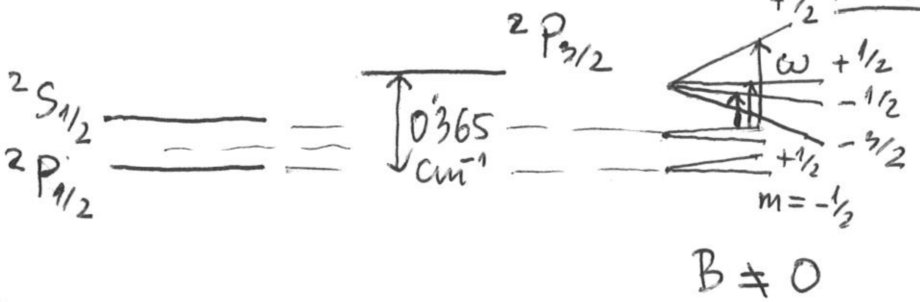
ODSTOPANJA OD DIRACOVE TEORIJE

S. Pasternack et. al (1938): opažena odstopanja v spektru vodika lahko razložimo, če je $2S_{1/2}$ stanje 0'03 cm^{-1} višje kot $2P_{1/2}$!

LAMB-RETHERFORD - poskus 1947 (Nobelova nagrada 1955)   Phys. Rev. 72, 241 (1947)



Le pri določenih parih ω, B pride do prehoda $2s \to 2p$. To se kaže v primanjkljaju atomov v metastabilnem $2S_{1/2}$ stanju in posledično manjšem toku pri meritvi.

OPAŽENE FREKVENCE PREHODOV SO ~1000 MHz NIŽJE OD IZRAČUNANIH.

Še istega leta ponudi Bethe razlago, potem ko odpravi težave pri konvergenci z renormalizacijo problematičnega člena.

ZAKLJUČEK: nivoji stanj S se premaknejo ker je interakcija vezanega elektrona z EMP (vakuumske fluktuacije) drugačna kot za prosti elektron

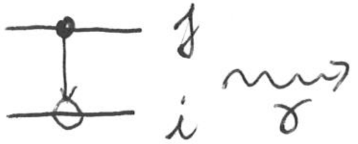
$$W_{ns} = \frac{4\alpha^3}{3\pi}\frac{Z^4}{n^3}\ln\frac{mc^2}{\langle E_n - E_m\rangle} \propto \psi_n(0)$$

$$\boxed{W_{2s}(H) = 1040\,\mathrm{MHz}} \qquad \int_0^{\Omega\to mc^2}\omega\,d\omega \sum_m \frac{v_{nm}^2}{E_n - E_m + \omega} - \int \omega\,d\omega\,\frac{v^2}{\omega}$$

H. A. Bethe, Phys. Rev. 72, 339 (1947)

RADIATIVNI PREHODI V ATOMIH

Lastna stanja atoma niso stacionarna. Če je prisotno EM polje, se dogajajo prehodi med stanji. Tudi "brez EM polja" vzbujena stanja razpadajo s SPONTANO EMISIJO.



$\omega_{ji} = E_j - E_i \qquad \lambda_{ji} = \dfrac{hc}{E_j - E_i}$

VERJETNOST SPONTANE EMISIJE NA ENOTO ČASA: $\boxed{A_{ji} = \sum_{M_i} \Gamma_{ji}}$
iz $j \to i$. STANJA i in j SO $g_i = 2J_i + 1$
in $g_j = 2J_j + 1$ KRAT DEGENERIRANA.

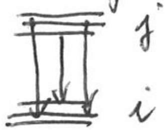
$A_{ji} \neq A_{ji}(M_j)$ verjetnost za spontani razpad ni odvisna od orientacije koord. s.!

$N_j(t)$ ... število atomov v gornjem stanju ob času t.

$$\dot{N}_j = -A_{ji} N_j$$

Energijski tok, ki ga v obliki sevanja oddaja skupina atomov:

[W] $\quad I(t) = \omega g_j A_{ji} N_j(t)$

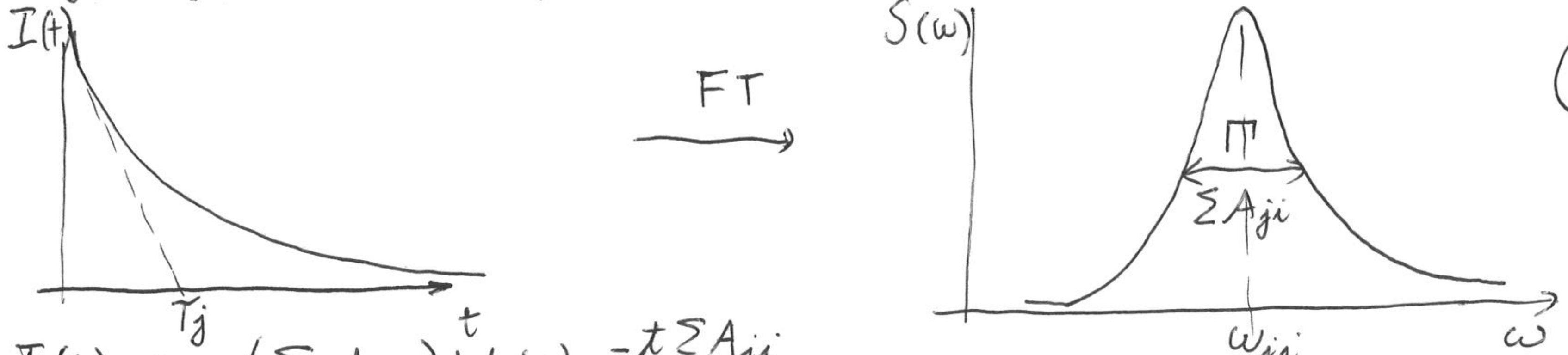


Če stanje j razpada tudi v druga stanja

$$\dot{N}_j = -N_j \sum_i A_{ji} \rightarrow N_j(t) = N_j(0)\, e^{-t/\tau_j}, \quad \tau_j = \frac{1}{\sum_i A_{ji}}$$

življenjski čas atoma v stanju j

Ker je T_j končen je spektralna črta razmazana okrog vrednosti $E_j - E_i = \omega_{ji}$



③

$$I(t) = \omega_{ji}\left(\sum_i A_{ji}\right) N_j(0)\, e^{-t\sum_i A_{ji}}$$

$$\int_0^\infty I(t)\,dt = \omega_{ji} N_j(0)$$

$$S(\omega) = \frac{\omega_{ji} N_j(0)\, \Gamma/2\pi}{(\omega-\omega_{ji})^2 + \Gamma^2/4}$$

$$\int_0^\infty S(\omega)\,d\omega = \omega_{ji} N_j(0)$$

PREHODE POVZROČA TUDI PRISOTNOST ZUNANJEGA EMP. NAJ BO ZUNANJE POLJE IZOTROPNO IN NEPOLARIZIRANO, Z GOSTOTO ENERGIJE NA VOLUMSKO ENOTO IN ENOTO FREKVENCE $\varrho(\nu)$, KI JE PRAKTIČNO KONSTANTNA V OKOLICI FREKVENCE PREHODA $\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h}$, NA OBMOČJU ŠIROKEM KOT NEKAJ ŠIRIN SPEKTRALNE ČRTE.
ABSORPCIJA EMP V STANJU i BO POVZROČILA PREHOD V VIŠJE STANJE j.
STANJE i SE BO PRAZNILO S HITROSTJO:

$$\dot{N}_i = -B_{ij} N_i\, \varrho(\nu_{ji})$$

HKRATI BO ISTO POLJE STIMULIRALO RAZPAD GORNJEGA STANJA j NAZAJ V i.
ZATO SE BO ZMANJŠEVALO ŠTEVILO ATOMOV V GORNJEM STANJU:

4

$$\dot{N}_j = -B_{ji} N_j \rho(\nu_{ji})$$

EINSTEINOVI KOEFICIENTI A_{ji}, B_{ji}, B_{ij} NISO NEODVISNI. NJIHOVO VZAJEMNO "DELOVANJE" POVZROČI MAXWELLOVSKO ZASEDENOST STANJ, KO JE PRI DANI TEMPERATURI EMP V RAVNOVESJU Z ATOMI.

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-(E_j - E_i)/kT} \quad \text{, ČE JE} \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3 / c^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad \left[\frac{W}{m^3}\right]$$

V RAVNOVESJU MORA BITI ŠTEVILO ATOMOV, KI SE V ČASOVNI ENOTI PRESELIJO IZ STANJA i V STANJE j ENAKO ŠTEVILU ATOMOV, KI PREIDEJO IZ STANJA j V STANJE i.

$$g_i B_{ij} N_i \rho(\nu_{ji}) = g_j A_{ji} N_j + g_j B_{ji} N_j \rho(\nu_{ji})$$

$$\rightarrow \rho(\nu_{ji}) = \frac{g_j A_{ji}}{g_i B_{ij} e^{-\frac{h\nu_{ji}}{kT}} - g_j B_{ji}} \longrightarrow g_i B_{ij} = g_j B_{ji}$$

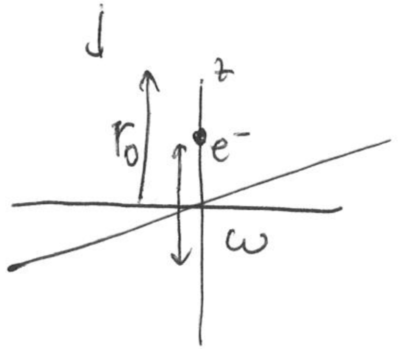
$$\boxed{A_{ji} = \frac{8\pi h \nu^3 B_{ji}}{c^3}}$$

KOEFICIENTI SO ODVISNI LE OD ATOMA IN NE OD ZUNANJEGA POLJA.
PRI OBIČAJNIH TEMPERATURAH JE $\rho(\nu)$ MAJHEN ZA PREMODE PRI VISOKIH FREKVENCAH, TAKO DA JE STIMULIRAN RAZPAD GORNJEGA STANJA DOSTI MANJ VERJETEN OD SPONTANEGA.

KAKO IZRAČUNAMO VERJETNOST ZA SPONTANO EMISIJO:

(1) QM IZPELJAVA! FERMIJEVO ZLATO PRAVILO, OPERATOR PREHODA $\vec{A}\cdot\vec{p}$, KVANTIZACIJA POLJA, ...

(2) ANALOGIJA S SEVANJEM ELEKTRIČNEGA DIPOLA (KLASIČNO)



$$\vec{r} = \vec{r}_0 \cos\omega t$$
$$\dot{\vec{r}} = -\vec{r}_0 \omega \sin\omega t$$
$$\ddot{\vec{r}} = -\omega^2 \vec{r}_0 \cos\omega t$$

MOČ (POVPREČNA), KI JO SEVA DIPOL:

$$-\langle \dot{E} \rangle = \langle P \rangle = \frac{\mu_0 \omega^4 p_0^2}{12\pi c} \qquad p_0 = e_0 \vec{r}_0 \qquad \langle r^2 \rangle = \frac{r_0^2}{2}$$

a.u. $\downarrow \mu_0 = 4\pi\alpha^2$

$$\langle P \rangle = \frac{\alpha^3 \omega^4}{3} r_0^2 = \frac{2\alpha^3\omega^4}{3}\langle r^2 \rangle$$

E .. energija nihajočega dipola $\frac{\omega^2 r_0^2}{2} = \omega^2 \langle r^2 \rangle \longrightarrow$

$$\langle \dot{E} \rangle \propto -E \rightarrow E = E_0 e^{-\Gamma t}$$
$$\langle \dot{E} \rangle = -\Gamma E_0 e^{-\Gamma t}$$

ZARADI SEVANJA SE ENERGIJA DIPOLA ZMANJŠUJE.

POVPREČNA IZSEVANA MOČ ČEZ CEL CIKEL USTAVLJANJA:

$$\overline{\langle \dot{E} \rangle} = \frac{\int_0^\infty \langle \dot{E} \rangle E\, dt}{\int_0^\infty E\, dt} = -\frac{\Gamma E_0 \int_0^\infty e^{-2\Gamma t} dt}{\int_0^\infty e^{-\Gamma t} dt} = -\frac{\Gamma}{2} E_0$$

RAZPADNA KONSTANTA:

$$\Gamma = -\frac{2\overline{\langle \dot{E} \rangle}}{E_0} = \frac{4\alpha^3\omega^4}{3E_0} |\vec{r}|^2_{AV} \longleftarrow$$ povprečje $\langle r^2 \rangle$ čez cel cikel ustavljanja

ANALOGIJA S QM

$$\vec{r} \to \langle \psi | \vec{r} | \psi \rangle \qquad \Psi_j = \psi_j \cdot e^{-iE_j t/\hbar} \qquad \Psi_i = \psi_i \cdot e^{iE_i t/\hbar}$$

$$\langle \Psi_i | \vec{r} | \Psi_j \rangle = \langle \psi_i | \vec{r} | \psi_j \rangle e^{i(E_i - E_j)t/\hbar}$$

$$|\vec{r}|^2 = \sum_q |rC_q^1|^2 = x^2 + y^2 + z^2 = r^2 = r^2\left(|C_{1-1}|^2 + |C_{10}|^2 + |C_{11}|^2\right)$$

$$= r^2\left(\tfrac{1}{2}\sin^2\theta + \cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\theta\right) = r^2$$

$$\Gamma = \underbrace{\frac{4}{3}(\alpha E_{ji})^3}_{\frac{4\alpha^3\omega^4}{3E_0}} \underbrace{\sum_q |\langle \gamma_i J_i M_i | r C_q^1 | \gamma_j J_j M_j \rangle|^2}_{|\vec{r}|^2_{AV}} \overset{SI}{=} \frac{64\pi^4 e_0^2 \nu^3}{4\pi\varepsilon_0 3c^3 h} |\vec{r}|^2_{AV} = \frac{4e_0^2\omega^4}{12\pi\varepsilon_0 h\nu}$$

$2\pi\nu$

E_0

parnost (-1)

$$\langle \gamma_i J_i M_i | r C_q^1 | \gamma_j J_j M_j \rangle = (-1)^{J_i - M_i} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J_j \\ -M_i & q & M_j \end{pmatrix} \langle \gamma_i J_i \| r C^1 \| \gamma J_j \rangle$$

$\Delta J = J_i - J_j = 0, \pm 1$, $\quad J_i = J_j = 0$ NI DOVOLJEN

VERJETNOST ZA PREMOD OB PRISOTNOSTI ZUNANJEGA POLJA : ABSORPCIJA

$$\frac{dN_i}{dt} = -B_{ij} \cdot N_i(t)\, \rho(\nu_{ji}) = -\Gamma N_i(t)$$

večje ko je zunanje polje, večja je verjetnost za prehod.

FERMIJEVO ZLATO PRAVILO

$$\Gamma = 2\pi |\langle i | \vec{p} \cdot \vec{A} | j \rangle|^2 \delta(E_i + \omega - E_j)$$ ... če je polje monokromatsko.

V ZUNANJEM POLJU: $\vec{p} \to \vec{p} - e\vec{A}$

$$\Delta H = \frac{1}{2}(\vec{p}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{p} + A^2) \qquad \vec{A} = A_0 \hat{\varepsilon} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t} \qquad e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + \vec{k}\cdot\vec{r} + \frac{(\vec{k}\cdot\vec{r})^2}{2} + \dots$$

A^2: elastično sipanje (prispevek je majhen glede na resonančno sipanje, razen pri visokih frekvencah)

≈ 1 v DIPOLNEM PRIBLIŽKU

$\vec{k}\cdot\vec{r} \ll 1 \to \frac{r}{\lambda} \ll 1$

DOLGOVALOVNA LIMITA

$\lambda = 1\,\text{nm}$ pri $12\,\text{keV}$

7

UMERITVENA INVARIANCA (VEKTOSKEGA) POTENCIALA:

$$\vec{E} = -\nabla V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

$$\left.\begin{aligned} \vec{A} &\to \vec{A} + \nabla f \\ V &\to V - \frac{\partial f}{\partial t} \end{aligned}\right\}$$

f poljubna skalarna funkcija prostora in časa

$$\vec{E} = -\nabla\left(V - \frac{\partial f}{\partial t}\right) - \frac{\partial}{\partial t}(\vec{A} + \nabla f) = -\nabla V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$\vec{B} = \nabla \times (\vec{A} + \nabla f) = \nabla \times \vec{A}$$

Coulombska (transverzalna) umeritev

$$\nabla\cdot\vec{A} = 0 \to \hat{\varepsilon}\cdot\vec{k} = 0 \to \vec{A}\vec{p} = \vec{p}\cdot\vec{A} \to \Delta H = \vec{p}\cdot\vec{A}$$

$$\langle \psi_i | \vec{p}\cdot\vec{A} | \psi_j \rangle = A_0 \langle \psi_i | \hat{\varepsilon}\cdot\vec{p} | \psi_j \rangle$$ absorpcija v dipolnem približku

$$\Gamma = 2\pi |\langle i | \vec{p}\cdot\vec{A} | j \rangle|^2 \delta(E_i + \omega - E_j) = 2\pi A_0^2 \omega^2 |\langle i | \hat{\varepsilon}\cdot\vec{r} | j \rangle|^2 \delta(E_i + \omega - E_j)$$

$$[r_j, H] = \frac{1}{2}[r_j, p_j^2] = \frac{1}{2}\left([r_j, p_j]p_j + p_j[r_j, p_j]\right) = \frac{1}{2}(i\hbar p_j + i\hbar p_j)$$

$$\to \vec{p} = \frac{[\vec{r}, H]}{i\hbar}$$

IZPELJAVA VERJETNOSTI ZA SPONTANI RAZPAD IZ ZVEZE MED EINSTEINOVIMI KOEFICIENTI TER UPORABO FERMIJEVEGA ZLATEGA PRAVILA:

8

$$\dot{N}_j = -B_{ji}\,\rho(\nu)\,N_j \quad \text{... enačba za stimulirano emisijo} \quad [B_{ji}\,\rho(\nu)] = \frac{1}{s}$$

$$= -\Gamma N_j$$

SEVANJE ČRNEGA TELESA: SPEKTRALNA PORAZDELITEV

$$\rho_{\nu, \check{C}T}(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left(\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\right)\left[\frac{W}{m^3}\right]$$

$$\boxed{B_{ji}} = \frac{A_{ji}c^3}{8\pi h\nu^3} \xrightarrow{a.u.} = \underline{\underline{\frac{A_{ji}\pi}{2\alpha^3\omega^3}}} \quad \text{EINST. ZVEZA}$$

ZUNANJE POLJE: $\vec{A}(\omega) = A_0\hat{\varepsilon}e^{i\vec{k}\vec{r}-i\omega t}$

ZA SPEKTRALNO GOSTOTO VELJA $c\rho = \frac{dj}{d\nu} = c\frac{dw}{d\nu} = 2\pi c\frac{dw}{d\omega}$ ← VOLUMSKA GOSTOTA ENERGIJE

$$\rho_0 = 2\pi\frac{dw_0}{d\omega} \qquad \frac{dw_0}{d\omega} = \frac{1}{2}\varepsilon_0|E(\omega)|^2\delta(\omega-\omega_0) = \frac{1}{2}\varepsilon_0\left|\frac{\partial A}{\partial t}\right|^2\delta(\omega-\omega_0)$$

$$= \frac{1}{2}\varepsilon_0\omega^2A_0^2\,\delta(\omega-\omega_0)$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\rho_0}} = \pi\varepsilon_0\omega^2A_0^2\,\delta(\omega-\omega_0) \xrightarrow{a.u.} \underline{\underline{\frac{\omega^2A_0^2}{4}\delta(\omega-\omega_0)}}$$

verjetnost za stimulirano emisijo/s

$$\Gamma_0 = 2\pi\,|\langle i|\Delta h|j\rangle|^2\,\delta(E_i+\omega-E_j) \qquad \Delta H \propto \cos\omega t = \frac{1}{2}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})$$

$$\rho_0 B_{ji} = 2\pi\omega^2\left|\langle i|\tfrac{1}{2}A_0\hat{\varepsilon}\cdot\vec{r}|j\rangle\right|^2\delta(E_i+\omega-E_j)$$

$$\frac{\omega^2A_0^2}{4}\frac{\pi}{2\alpha^3\omega^3}A_{ji}\,\delta(\omega-\omega_0) = \frac{2\pi A_0^2\omega^2}{4}|\langle i|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{r}|j\rangle|^2 \rightarrow \boxed{A_{ji} = 4\alpha^3\omega_0^3\,|\langle i|\hat{\varepsilon}\cdot\vec{r}|j\rangle|^2}$$

MULTIPOLNI PREHODI V ATOMU

$$\Delta H = -\vec{A}\cdot\sum_i \vec{p}_i + A^2 + \sum_i \mu_B (g_s \vec{s}_i + \vec{l}_i)\cdot(\nabla\times\vec{A})$$

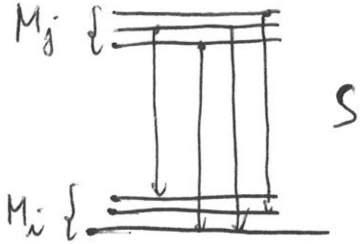
ABORBIRA/EMITIRA SE FOTON Z VRTILNO KOLIČINO $\underbrace{k \text{ TER PARNOSTJO } (-1)^k = \pi}_{\text{ELEKTRIČNI MULTIPOLNI PREHOD } E_k}$

$\underbrace{k \text{ TER PARNOSTJO } (-1)^{k+1} = \pi}_{\text{MAGNETNI MULTIPOLNI PREHOD } M_k}$

OPERATOR PREHODA $\hat{O}_q^{\pi(k)}$ ... sferični tenzorski operator reda k s parnostjo π.

$$\boxed{E^{(k)} = \sum_{i=1}^{N} r_i^k C_q^{(k)}(i)}\ ,$$

$$\boxed{\begin{aligned} M_q^{(k)} &= \alpha\sqrt{k(2k-1)}\left[\frac{{}^{l}M_q^{(k)}}{k+1} + \frac{1}{2} g_s\, {}^{s}M_q^{(k)}\right] \\ {}^{l}M_q^{(k)} &= \sum_{i=1}^{N} r_i^{k-1}\left[C^{(k-1)}(i)\times l_i^{(1)}\right]_q^k \\ {}^{s}M_q^{(k)} &= \sum_{i=1}^{N} r_i^{k-1}\left[C^{(k-1)}(i)\times s_i^{(1)}\right]_q^k \end{aligned}}$$



$S^{\pi k}$

MATRIČNI ELEMENT MULTIPOLNEGA PREHODA: $\langle \gamma_i J_i M_i | \hat{O}_q^{\pi(k)} | \gamma_j J_j M_j \rangle = I_q^{\pi k}$ ... fundam. količina

MOČ KOMPONENTE: $s^{\pi k}(\gamma_i J_i M_i, \gamma_j J_j M_j) = \sum_q | I_q^{\pi k}(\gamma_i J_i M_i, \gamma_j J_j M_j)|^2$

MOČ ČRTE: (LINE STRENGTH) $S^{\pi k}(\gamma_i J_i, \gamma_j J_j) = \sum_{M_i M_j q} |\langle \gamma_i J_i M_i | O_q^{\pi(k)} | \gamma_j J_j M_j\rangle|^2 = |\langle \gamma_i J_i \| O^{\pi(k)} \| \gamma_j J_j \rangle|^2$

VERJETNOST ZA PREHOD IZ ZGORNJEGA V SPODNJE STANJE ($J_j \to J_i$):

(10)

$$\not{P} \quad A^{\pi k}(\gamma_i J_i, \gamma_j J_j) = 2 C_k [\alpha (E_j - E_i)]^{2k+1} \frac{S^{\pi k}(\gamma_j J_j, \gamma_i J_i)}{g_j}, \quad g_j \leftarrow 2J_j + 1$$

$$C_k = \frac{(2k+1)(k+1)}{k((2k+1)!!)^2}, \quad C_1 = \frac{2}{3}$$

OSCILATORSKA MOČ: (BREZ ENOTE)

$$f^{\pi k}(\gamma_j J_j, \gamma_i J_i) = \frac{1}{\alpha} C_k [\alpha (E_j - E_i)]^{2k-1} \frac{S^{\pi k}(\gamma_j J_j, \gamma_i J_i)}{g_i}$$

ZA EMISIJO JE OSCILATORSKA MOČ NEGATIVNA!

$$A_E^{\pi k}(\gamma' J', \gamma J) \propto \alpha^{2k+1}$$

$$A_M^{\pi k}(\gamma' J', \gamma J) \propto \alpha^{2k+3}$$

E1 DOMINIRA PO VERJETNOSTI ZA RAZPAD VSAJ ZA FAKTOR $1/\alpha^2$

E1 ... DOVOLJEN PREHOD

E2, M1 ... PREPOVEDAN (MANJ VERJETEN)

E3 M2 ... } ZELO MALO VERJETEN

⋮

IZBIRNA PRAVILA ZA MULTIPOLNE PREHODE:

$O^{\pi(k)}$: $\Delta J = J_i - J_j = 0, 1, \ldots k$; $J_i = J_j = 0$ ni dovoljen

$E^{(k)}$: $\Delta L = 0, 1, \ldots k$; $\Delta S = 0$; $L_j + L_i \geq k$; $\frac{\pi_j}{\pi_i} = (-1)^k$

$^{l}M^{(k)}$: $\Delta L = 0, 1, \ldots k$; $\Delta S = 0$; $L_j + L_i \geq k$; $\frac{\pi_j}{\pi_i} = (-1)^{k-1}$

$^{s}M^{(k)}$: $\Delta L = 0, 1, \ldots k-1$; $\Delta S = 0, 1$; $L_j + L_i \geq (k-1)$ $\frac{\pi_j}{\pi_i} = (-1)^{k-1}$

$\boxed{E1:}$

$$S(\gamma_i J_i, \gamma_j J_j) = |\langle \gamma_i J_i \| \sum_{i=1}^{N} r_i C^1(i) \| \gamma_j J_j \rangle|^2$$

$$A(\gamma_i J_i, \gamma_j J_j) = \frac{4}{3} \alpha^3 (E_j - E_i)^3 \frac{S(\gamma_i J_i, \gamma_j J_j)}{g_j}$$ VERJETNOST ZA SPONTANI PREHOD

TIPIČNA VELIKOST ŽIVLJENSKIH ČASOV

$\tau = \frac{1}{A}$ $\quad 1s2p \to 1s^2 \quad \tau \approx 0.5\,ns$ (He, $\omega \approx 20eV$)

$\quad 1s^{-1} \to 2p^{-1} \quad \tau \approx 1\,fs$ (ArKα, $\omega \approx 2600eV$)

ABSORPCIJSKI SIPALNI PRESEK (V DIPOLNEM PRIBLIŽKU):

$$\sigma_{abs}(\gamma_i J_i \to \gamma_j J_j) = 4\pi^2 \alpha (E_j - E_i) |\langle j | \hat{\varepsilon} \cdot \sum_i^N \vec{r}_i | i \rangle|^2$$