

2. Az emisszió és abszorpció kvantumos leírása.

Egy reális gáz atomjai nem klasszikus oszcillátorként kezelendők, hanem konkrét energianívókkal írhatók le.

2.1. Az Einstein-féle koefficiensek

Tekintsük egy atom i és j állapotait a hozzájuk tartozó E_i , E_j energiaszintekkel, melyek közti átmenetkor egy

$$(i \rightarrow j) \quad \nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h} \quad \text{illetve} \quad \omega_{ji} = \frac{E_j - E_i}{\hbar} \quad (2.1)$$

frekvenciájú foton nyelődik el vagy sugárzódik ki.

Az adott állapot átmeneteihez tartozó fizikai mennyiségek kvantálását¹ az ú.n. f_{ij} *abszorpciós oszcillátorerősség* bevezetésével végezzük el, amely megadja egy atomra eső olyan klasszikus oszcillátorok számát, melyek ω_{ji} karakterisztikus frekvenciával bírnak. Az oszcillátorerősség ezen definíciójából következően ugyanakkor

$f_{ji} \bar{N}_i$ = az $|i\rangle$ állapotban lévő *klasszikus* oszcillátorok száma.

A polarizálhatóság illetve az azt megadó szuszceptibilitás kvantált alakja így

$$\chi = \frac{N_i e^2}{\epsilon_0 m} \cdot f_{ij} \frac{1}{\omega_{ji}^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.2)$$

a kölcsönhatás hatáskeresztmetszete

$$\sigma = \frac{e^2}{4\epsilon_0 mc} f_{ij} \frac{\gamma}{(\omega_{ji} - \omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (2.3)$$

a törésmutató valós része hasonlóképpen

$$n' = 1 + \frac{N_i e^2}{2\epsilon_0 m} \sum_j f_{ij} \frac{\omega_{ji}^2 - \omega^2}{(\omega_{ji}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad (2.4)$$

és így az elnyelt teljesítmény pedig

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{\pi e^2}{2\epsilon_0 m} \cdot f_{ij} \bar{N}_i \rho_\omega \quad (2.5)$$

alakban írható fel, ahol $\bar{N}_i$ az $|i\rangle$ állapotban lévő atomok száma.

Spontán emisszió

Legyen $\bar{N}_j$ atom a gerjesztett állapotban, mely energiája E_j . Az alapállapot energiája E_i , így a gerjesztés teljes energiája

$$W = \bar{N}_j (E_j - E_i). \quad (2.6)$$

A sugárzás kibocsátása miatt láttuk, hogy

$$W = W(t), \quad (2.7)$$

azaz

¹ Az egyenletekben a klasszikus írásmódból átvett ω -függés igaz, annak hosszadalmas bizonyításától eltekintünk.

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} [\bar{N}_j (E_j - E_i)] \quad (2.8)$$

Klasszikus nézőpontból (2.8) azt jelenti, hogy az adott állapotban lévő részecskék száma $\bar{N}_j$ állandó, az oszcillátorok energiája csökken, azaz

$$\frac{dW}{dt} = \bar{N}_j \frac{d}{dt} (E_j - E_i) = -\gamma \bar{N}_j (E_j - E_i) \quad (2.9)$$

Kvantumos nézőpontból (2.8) viszont azt mondja, hogy az energiakülönbség állandó, a gerjesztett állapotban lévő atomok száma csökken:

$$\frac{dW}{dt} = (E_j - E_i) \frac{d\bar{N}_j}{dt} \quad (2.10)$$

Egy-egy átmenetet – az állandó energiakülönbség miatt – tehát az adott állapotban lévő részecske-változással tudunk egyértelműen jellemezni.

Az előbbiek szerint a $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ átmenetet végrehajtó részecskék számának változása arányos a gerjesztett állapotban lévő atomok számával ($\bar{N}_j$)

$$\frac{d\bar{N}_j}{dt} = -A_{ji} \bar{N}_j \quad (2.11)$$

ahol A_{ji} olyan arányossági tényező, mely az *időegységre eső* átmeneti valószínűséget adja meg. Többszintes rendszerek esetén természetesen, ha a $|j\rangle$ az $|i\rangle$ fölött nem közvetlenül fekszik, akkor az átmeneti valószínűségeket összegezni kell:

$$\sum_i A_{ji} ,$$

így általánosan a $|j\rangle$ állapot átlagos élettartama¹

$$\frac{1}{\tau_j} = \sum_i A_{ji} . \quad (2.12)$$

Az emisszió spontán folyamat: alapvetően a gerjesztett állapotú atom és a kvantált sugárzási mező zérus-ponti oszcillációjának kölcsönhatása. Szigorú tárgyalása, és így A_{ji} meghatározása csak a kvantumtérelmélettel lehetséges.

Emisszió és abszorpció

A spontán emisszióval szemben az abszorpció szemiklasszikusan is tárgyalható, melyben az atom elektronjait kvantummechanikai-, az elektromos mezőt klasszikus rendszerként kezeljük². Az abszorpció és emisszió kapcsolatát Einstein gondolatmenete alapján tárgyaljuk, amivel levezette a Planck-formulát.

A vizsgált atomi rendszer legyen tehát termodinamikai egyensúlyban. A Maxwell-Boltzmann-eloszlás szerint

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{\bar{N}_j}{g_j} \exp\left(\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2.13)$$

ahol g_i , g_j a degenerációs faktor: az adott E_i energiaállapothoz tartozó kvantumállapotok száma³, azaz

¹ Pontosabban: τ_j a *sugárzási* átmenethez tartozó élettartam.

² A szigorú kvantumtérelmélet is ugyanezen eredményekre vezet.

³ Például $g=2J+1$, ahol J a teljes impulzusmomenták kvantumszáma.

$$\frac{\bar{N}_j}{\bar{N}_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ji}}{kT}\right) \quad (2.14)$$

A két energiaszint közt lejátszódó elemi folyamatokat a következőképpen jellemezhetjük. A (2.11) egyenlethez vezető gondolatmenettel megkaptuk a *spontán emissziót*

$$\left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{sp} = -A_{ji}\bar{N}_j. \quad (2.15)$$

Az abszorpció:

Ugyanazon állapotok közötti átmenet arányos a külső tér spektrális sűrűségével (ρ_ω) és az alapállapotban lévő atomok számával ($\bar{N}_i$)

$$-\left. \frac{d\bar{N}_i}{dt} \right|_{abs} = B_{ij}\bar{N}_i\rho_\omega = \left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{abs} \quad (2.16)$$

Indukált emisszió:

Ahogy a külső tér az abszorpciót, azaz a $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ átmenetet előidézi, úgy a $|j\rangle \rightarrow |i\rangle$ átmenet is létrejöhet:

$$\left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{st} = -B_{ji}\bar{N}_j\rho_\omega = -\left. \frac{d\bar{N}_i}{dt} \right|_{st}. \quad (2.17)$$

Az abszorpcióval szemben itt az a különbség, hogy ezen átmenetnél a kibocsátott foton a külső térrel koherens: azonos frekvencia azonos fázis azonos irány és polarizáció, ha ezek nem teljesülnének, a termodinamika törvényei sérülnének.

Fontos látnunk, hogy az A_{ji} , B_{ij} , és B_{ji} együtthatók jelentése *nem* átmeneti valószínűség, hanem az átmeneti valószínűség időegységre eső *változása*!

Mivel a rendszer termodinamikai egyensúlyban van, ezért

(spontán + indukált) emisszió = abszorpció ,

azaz

$$\left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{sp} + \left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{st} = \left. \frac{d\bar{N}_j}{dt} \right|_{abs}. \quad (2.18)$$

Amennyiben nem-sugárzásos átmeneteket (azaz csillapítást) nem engedünk meg, akkor folyamatban részt vevő a spektrális energiasűrűség sem változhat, tehát

$$(B_{ji}\rho + A_{ji})\bar{N}_j = B_{ij}\rho\bar{N}_i$$

vagyis

$$\frac{\bar{N}_j}{\bar{N}_i} = \frac{B_{ij}\rho}{A_{ji} + B_{ji}\rho}. \quad (2.19)$$

A spektrális energiasűrűségre (2.13) felhasználásával kapjuk

$$\rho = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \cdot \frac{1}{\frac{B_{ij}g_i}{B_{ji}g_j} \cdot \exp\left(\frac{\hbar\omega_{ji}}{kT}\right) - 1}, \quad (2.20)$$

amit a

$$\rho = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (2.21)$$

Planck-formulával való összevetve a

$$g_j B_{ji} = g_i B_{ij} \quad (2.22)$$

és

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{\hbar\omega_{ji}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{8\pi h\nu_{21}^3}{c^3} \quad (2.23)$$

adódik. Látható tehát, hogy a három elemi folyamatot leíró átmeneti valószínűség-változások egymástól nem függetlenek! Sőt, az adott rendszerre vonatkozó egyik koefficiens ismeretéből (2.20) illetve (2.23) alapján a másik kettő számítható!

2.2. Az oszcillátorerősség és diszperziós formula

Egy atomhalmaz által elnyelt sugárzási energia (2.5) szerint

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{\pi e^2}{2\varepsilon_0 m} \cdot f_{ij} \bar{N}_i \rho_\omega \quad (2.24)$$

Másrészt figyelembe véve (2.10) és (2.15) –t:

$$\frac{dW}{dt} = B_{ij} \bar{N}_i \rho_\omega \quad (2.25)$$

így

$$f_{ij} = \frac{2\varepsilon_0 m}{\pi e^2} \hbar\omega_{ji} B_{ij} \quad (2.26)$$

vagy

$$f_{ij} = \frac{\varepsilon_0 m c}{2\pi e^2} \cdot \lambda^2 \frac{g_j}{g_i} A_{ji} = 1.499210^{-14} \cdot \lambda^2 \frac{g_j}{g_i} A_{ji} \quad (2.27)$$

ahol a hullámhossz dimenziója nm, és $[A_{ji}] = s^{-1}$.

Fontos következmény tehát, hogy nem csak a koefficiensek fejezhetők ki egymás segítségével, hanem az oszcillátorerősség is, eképpen a teljes kölcsönhatási folyamat leírásához elegendő egyetlen paraméter mérése!

Egy további hasznos kifejezés:

$$A_{ji} = 3\gamma_0 \cdot \frac{g_i}{g_j} \cdot f_{ij} \quad (2.28)$$

Példa.

Az 1.1 fejezetben (4.o.) említett Na-dublettnél azért olyan jó a klasszikus úton számolt és a mért eredmények közti egyeztetés, mert $f \approx 0.982 \approx 1$, azaz valóban klasszikus oszcillátornak tekinthető.

Térjünk most vissza a (2.4) diszperziós formulához! Tegyük fel, hogy messze vagyunk a rezonancia-frekvenciától (illetve a γ csillapító tényező kicsi), ekkor

$$n' = 1 + \frac{N_i e^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 m} \sum_{j>i} \frac{f_{ji}}{v_{ji}^2 - v^2} \quad (2.29)$$

ahol $|i\rangle$ jelöli az atom alapállapotát.

Forró gázokban illetve plazmákban a $|j\rangle$ gerjesztett állapotok is szignifikánsan betöltöttek lehetnek, így a stimulált emissziót is figyelembe kell venni. Ezt a Kramers & Heisenberg-féle formula adja meg:

$$n' = 1 + \frac{e^2}{8\pi^2 \epsilon_0 m} \sum_j N_j \sum_k \frac{f_{jk}}{v_{kj}^2 - v^2} + \sum_i \frac{f_{ji}}{v_{ji}^2 - v^2} \quad (2.30)$$

ahol az állapotok energiaszintjeire $E_k > E_j > E_i$, az abszorpció illetve emissziós oszcillátor erősség f_{jk} illetve f_{ji} , és

$$f_{ji} = -\frac{g_i}{g_j} f_{ij} \quad (2.31)$$

A Bohr-féle megfeleltetési elv szerint (Correspondence principle) a $\gamma \rightarrow \infty$ eset a klasszikus kifejezéshez (1.28) kell hogy közelítsen, azaz

$$n' = 1 + \frac{e^2}{8\pi^2 \epsilon_0 m} \cdot \frac{NZ}{v_0^2 - v^2} \quad (2.32)$$

ahol a térfogategységre eső teljes atomszám $N = \sum N_j$ és Z az atomkénti elektronszám (semleges atomokra $Z = \text{atomszám}$).

A $v \rightarrow \infty$ határesetben (2.30) és (2.32)-ben γ_{kj} , γ_{ji} , γ_0 elhanyagolható, így a korrespondencia-elv szerint akét formulát összevetve

$$\sum_j N_j \left[\sum_k f_{jk} + \sum_i f_{ji} \right] = NZ \quad (2.33)$$

Vegyük észre, hogy a fenti (2.33) egyenlet nem függhet a konkrét N_j eloszlástól, azaz annak bármilyen értékére fenn kell állnia. Legyen például minden atom a $|j\rangle$ állapotban, és egy sem bármely más állapotban, azaz $N_j = N$, így

$$\sum_k f_{jk} + \sum_i f_{ji} = Z \quad (2.34)$$

az u.n. „f-összegzési” szabály.

A diszperziós formulák jelentősége tehát:

- A diszperziós formulák segítségével az f_{ji} oszc. erősségek meghatározhatóak.
- Egy(néhány) átmenetre ismert f_{ji} -kból további átmenetekhez tartozó f -ek (2.34)-ből meghatározhatóak
- Az f -ekből az átmeneti valószínűségváltozások (A , B -k) meghatározhatóak.

Példa.

Kis sűrűségű gázokban illetve nem túl forró plazmákban az anomális diszperzió (azaz az abszorpció) közelében mért törésmutatóból (2.4) segítségével lehet f_{ij} -t meghatározni.

Eddig tárgyalásunk alapján egy atomi rendszer viselkedése jól „leírtnak” illetve jellemzettnek tűnik: a kísérletek (vonalak, diszperziós formula) eredményeit a vizsgált rendszerhez tudjuk rendelni. Ami hiányzik: a spektrumvonalak intenzitása és alakja. Az intenzitás az eddigiek szerint arányos az Einstein-féle együtthatókkal, melyek közül, tudjuk, elegendő egyet kiszámolnunk. Ezt tesszük meg a 2.3 fejezetben. A spektrumvonalak alakjával viszont a 3. fejezetben fogunk részletesebben foglalkozni.

2.3. A B átmeneti valószínűségek meghatározása

B átmeneti valószínűséget szemiklasszikusan számítjuk, azaz az atomot kvantum (diszkrét) időfüggő rendszerként, a külső elektromos teret viszont klasszikus (folytonos) állapotjelzőkkel írjuk le.

Az atom $\Psi(\mathbf{r}, t)$ idő- és térfüggő hullámfüggvénye kielégíti a

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.35)$$

időfüggő Schrödinger-egyenletet. Amennyiben az atom izolált¹, akkor külső (irányt kijelölő) elektromágneses tér hiányában az idő- és térkoordináták szeparációja engedett, azaz

$$\Psi_j(\bar{\mathbf{r}}, t) = \Phi_j(\bar{\mathbf{r}}) \exp\left(-\frac{iE_j}{\hbar} t\right)$$

ahol a legalább két energia sajátállapottal (E_1, E_2) rendelkező atom térkoordinátáktól függő Φ_j sajátállapotait a H_0 időfüggetlen Hamilton operátor írja le

$$H_0\Phi_j = E_j\Phi_j, \quad j=1,2.$$

Hasson az atomra egy ω frekvenciájú külső elektromágneses tér, melyre $\omega \approx \omega_{21}$ (lásd (2.1)). Legyen az elektromágneses tér olyan gyenge, hogy hatását az atom csak mint perturbációt érezze, azaz az atom mozgását a H' kölcsönhatás operátor segítségével a

$$H = H_0 + H' \quad (2.36)$$

alakban adhatjuk meg. Mivel H' tér- és időfüggő, így az atom nem lehet többé stacionárius állapotban azonban a megfelelő megoldást egzaktul meg lehet adni stacionárius sajátfüggvények sorával. A megoldást tehát

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}, t) = C_1(t)\Phi_1(\bar{\mathbf{r}})\exp\left(-i\frac{E_1}{\hbar} t\right) + C_2(t)\Phi_2(\bar{\mathbf{r}})\exp\left(-i\frac{E_2}{\hbar} t\right) \quad (2.37)$$

alakban keressük, ahol a C_1 és C_2 együttthatók *időfüggők*.

Mivel a Φ_j sajátállapot-függvények ortogonálisak és normáltak, ezért Ψ normáltságának feltételéből

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = |C_1|^2 + |C_2|^2 = 1 \quad (2.38)$$

adódik. Ezen egyenlet alapján a $C_j(t)$ együttthatók szemléletes fizikai tartalmat is nyernek, hiszen $\langle \Psi | \Psi \rangle (=1)$ annak a valószínűsége, hogy az atom a Ψ "keverék" állapotban van. Azaz $|C_j(t)|^2 (\leq 1)$ a valószínűsége annak, hogy az atom a t időpillanatban a $|j\rangle$ állapotban van.

A Ψ hullámfüggvény (2.37) alakját a (2.36) Hamilton operátorral felírt (2.35) időfüggő Schrödinger egyenletbe helyettesítve kapjuk

$$H'(C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2) = i\hbar (\dot{C}_1\Psi_1 + \dot{C}_2\Psi_2). \quad (2.39)$$

Tegyük fel, hogy H' időfüggése egy időfüggő szorzó tagon keresztül érvényesül (nem például idő szerinti deriváláson keresztül). Mivel így H' nem „működik” C_1, C_2 -n, ezért a (2.39) egyenletet bal oldalról $\langle \Psi_1 |$ -vel szorozva a

$$C_1 \langle \Psi_2 | H' | \Psi_1 \rangle + C_2 \langle \Psi_1 | H' | \Psi_2 \rangle = i\hbar \dot{C}_1, \quad (2.40.a)$$

valamint szintén balról a $\langle \Psi_2^* |$ szorzással a

$$\dot{C}_1 \langle \Psi_2 | H' | \Psi_1 \rangle + C_2 \langle \Psi_2 | H' | \Psi_2 \rangle = i\hbar \dot{C}_2 \quad (2.40.b)$$

egyenleteket kapjuk. A H' időfüggő jellegére tett fenti feltételünk egyúttal azt is jelenti, hogy

¹ Ez a feltétel kis nyomású gázokban gyakorlatilag megvalósul.

$$\langle \Psi_1 | H' | \Psi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | H' | \Phi_1 \rangle \text{ és } \langle \Psi_1 | H' | \Psi_2 \rangle = \exp[-i\omega_{21}t] \langle \Phi_1 | H' | \Phi_2 \rangle . \quad (2.41)$$

A kölcsönhatás mátrix eleme így

$$W_{ij} = \frac{1}{\hbar} \langle \Phi_i | H' | \Phi_j \rangle , \quad i, j = 1, 2 \quad (2.42)$$

amivel a (2.40) egyenletrendszer a

$$\begin{aligned} i\dot{C}_1 &= C_1 W_{11} + C_2 W_{12} \exp(-i\omega_{21}t) \\ i\dot{C}_2 &= C_1 W_{21} \exp(i\omega_{21}t) + C_2 W_{22} \end{aligned} \quad (2.43)$$

alakban írható fel.

A továbbiakhoz szükséges a kölcsönhatás jellegének, azaz a H' operátor konkrét alakjának megadása. Tegyük fel, hogy az atom mérete jóval kisebb, mint az elektromágneses sugárzás hullámhossza¹, azaz az elektromágneses tér atom közelében vett térbeli változása elhanyagolható. Tételezzük fel továbbá, hogy a mágneses tér hatása elhanyagolható². A külső tér elektromos térerősségét így

$$\vec{F}(t) = \vec{F}_0 \cos(\omega t) . \quad (2.44)$$

alakban vehetjük fel.

Az általánosság kedvéért tegyük fel, hogy a kölcsönhatásban részt vevő atom N (szabad) elektronnal rendelkezik, melyekhez egyenként az r_k helyvektorok mutatnak. Az atomnak az elektronoktól származó dipólusnyomatéka

$$\vec{M} = -e \sum_{k=1}^N \vec{r}_k = -e\vec{D} , \quad (2.45)$$

és így az atom elektromos térbeli vett energiája

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{M} = -eDF_0 \cos(\omega t) \quad (2.46)$$

A kölcsönhatás mátrix elemeinek kiszámolása így már elvégezhető. Vegyük észre, hogy a (2.46)-tal megadott H' operátor páratlan volta miatt $W_{11}=0$ és $W_{22}=0$, valamint $W_{12} \neq 0$ akkor, ha Φ_1 és Φ_2 ellentétes paritásúak. Mivel H' valós, így a

$$W_{21} = W_{12}^*$$

egyenlőség is fennáll.

Tekintsük először a külső elektromos tér x tengely irányába eső komponensét. Ekkor

$$W_{12} = \frac{1}{\hbar} eF_0 \langle \Phi_1 | D_x | \Phi_2 \rangle \cos(\omega t) = V_{12} \cos(\omega t) , \quad (2.47)$$

vagyis a megoldandó egyenletrendszer

$$\begin{aligned} i\dot{C}_1 &= C_2 V_{12} e^{-i\omega_{21}t} \cos(\omega t) \\ i\dot{C}_2 &= C_1 V_{12}^* e^{i\omega_{21}t} \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (2.48)$$

Legyen az atom kezdetben az 1 állapotban. A C_j együtthatók fentebb említett jelentéséből következően ez a

$$C_1(0)=1, \quad C_2(0)=0 \quad (2.49)$$

kezdeti feltételeket jelenti.

¹ Ez a látható (VIS) és ultraibolya (UV) tartományokba eső fényre általában teljesül.

² Ez kis sebességű (termális) elektronok esetén mindig teljesül.

Sajnos a (2.48) egyenletrendszer egzakt megoldása nem lehetséges (legalábbis eddig nem ismeretes), ezért a megoldást iteratív módon, V_{12} illetve V_{12}^* hatványsoraként keressük. Az egyenletrendszer első tagjának a (2.49) kezdeti feltételek melletti triviális megoldása

$$C_1(t) = 1 \text{ és } C_2(t) = 0. \quad (2.50)$$

Az így nyert $C_1(t)$ -t írjuk be a (2.48.b) egyenletbe, amiből kapjuk

$$C_2(t) = -iV_{12}^* \int_0^t \cos(\omega t') e^{i\omega_{12}t'} dt' = \frac{V_{12}^*}{2} \left[\frac{1 - e^{i(\omega_{21} + \omega)t}}{\omega_{21} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}}{\omega_{21} - \omega} \right]. \quad (2.51)$$

Itt V_{12} magasabb hatványait, melyek a nemlineáris optikai jelenségek leírásához vezetnek, elhagytuk. Mivel az optikai frekvenciák tartományában $\omega_{21} + \omega \gg 1$, így

$$C_2(t) = \frac{V_{12}^*}{2} \frac{1 - e^{i(\omega_{21} - \omega)t}}{\omega_{21} - \omega} \quad (2.52)$$

és

$$|C_2(t)|^2 = |V_{12}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{21} - \omega)t}{(\omega_{21} - \omega)^2} \quad (2.53)$$

A további számításokhoz figyelembe kell vennünk a külső elektromos tér véges sáv szélességét. Ezt úgy tehetjük meg legegyszerűbben, ha $|C_2(t)|^2$ -t a ρ_ω spektrális energiasűrűség segítségével átlagoljuk a teljes spektrális tartományra, azaz

$$|C_2(t)|^2 = |V_{12}|^2 \frac{\int_0^\infty \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{21} - \omega}{2}t\right)}{(\omega_{21} - \omega)^2} \rho_\omega d\omega}{\int_0^\infty \rho_\omega d\omega}. \quad (2.54)$$

A nevezőben lévő integrál nem más, mint a külső elektromos mező teljes energiasűrűsége¹

$$\int_0^\infty \rho_\omega d\omega = \frac{1}{2} \epsilon_0 F_0^2, \quad (2.55)$$

míg az integranduszban a Dirac-delta egy felírási módját ismerhetjük fel ($t > 0$ esetben). Elegendően nagy t -re így írhatjuk

$$\overline{|C_2(t)|^2} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \left| \langle \Phi_1 | D_x | \Phi_2 \rangle \right|^2 t \int_0^\infty \rho_\omega \delta(\omega_{21} - \omega) d\omega, \quad (2.56)$$

vagyis

$$\overline{|C_2(t)|^2} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 \hbar^2} \left| \langle \Phi_1 | D_x | \Phi_2 \rangle \right|^2 \rho_\omega(\omega_{21}) t. \quad (2.57)$$

Eredményünkéből leolvasható, hogy az atom $|2\rangle$ gerjesztett állapotban találásának valószínűsége az eltelt idővel egyenes arányban növekszik. Az alkalmazott iterációs eljárás egy sajátossága, hogy az eredményül kapott (2.51) és a $C_1(t)=1$ kezdeti feltétel ellentétben van egymással. Ezt természetesen úgy oldhatjuk fel, ha most a (2.51) kifejezéssel nyert $C_2(t)$ visszahelyettesítjük a (2.48.a) egyenletbe, és úgy számoljuk ki az új $C_1(t)$ -t, és így tovább. Az

¹ Még pontosabban ez a külső elektromágneses tér egy periódusra átlagolt energia-sűrűsége, azaz $\langle S \rangle$ - lásd 1.1 fejezet.

iterációt addig folytathatjuk, ameddig az előző lépésben kapott $C_j(t)$ függvények szolgáltatott értékek egymástól csak kevésbé különböznek.

Mostani tárgyalásunkban megállunk ezen első közelítésnél és azt mondjuk, a rendszert a kölcsönhatás kezdete után csak annyi ideig vizsgáljuk, ameddig $C_1(t) \approx 1$ igaz marad. Emlékezve a $C_j(t)$ együtthatók fizikai jelentésére, a külső elektromágneses tér következtében a gerjesztett állapotban lévő atomok száma

$$\bar{N}_2 \propto \bar{N}_1 \overline{|C_2(t)|^2}, \quad (2.58)$$

azaz

$$\frac{d\bar{N}_2}{dt} = \bar{N}_1 \frac{d}{dt} \overline{|C_2|^2}. \quad (2.59)$$

Ezt összevetve az abszorpcióra felírt (2.16) Einstein-egyenlettel, valamint (2.57) behelyettesítésével az abszorpció B átmeneti valószínűségére rögtön adódik

$$B_{12} = \frac{2\pi^2 e^2}{\epsilon_0 h^2} \left| \langle \Phi_1 | D_x | \Phi_2 \rangle \right|^2. \quad (2.60)$$

Feltételezésünk szerint az abszorbeáló anyag kis sűrűségű gáz. Ebben az esetben viszont az indukált dipólmomentum atomról atomra statisztikusan változik, így az x tengellyel bezárt Θ szögre átlagolnunk kell. Vagyis

$$|\langle \Phi_1 | D_x | \Phi_2 \rangle|^2 = |\langle \Phi_1 | \bar{D} | \Phi_2 \rangle|^2 \cos^2 \Theta \quad (2.61)$$

és

$$B_{12} = \frac{2\pi^2 e^2}{3\epsilon_0 h^2} |D_{12}|^2 \quad (2.62)$$

ahol az átmenet mátrixeleme

$$D_{12} = \langle \Phi_1 | \bar{D} | \Phi_2 \rangle. \quad (2.63)$$

Felhasználva a (2.23) és (2.26) összefüggéseket, az A koefficiensre illetve az oszcillátorerősségre kapjuk

$$A_{12} = \frac{g_1}{g_2} \frac{e^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c} |D_{12}|^2 = \frac{g_1}{g_2} \frac{16\pi^3 e^2 v^3}{3\epsilon_0 \hbar c} |D_{12}|^2 \quad (2.64)$$

és

$$f_{12} = \frac{2m\omega}{3\hbar} |D_{12}|^2. \quad (2.65)$$

Általánosítás többszintes rendszerekre – a vonalerősség

Az eddig kapott összefüggéseink érvényesek egy atom két (al)állapota közti átmenetre. Többszintes, tetszőleges degenerációval rendelkező rendszerek esetére a formuláinkat általánosítanunk kell.

Legyen J egy atom teljes impulzusnyomatéka. A $|JM\rangle$ alállapotban a degeneráció foka $g=(2J+1)$. Tekintsük először a $|J_2 M_2\rangle \rightarrow |J_1 M_1\rangle$ alállapotok közti (spontán emissziós) átmenetet. A fentebbi tárgyalásunk szerint a (-) formulák két ilyen mágneses alállapot közti, degeneráció nélküli átmenetre utalnak, melyeknél $g_1 = g_2 = 1$, a mátrix elem

$$D'_{12} = D_{12}(J_1, M_1, J_2, M_2), \quad (2.66)$$

és az átmeneti valószínűség

$$A'_{21} = \frac{e^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} |D'_{12}|^2. \quad (2.67)$$

A $|2\rangle$ állapot egy rögzített $|J_2 M_2\rangle$ alállapotából történő összes $\rightarrow |J_1 M_1\rangle$ állapotokba történő átmenet kiszámolásához nyilván összegeznünk kell az M_1 állapotokra, azaz

$$A_{21} = \frac{e^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \sum_{M_1} |D'_{12}|^2. \quad (2.68)$$

Ha a rendszer egy tetszőleges $|J_2 M_2\rangle$ állapotból indul, akkor az összesre átlagolni kell

$$A_{21} = \frac{e^2 \omega^3}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \frac{1}{g_2} \sum_{M_2} \sum_{M_1} |D'_{12}|^2. \quad (2.69)$$

Ezt az egyetlen átmenetre vonatkozó () formulával összevetve a

$$|D_{12}|^2 = \frac{1}{g_1} \sum_{M_1} \sum_{M_2} |D'_{12}|^2 \quad (2.70)$$

eredményt kapjuk. Fontos megkülönböztetnünk a kétféle mátrix elem jelentését. A D'_{12} írja le két egyedi alállapot közötti, míg D_{12} két J állapot közötti átmenetet.

Az A koefficienshez hasonlóan általánosíthatunk az abszorpció (illetve indukált emisszió) eseteire is, ami alapján (2.62) "kiegészítése"

$$B_{12} = \frac{2\pi^2 e^2}{3\epsilon_0 h^2} \frac{1}{g_1} \sum_{M_1} \sum_{M_2} |D'_{12}|^2. \quad (2.71)$$

Az A és B Einstein-koefficiensnek általános (2.69) és (2.71) alakjait tekintve célszerűnek tűnik egy, az $|1\rangle$ és $|2\rangle$ állapotokra szimmetrikus mennyiséget definiálni. Az

$$S_{12} \equiv S_{21} = e^2 \sum_{M_1} \sum_{M_2} |D'_{12}|^2 \quad (2.72)$$

vonalerősség két J állapot közti átmenetre vonatkozó, fizikai jelentését tekintve az oszcillátorerősséghez hasonló fizikai mennyiség. A két egyedi alállapot közti átmenet kapcsolatos oszcillátorerősséget a vonalerősséggel ki tudjuk fejezni:

$$f_{12} = \frac{1}{g_1} \frac{2m\omega}{3\hbar e^2} S_{12}. \quad (2.73)$$

Összefoglalásul megállapíthatjuk tehát, hogy az adott átmenet teljesen jellemezhető a D_{12} mátrixelemek kiszámításából. A későbbiekben ezeket *kölcsönhatási integráloknak* fogjuk nevezni.

A megfigyelt spektrumokban általában kevesebb vonal látszik, mint amit az eddigi közelítésekből várhatunk. Ennek oka, hogy bizonyos átmenetek „tiltottak” lehetnek, azaz az alkalmazott közelítésben (ami most a dipólközelítés volt) a D_{12} -ben szereplő integrálok valamelyike zérus¹. Előfordulhat az is, hogy az átmenet ugyan nem tiltott, de a mátrixelem értéke olyan kicsiny, hogy a vonal megfelelően érzékeny detektor hiányában nem észlelhető.

A konkrét kiválasztási szabályokat, átmeneteket és spektrumokat az egyes atomoknál, atomcsoportoknál illetve molekuláknál nézzük majd.

¹ Egy adott átmenet tiltottságának mértéke jószerivel a közelítés mértékétől függ: dipólus átmenetben lehet „tiltott”, de „kvadrupólus” átmenete létezhet – bár ez utóbbi erőssége nyilván jóval kisebb lesz.