_{nl} funkcja falowa, zgodnie z (33.23) ma postać

$$\Psi_{nlm_l}(\vec{r}, t) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \cdot \exp\left(-i \frac{E_{nl}}{\hbar} t\right). \quad (36.37)$$

Korzystając ze wzoru (36.37) łatwo udowodnić, że moment dipolowy elektryczny atomu (a również i inne momenty multipolowe) w stanie stacjonarnym atomu E_{nl}

$$\vec{p} = \int \Psi_{nlm_l}^*(\vec{r}, t)(e\vec{r})\Psi_{nlm_l}(\vec{r}, t)dV \equiv \int \psi_{nlm_l}^*(\vec{r})(e\vec{r})\psi_{nlm_l}(\vec{r})dV \quad (36.38)$$

nie zależy od czasu. Zgodnie z fizyką klasyczna jeżeli moment dipolowy układu ładunków nie zależy od czasu, to taki układ nie promieniuje fal elektromagnetycznych. A zatem postulat N. Bohra jest związany z tym, że w stacjonarnych stanach E_{nl} momenty multipolowe atomu nie zależą od czasu a więc atom nie może promieniować.

Rozważmy teraz co się dzieje z atomem, gdy na atom pada fala elektromagnetyczna. Jeżeli rozważmy układ atom + fala, to w takim układzie, w odróżnieniu od izolowanego atomu, powstaje wyróżniony kierunek związany z kierunkiem rozchodzenia się fali. W tym przypadku funkcje falowe (36.37) już nie określają stan układu atom + fala. Jednak w mechanice kwantowej udowodniono, że dowolny niestacjonarny stan atomu możemy opisać jako superpozycję (sumę) funkcji stacjonarnych (36.37)

$$\Psi(t) = \sum c_i(t)\Psi_i(\vec{r}, t) , \quad (36.39)$$

gdzie $\Psi_i(\vec{r}, t) \equiv \Psi_{nlm_l}(\vec{r}, t)$.

W stanie superpozycyjnym (36.39) w atomie może powstać zależny od czasu moment elektryczny dipolowy, istnienie którego i powoduje, że atom zaczyna promieniować albo absorbować fali elektromagnetyczne.

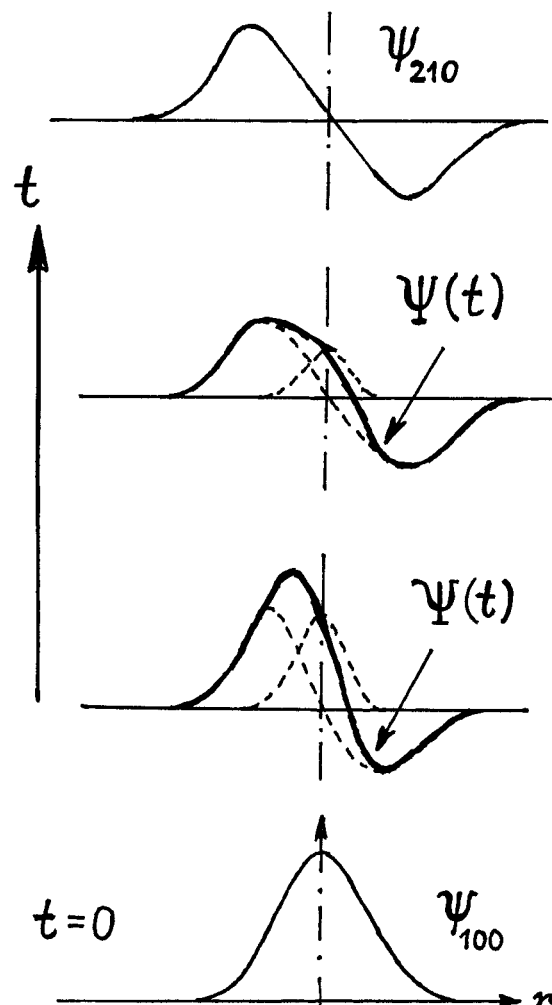
Zilustrujemy to na przykładzie stanu superpozycyjnego atomu wodoru, które składa się z funkcji falowych stanów 1s i 2p_z atomu

$$\Psi(t) = c_1\psi_{100}(\vec{r})e^{-i\omega_1 t} + c_2\psi_{210}(\vec{r})e^{-i\omega_2 t} . \quad (36.40)$$

Tu $\omega_1 = E_1 / \hbar$, $\omega_2 = E_2 / \hbar$; E_1 - energia atomu w stanie 1s; E_2 - energia atomu w stanie 2p_z.

Znajdziemy teraz moment dipolowy elektryczny atomu w stanie (36.40).

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \int \Psi^*(t)(e\vec{r})\Psi(t)dV = \\ &= c_1c_1^* \int \psi_{100}^*(e\vec{r})\psi_{100}dV + c_2c_2^* \int \psi_{210}^*(e\vec{r})\psi_{210}dV + \\ &+ c_1c_2^* e^{i(\omega_2-\omega_1)t} \int \psi_{210}^*(e\vec{r})\psi_{100}dV + c_1^*c_2 e^{-i(\omega_2-\omega_1)t} \int \psi_{100}^*(e\vec{r})\psi_{210}dV \end{aligned} \quad (36.41)$$



Pierwsze dwa wyrazy w (36.41) nie zależą od czasu i określają momenty dipolowe elektryczne atomu w stanach stacjonarnych $1s$ i $2p$. Pomijając te stacjonarne wyrazy zapiszmy wzór (36.41) w postaci

$$\vec{p}(t) = \vec{p}_0 \cdot \cos\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar} t\right) \equiv \vec{p}_0 \cos(\omega_{21}t). \quad (36.42)$$

Tu $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$ i \vec{p}_0 jest rzeczywistą częścią wyrazu

$$\vec{p}_0 = 2 \cdot \text{Re}\{c_1 c_2^* e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \int \psi_{210}^*(e\vec{r}) \psi_{100} dV\}. \quad (36.43)$$

A więc udowodniliśmy, że w stanie superpozycyjnym atom uzyskuje zależny od czasu moment dipolowy. Częstość drgań takiego momentu dipolowego pokrywa się, jak widać ze wzoru (36.42), z częstością przejścia spektroskopowego ω_{21} .

Ścisłe rozważanie tego problemu, które wymaga rozwiązania niestacjonarnego równania Schrödingera, wykazuje, że współczynniki c_1 i c_2 we wzorze (36.40) są funkcjami czasu. A mianowicie, jeżeli w chwili $t = 0$, czyli w chwili gdy atom znajdował się w stanie 1s i $c_1(0) = 1$ i $c_2(0) = 0$, na atom pada fala elektromagnetyczna, to atom przechodzi w stan superpozycyjny (36.40). W stanie superpozycyjnym współczynnik c_2 zaczyna rosnać, a współczynnik c_1 zaczyna maleć. ($|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$). Po upływie określonego czasu, który zależy od funkcji falowych stanów między którymi zachodzi przejście, współczynnik c_2 staje się równym jedynce i atom okazuje się w stanie 2p.

Warto podkreślić, że w stanie superpozycyjnym energia atomu nie jest określona. Tylko w tak zwanych stanach stacjonarnych (czystych) 1s, 2p itd. energia atomu ma wartości określone. Nie oznacza to jednak, że stan superpozycyjny - "przejściowy" nie jest obserwowany, ponieważ energia, którą pochłania albo promieniuje atom jest wielkością mierzalną.