

Reprezentuje-li φ_0 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 součtové pravidlo

$$\sum_n f_{no} = 1 \quad (65)$$

Důkaz provedeme takto: vztah (26) dovolu je psát

$$f_{no} = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \hat{Z} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \hat{P}_z | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \hat{Z} | \varphi_0 \rangle$$

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

dostáváme

$$\begin{aligned} \sum_n f_{no} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \hat{Z} \left(\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) \hat{P}_z | \varphi_0 \rangle - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \hat{P}_z \left(\sum_n |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n| \right) \hat{Z} | \varphi_0 \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \underbrace{\hat{Z}\hat{P}_z - \hat{P}_z\hat{Z}}_{= i\hbar} | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

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. Celkový elektrický dipólový moment indukovaný v tomto objemu můžeme psát

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

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

3. Rezonanční excitace

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

Předpokládejme, že atom, který je v počátečním stavu ψ_1 , je umístěn do pole elektromagnetické vlny jejíž frekvence ω je blízká některé z bohrských frekvencí ω_{f1} .

K výpočtu pravděpodobnosti přechodu jsou přímo použitelné výsledky předchozí kapitoly. Vztahy (XI.61) dají (v dipólové aproximaci)

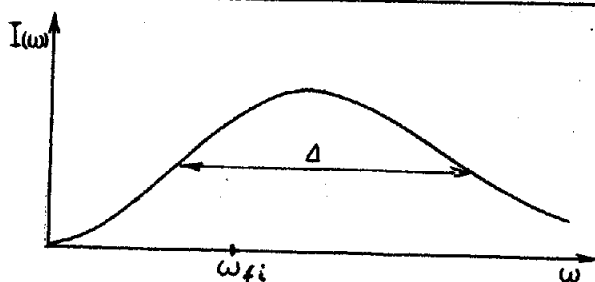
$$P_{1f}(t, \omega) = \frac{e^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 E^2 F(t, \omega - \omega_{f1}) \quad (67)$$

kde

$$F(t, \omega - \omega_{f1}) = \left[\frac{\sin \frac{\omega_{f1} - \omega}{2} t}{\frac{\omega_{f1} - \omega}{2}} \right]^2 \quad (68)$$

Rezonanční charakter této závislosti jsme již diskutovali v kap. XI; v rezonanci je $P_{1f} \sim E^2$, tj., podle (9), toku elektromagnetické energie.

V praxi ovšem nebývá dopadající vlna čistě monochromatická. Nechť tok energie z intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ je $I(\omega)d\omega$. Závislost $I(\omega)$ na ω je znázorněna na obr. 59. Jednotlivé monochromatické složky v dopadajícím záření jsou obecně nekoherentní (není mezi nimi přesně určený fázový posun).



Obr. 59

Schematické znázornění spektrálního rozdělení toku elektromagnetické energie. Δ je šířka tohoto spektrálního rozdělení.

Celková pravděpodobnost přechodu P_{1f} se pak dá získat sečtením pravděpodobností přechodu pro jednotlivé monochromatické složky. Znamená to, že v (67) musíme nahradit E^2 výrazem $2I(\omega)d\omega / \epsilon_0 c$, který získáme z (9), a potom integrovat přes ω :

$$\bar{P}_{1f}(t) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \psi_f | \hat{Z} | \psi_1 \rangle|^2 \int \left(\frac{\omega_{f1}}{\omega} \right)^2 I(\omega) F(t; \omega - \omega_{f1}) d\omega \quad (69)$$

Ve srovnání s funkcemi proměnné ω které jsou v okolí $\omega = \omega_{f1}$ "širší" než $4\pi/t$, se funkce $F(t; \omega - \omega_{f1})$ chová jako δ -funkce $\delta(\omega - \omega_{f1})$.

Pro t tak velká aby bylo $\Delta \gg 4\pi/t$ (obr. 55 a obr. 59) (přičemž ovšem porucha zůstane dostatečně malá, aby bylo možné použít poruchový počet) můžeme do (69) dosadit

$$F(t; \omega - \omega_{f1}) \approx 2\pi t \delta(\omega - \omega_{f1}) \quad (70)$$

Integraci pak snadno provedeme s výsledkem

$$\bar{P}_{if}(t) = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 I(\omega_{fi}) t \quad (71)$$

To můžeme psát:

$$\bar{P}_{if}(t) = C_{if} I(\omega_{fi}) t \quad (72)$$

kde jsme označili

$$C_{if} = \frac{4\pi^2}{\hbar} |\langle \varphi_f | \hat{Z} | \varphi_i \rangle|^2 \alpha ,$$

kde α je konstanta jemné struktury (IX.41).

Pravděpodobnost přechodu $P_{if}(t)$ tedy roste lineárně s časem a pravděpodobnost přechodu za jednotku času w_{if} je

$$w_{if} = C_{if} I(\omega_{fi}) \quad (73)$$

V celé této kapitole jsme předpokládali, že elektromagnetická vlna interagující s atomem má přesně určený směr šíření a rovněž přesně definovanou polarizaci. Vystředováním koeficientů C_{if} přes všechny možné směry šíření vlny a přes všechny možné polarizace bychom mohli získat koeficienty B_{if} , které určují pravděpodobnost přechodu za jednotku času v izotropním elektromagnetickém poli. Koeficienty B_{if} (a též B_{fi}) byly zavedeny Einsteinem k popisu absorpce (a indukované emise). Výše uvedený výpočet naznačuje, jak lze tyto Einsteinovy koeficienty vypočítat pomocí kvantové mechaniky.

Existuje ještě třetí Einsteinův koeficient A_{fi} popisující spontánní emisi fotonu; dojde k ní při přechodu atomu z excitovaného stavu φ_i do nižšího stavu φ_f . V teorii kterou jsme se zabývali v této kapitole se spontánní emise vůbec neobjeví. Neexistuje-li dopadající vlna, je interakční hamiltonián roven nule ($\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_0$) a vlastní stavy \mathcal{H}_0 jsou stacionární. Důvod proč náš přístup neobjasňuje spontánní emisi spočívá v dříve zmíněné asymetrii: klasicky chápané elektromagnetické pole a kvantověmechanicky pojmávaný atom, který s ním interaguje. Jestliže kvantujeme oba systémy zjistíme, že i při absenci dopadající vlny stále existuje vazba mezi atomem a elektromagnetickým polem. Naznačme závěrem alespoň v hlavních rysech, proč tomu tak je.

Energie elektromagnetického pole se dá ve vhodných souřadnicích (jsou jimi Fourierovy koeficienty vektorového potenciálu \vec{A}) vyjádřit jako součet energií nezávislých harmonických oscilátorů. Jakmile máme tento krok proveden, můžeme dále postupovat tak, jak bylo popsáno v odst. VII.3; i k pojmu foton dojdeme v podstatě způsobem, který byl uveden v odst. VII.3.2. Pro nás je však v tuto chvíli podstatné, že energie elektromagnetického pole není nikdy rovna nule. V sákladním stavu je

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} / 2 .$$

Střední hodnoty intenzity elektrického pole a magnetické indukce jsou v tomto stavu rovny nule, ale střední hodnoty kvadrátů těchto veličin jsou nenulové. To znamená, že elektromagnetické pole ve vakuu kmitá; o těchto kmitech se obvykle mluví jako o "nulbodových" oscilacích elektromagnetického pole.

Nyní už můžeme odpovědět na častou otázku: proč atomy nezůstávají libovolně dlouho v excitovaném stavu? Vždyť přece excitované stavy (viz např. řešení pro atom H) jsou stacionárními stavy. Důvod je v tom, že atom není nikdy izolovaný, tak jak jsme to předpokládali třeba při řešení atomu vodíku nebo úvahách o energiovém spektru víceelektronových atomů. Ve vakuu je vždy elektromagnetické pole s nímž atom interaguje a výsledkem této interakce je konečná doba života excitovaných stavů a spontánní emise fotonů. Tato problematika však již leží mimo oblast použitelnosti nerelativistické kvantové mechaniky částic, které jsme věnovali toto skriptum. Úplné a korektní řešení úloh tohoto typu je předmětem relativistické kvantové mechaniky a kvantové elektrodynamiky.