Souhrnně dostáváme pro elektrické kvadrupólové přechody výběrová pravidla:

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad , \quad \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2 \qquad (52)$$

Závěrem uveďme k získaným výsledkům ještě několik poznámek.

(a) Oba operátory W_{DM}, W_Q jsou sudé a mohou proto svazovat (dávat nenulový maticový prvek) stavy téže parity, které navíc vyhovují (46) a (52). Protože operátor W_D byl lichý, dával přechody jen mezi stavy s různou paritou. Přechody způsobené W_D a W_{DM}, W_Q si proto nikdy nekonkurují, což značně ulehčuje pozorování magnetických dipólových a elektrických kvadrupólových přechodů. Většina přechodů sledovaných v mikrovlnné nebo radiové oblasti, konkrétně např. přechody při magnetické rezonanci, jsou magnetické dipólové přechody.

(b) Jak W_{DM}, tak W_Q, dávají přechody s $\Delta l=0$, $\Delta m=0,\pm 1$. Je však možné vytvořit takové experimentální podmínky, aby se projevily pouze magnetické dipólové přechody. K tomu stačí, aby atom nebyl v dráze rovinné vlny, ale uvnitř dutiny v místě, kde je B velké a gradient $\vec{E}$ zanedbatelný.

(c) Při přechodu s $\Delta l=2$ se z dvojice W_{DM}, W_Q uplatní pouze W_Q, takže dostáváme čistě kvadrupólový přechod. Příkladem emise z takového přechodu je zelená čára atomárního kyslíku (λ = 557,7nm), pozorovaná ve spektru severní polární záře.

(d) Jestliže bychom z rozvoje $e^{\pm ik\hat{Y}}$ využili další členy, dostávali bychom elektrické oktupólové přechody, magnetické kvadrupólové přechody atd. Ve zbývající části této kapitoly se budeme zabývat již jen dipólovými přechody.

2. Nerezonanční excitace atomu

Věnujme se nyní krátce problému excitace atomu v základním stavu φ_0 působením elektromagnetické vlny, jejíž frekvence nekoinciduje (ani přibližně) s žádnou bohrovskou frekvencí ω_{0f}. V důsledku takové excitace získává atom elektrický dipólový moment $\langle\vec{d}\rangle(t)$, který osciluje s frekvencí ω a pro slabá pole je úměrný intenzitě E. K výpočtu tohoto momentu použijeme poruchový počet. Dále ukážeme, že získané výsledky jsou blízké klasickým výpočtům, které vycházely z představy elektronu elasticky vázaného k jádru. Tento model hraje stále významnou roli při studiu optických vlastností látek. Dovoluje vypočítat polarizaci indukovanou v látce dopadající vlnou; tato polarizace potom vystupuje v Maxwellových rovnicích, jejichž řešením dojdeme k závěru, že elektromagnetická vlna se v látce šíří rychlostí menší než c. Tak je možné nalézt závislost indexu lomu na různých charakteristikách elektronů, elasticky vázaných k jádru. Začneme stručným řešením klasického modelu.

2.1) Klasický model

Mějme elektron, který je vázán k počátku souřadnic O (jádru) silou úměrnou výchylce; to je závislost typická pro harmonický oscilátor, jímž jsme se zabývali v kap.VII. Potenciální energie elektronu v tomto případě je (VII.6)

$$V(r) = \frac{1}{2} m\,\omega_o^2\, r^2 \tag{53}$$

kde ω_o je vlastní frekvence elektronu.
Při polarizaci pole $\vec{E}$ ve směru Oz (obr.58) se budeme zajímat jen o pohyb ve směru osy z; z-ová složka elastické síly je

$$F = -\frac{\partial V}{\partial z} = -m\,\omega_o^2\, z \tag{54}$$

Kromě této síly působí na elektron ještě síla ze strany elektrického pole rovná $-e\vec{E}$ (ve směru osy z). Klasická pohybová rovnice je

$$\frac{d^2 z(t)}{dt^2} + \omega_o^2\, z(t) = -\frac{eE}{m}\cos\omega t \tag{55}$$

Jistě v ní poznáte rovnici pro vynucené kmity harmonického oscilátoru, jejíž obecné řešení je

$$z(t) = C\cos(\omega_o t - \alpha) - \frac{eE}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}\cos\omega t \tag{56}$$

kde C, α jsou konstanty, které se určí z počátečních podmínek. První člen na pravé straně (56) představuje obecné řešení homogenní rovnice (elektron jen pod vlivem síly (54)); druhý člen je partikulárním řešením rovnice (55).

Zatím jsme vůbec nebrali v úvahu tlumení. Nebudeme zde opakovat řešení ze základního kursu fyziky (viz např.[4],díl I), pouze připomeneme, že při slabém tlumení dojde za určitý čas τ k vymizení vlastních kmitů a zůstanou pouze lehce modifikované vynucené kmity (pro frekvence ω dosti vzdálené od rezonance platí $|\omega - \omega_o| \gg \tau^{-1}$). V (56) proto ponecháme pouze druhý člen, takže

$$z(t) = \frac{-eE}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}\cos\omega t \tag{57}$$

Jelikož dipólový moment je d=-ez, dostaneme z (57)

$$d = -ez = \frac{e^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2)}E\cos\omega t = \chi E\cos\omega t \tag{58}$$

Přitom jsme zavedli "susceptibilitu"

$$\chi = \frac{e^2}{m(\omega_o^2 - \omega^2)} \tag{59}$$

2.2) Kvantověmechanické řešení

Vypočteme nejdříve vlnovou funkci $\psi(t)$ pro elektron v čase t; výpočet provedeme v 1.přiblížení vzhledem E. Za interakční hamiltonián vezmeme $\mathcal{W}_D$ vyjádřený formulí (21). Dále budeme předpokládat, že v čase t=0

$$\psi(0) = \varphi_o \quad , \tag{60}$$

kde φ_o je vlnová funkce základního stavu elektronu v atomu.

Využijeme obecné výsledky předchozí kapitoly s tím, že za maticový prvek W_{ni} vezmeme $(-eE/m\omega)\langle\varphi_n|\hat{P}_z|\varphi_i\rangle$ a za výchozí stav φ_i budeme brát φ_o. Protože $\mathcal{W}_D$ je funkce lichá, je $\langle\varphi_o|\mathcal{W}_D(t)|\varphi_o\rangle = 0$, takže i $b_o^{(1)}(t) = 0$. Potom

$$\psi(t) = e^{-iE_o t/\hbar}\,\varphi_o + \sum_{n\neq 0} \lambda\, b_n^{(1)}(t)\, e^{-iE_n t/\hbar}\,\varphi_n \tag{61}$$

(E_n s n=0,1,2,... jsou vlastní hodnoty $\mathcal{H}_o$;nezaměňujte s E!)

Použijeme-li výsledek (XI.28) a vynásobíme (fyzikálně nepodstatným) faktorem $\exp(iE_o t/\hbar)$, máme:

$$\psi(t) = \varphi_o - \sum_{n\neq 0} \frac{eE}{2im\hbar\omega}\langle\varphi_n|\hat{P}_z|\varphi_o\rangle \times$$

$$\times \left\{ \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{i\omega t}}{\omega_{no}+\omega} - \frac{e^{-i\omega_{no}t} - e^{-i\omega t}}{\omega_{no}-\omega} \right\} \varphi_n \tag{62}$$

S touto přibližnou vlnovou funkcí můžeme vypočítat <u>střední hodnotu z-ové složky dipólového momentu</u> $\langle d_z\rangle(t) = \langle\psi(t)|-e\hat{Z}|\psi(t)\rangle$.
Při výpočtu zachováme pouze členy úměrné intenzitě pole E a zanedbáme ty, které oscilují s frekvencí $\pm\,\omega_{no}$ (jde o vlastní kmity, které jak jsme řekli, při slabém tlumení vymizí). Jestliže ještě nahradíme $\langle\varphi_n|\hat{P}_z|\varphi_o\rangle$ pomocí formule (26) maticovým prvkem $\langle\varphi_n|\hat{Z}|\varphi_o\rangle$, obdržíme

$$\langle d_z\rangle(t) = \frac{2e^2}{\hbar} E\cos\omega t \sum_n \omega_{no} \frac{|\langle\varphi_n|\hat{Z}|\varphi_o\rangle|^2}{\omega_{no}^2 - \omega^2} \tag{63}$$

2.3) Síly oscilátorů. Diskuse

Je zvykem definovat bezrozměrné veličiny

$$f_{no} = \frac{2m\omega_{no}|\langle\varphi_n|\hat{Z}|\varphi_o\rangle|^2}{\hbar} \quad ; \tag{64}$$

f_{no} je reálné číslo charakterizující přechod ze stavu φ_o do stavu φ_n. Nazývá se <u>síla oscilátoru</u>.

Reprezentuje-li φ_o základní stav, potom $f_{no} > 0$, neboť $\omega_{no} > 0$. Tvar (64) je opět důsledkem speciální volby polarizace podle obr.58. Sílu oscilátoru je samozřejmě možné definovat i pro zcela obecnou polarizaci dopadající vlny; odpovídající výrazy najdete v literatuře.

Snadno dokážeme, že pro síly oscilátoru platí <u>součtové pravidlo</u>

$$\sum_n f_{no} = 1 \tag{65}$$

Důkaz provedeme takto: vztah (26) dovoluje psát

$$f_{no} = \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_o|\hat{Z}|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|\hat{P}_z|\varphi_o\rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_o|\hat{P}_z|\varphi_n\rangle \langle\varphi_n|\hat{Z}|\varphi_o\rangle$$

Užitím podmínek úplnosti ve tvaru (IV.50), tj. $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = 1$, dostáváme

$$\sum_n f_{no} = \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_o|\hat{Z}\Big(\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Big)\hat{P}_z|\varphi_o\rangle -$$

$$- \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_o|\hat{P}_z\Big(\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Big)\hat{Z}|\varphi_o\rangle =$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle\varphi_o|\underbrace{\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}}_{=\, i\hbar}|\varphi_o\rangle = \langle\varphi_o|\varphi_o\rangle = 1$$

Dosaďme nyní (64) do (63) a vynásobme získaný výraz počtem N atomů v nějakém objemu, jehož lineární rozměry jsou mnohem menší než vlnová délka λ elektromagnetické vlny. <u>Celkový elektrický dipólový moment</u> indukovaný v tomto objemu můžeme psát

$$N\langle d_z\rangle(t) = \sum_n N f_{no} \frac{e^2}{m(\omega_{no}^2 - \omega^2)} E \cos\omega t \tag{66}$$

Porovnáme-li tuto formuli s klasickým výrazem (58) je vidět, že představuje jakoby přítomnost N klasických oscilátorů ($\sum_n N f_{no} = N$) s vlastními frekvencemi ω_{no}; podle (66) je příspěvek oscilátoru s frekvencí ω_{no} úměrný f_{no}.

Získaný výsledek dovoluje pochopit, proč byla tak úspěšná klasická teorie optických vlastností látek, která stavěla právě na představě elasticky vázaných elektronů. Kvantová mechanika nyní dovoluje určit frekvence jednotlivých oscilátorů (je k tomu třeba znát energiové spektrum) a příslušné síly oscilátorů.

<u>3. Rezonanční excitace</u>

V předchozím odstavci jsme se zabývali situací, kdy frekvence elektromagnetické vlny ω je dosti vzdálená od všech bohrovských frekvencí ω_{no}. Nyní si krátce všimneme opačného případu.