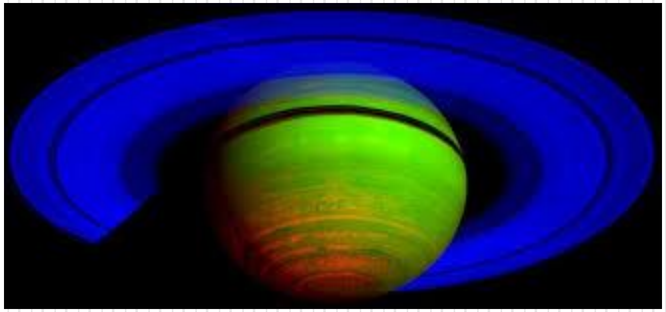
ОСНОВЫ СПЕКТРОСКОПИИ

к.ф.-м.н., доцент кафедры ФиОИ Возианова А.В.



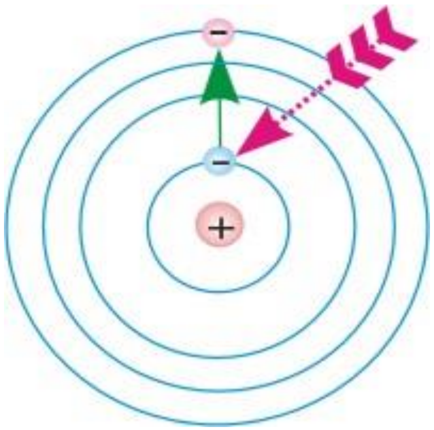
02.04.2016

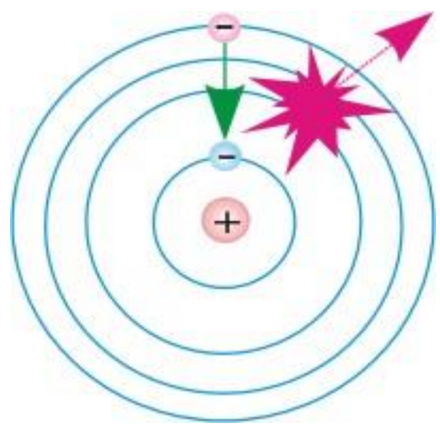
Лекция 4

Правила отбора и вероятности переходов для одноэлектронных атомов

Вероятности спонтанных и вынужденных переходов

- Совокупность переходов с нижних уровней на верхние дает спектр **поглощения**
- Совокупность переходов с верхних уровней на нижние дает спектр **испускания**





Каждый отдельный переход характеризуется частотой перехода $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_j)$

Вероятностью перехода - **вероятностью поглощения** (переход с нижнего уровня на верхний), **вероятностью испускания** (переход с верхнего уровня на нижний)

Вероятности спонтанных и вынужденных переходов

Переходы с излучением между двумя заданными уровнями характеризуются **вероятностью спонтанного испускания, вероятностью вынужденного испускания и вероятностью поглощения**

- В 1916 г. Эйнштейн впервые дал вероятностную трактовку процессов поглощения и испускания при рассмотрении равновесия излучения с веществом с точки зрения квантовой физики

Рассмотрим элементарные процессы изменения энергии атомных систем как мгновенные, и будем считать что каждый процесс может произойти в любой момент времени, независимо от остальных процессов того же типа.

Пусть имеется система одинаковых частиц (атомов, молекул, ядер),

которые могут испускать и поглощать фотоны частоты $\nu = \frac{1}{h}(E_i - E_j)$

Коэффициенты Эйнштейна

Число спонтанно испущенных за единицу времени фотонов будет пропорционально заселенности верхнего уровня (числу возбужденных частиц с энергией E_i) : $Z_{ik}^{(\text{сп})} = A_{ik} N_i.$

Постоянный коэффициент пропорциональности – **коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания**

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{(\text{сп})}}{N_i}$$

Число спонтанно испускаемых в единицу времени фотонов частоты ν в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i

Число поглощенных за единицу времени фотонов частоты ν будет пропорционально заселенности нижнего уровня (числу частиц с энергией E_k) , плотности излучения $\rho(\nu)$: $Z_{ki}^{(\text{погл})} = B_{ki} N_k \rho(\nu).$

Постоянный коэффициент пропорциональности – **коэффициент Эйнштейна для поглощения**

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ki}^{(\text{погл})}}{N_k}$$

Число поглощенных в единицу времени фотонов частоты ν в расчете на одну частицу с энергией E_k и на единицу плотности излучения

Коэффициенты Эйнштейна

Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$ испускаемых за единицу времени в результате воздействия излучения плотности $\rho(\nu)$ (при вынужденных переходах с верхнего уровня на нижний) будет пропорционально заселенности верхнего уровня и плотности:

$$Z_{ik}^{(\text{вын})} = B_{ik} N_i \rho(\nu).$$

Постоянный коэффициент пропорциональности – **коэффициент Эйнштейна для вынужденного испускания**

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ik}^{(\text{вын})}}{N_i}$$

Вынужденное испускание происходит в направлении распространения падающего на частицу излучения и **зависит от воздействия внешнего излучения**

Вынужденное испускание - процесс, обратный поглощению

Соотношения между коэффициентами Эйнштейна

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik},$$

$$A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}.$$

g_i, g_k - степени вырождения уровней E_i, E_k

Время жизни возбужденных состояний

Время жизни возбужденных состояний зависит от вероятностей спонтанного испускания

Рассмотрим уменьшение числа возбужденных частиц со временем вследствие потери ими энергии при спонтанном излучении фотонов, считая что в начальный момент времени заселенность уровня энергии E_i равнялась N_{i0} и дальнейшее возбуждение не производится

$$Z_{ik}^{(\text{сп})} = A_{ik} N_i. \quad \longrightarrow \quad -(dN_i)_k = Z_{ik}^{(\text{сп})} dt = A_{ik} N_i dt,$$

Вероятность спонтанного перехода равна относительной убыли числа возбужденных частиц в единицу времени за счет того же перехода

$$A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{(dN_i)_k}{dt},$$

Время жизни возбужденных состояний

Уменьшение заселенности N_i уровня E_i будет происходить независимо за счет каждого возможного перехода.

Полная убыль за счет всех возможных переходов с данного верхнего уровня на различные нижние уровни E_k будет равна:

$$-dN_i = -\sum_k (dN_i)_k = \sum_k A_{ik} N_i dt = \left(\sum_k A_{ik}\right) N_i dt.$$

Полная вероятность спонтанных переходов с уровня E_i на все уровни E_k
Равна сумме вероятностей отдельных переходов

$$A_i = \sum_k A_{ik} = -\frac{1}{N_i}\frac{dN_i}{dt},$$

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t} \longleftarrow -dN_i = A_i N_i dt,$$

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t}.$$

Закон убывания числа возбужденных частиц со временем

Время жизни возбужденных состояний

Время жизни возбужденного состояния - средняя продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}};$$

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t}.$$

Время жизни возбужденного состояния – время, за которое число возбужденных частиц убывает в е раз

$$\text{при } t = \tau \text{ имеем } \frac{N_i}{N_{i0}} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}718} = 0{,}368$$

$$A_i = \frac{1}{\tau_i}$$

Среднее число фотонов , испускаемых частицей за единицу времени, если ее каждый раз возбуждать вновь после момента испускания фотона

Времена жизни электронных состояний атомов и молекул с энергиями возбуждения порядка нескольких электронвольт (видимая и близкая к УФ области) имеют порядок $10^{-8} c$

Время жизни возбужденных состояний

Продолжительность существования в возбужденном состоянии частиц , испустивших фотоны за время от t до t+dt, можно считать равной t

Задача

Вывести формулу $$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum\limits_k A_{ik}}$$

Время жизни возбужденных состояний

Рассмотрим убыль числа возбужденных частиц за счет безызлучательных переходов

$$-dN_i' = C_i N_i dt,$$

$C_i = -\frac{1}{N_i}\frac{dN_i}{dt}$ - вероятность безызлучательных переходов

Полная убыль числа частиц будет определяться уравнением

$$-dN_i = A_i N_i dt + C_i N_i dt = (A_i + C_i) N_i dt,$$

Закон изменения числа частиц $N_i = N_{i0} e^{-(A_i + C_i)t}.$

Время жизни $\tau_i' = \frac{1}{A_i + C_i} = \frac{1}{A_i}\frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{\tau_i}{1 + \frac{C_i}{A_i}} = \frac{\tau_i}{\gamma_i}$

При наличии безызлучательных переходов сокращается длительность существования возбужденных состояний

Время жизни возбужденных состояний

Также уменьшается число испускаемых фотонов, что приводит к уменьшению интенсивности испускания (тушение):

$$N'_{i0} = \int_0^\infty A_i N_i \, dt = A_i N_{i0} \int_0^\infty e^{-(A_i + C_i)t} \, dt = \frac{A_i}{A_i + C_i} N_{i0} = \frac{N_{i0}}{\gamma_i},$$

Число испускаемых фотонов $$N'_{i0} = \frac{A_i}{A_i + C_i} N_{i0} = \frac{1}{\gamma_i} N_{i0}.$$

Квантовый выход испускания – отношение числа испущенных фотонов к числу поглощенных фотонов (равно числу возбужденных атомов N_{i0})

$$\beta_i = \frac{N'_{i0}}{N_{i0}} = \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{1}{\gamma_i};$$

Квантовый выход уменьшается при тушении в соответствии с уменьшением длительности

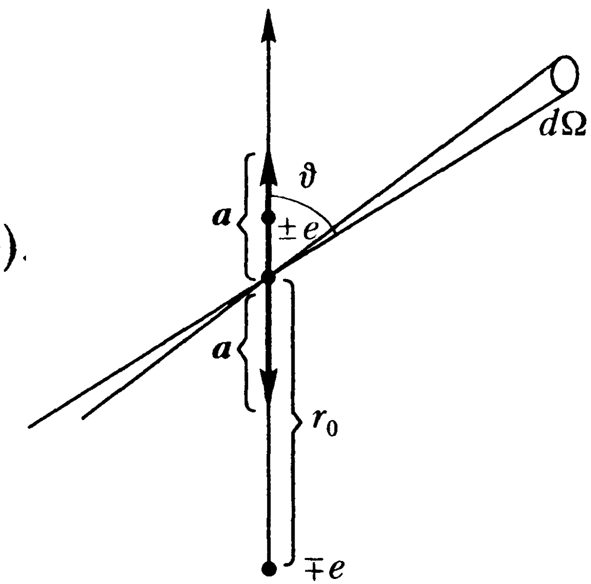
Дипольное излучение

Пусть заряд $\pm e$ совершает линейные гармонические колебания с амплитудой a и круговой частотой $\omega = 2\pi\nu$ вокруг положения равновесия $\mathbf{r}_0$

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{a}\cos(\omega t + \varphi),$$

Дипольный момент

$$\boldsymbol{P} = \pm e\boldsymbol{q} = \pm e\boldsymbol{a}\cos(\omega t + \varphi) = \boldsymbol{P}_0\cos(\omega t + \varphi).$$



Колебания излучающего заряда

Энергия излучения осциллятора – полная энергия излучения, испускаемого при гармоническом колебании заряда во всех направлениях в единицу времени

$$W = \frac{2}{3c^3}\left|\frac{d^2\boldsymbol{P}}{dt^2}\right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3}\left|\frac{d^2\boldsymbol{q}}{dt^2}\right|^2$$

Дипольное излучение

Запишем ускорение $\ddot{\boldsymbol{q}} = -\omega^2 \boldsymbol{a} \cos(\omega t + \varphi) = -\omega^2 \boldsymbol{q}$

Сделаем усреднение по времени

$$\overline{W} = \frac{2e^2\omega^4}{3c^3}|\boldsymbol{a}|^2\overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{e^2\omega^4}{3c^3}|\boldsymbol{a}|^2.$$

Энергия излучения осциллятора пропорциональна четвертой степени частоты и квадрату амплитуды колебаний

Введем амплитуду колебаний дипольного момента $\boldsymbol{P}_0 = \pm e\boldsymbol{a}$

$$\overline{W} = \frac{\omega^4}{3c^3}|\boldsymbol{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3}\nu^4|\boldsymbol{P}_0|^2.$$

Дипольное излучение

Число испускаемых фотонов при энергии излучения $\overline{W} = \frac{\omega^4}{3c^3}|\boldsymbol{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3}\nu^4|\boldsymbol{P}_0|^2$

$$\frac{\overline{W}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3}|\boldsymbol{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\boldsymbol{P}_0|^2.$$

Для числа фотонов частоты ν_{ik} испускаемых в единицу времени при переходе с уровня E_i на уровень E_k необходимо заменить классическую амплитуду колебаний дипольного момента величиной $2P_{ik}$

P_{ik} - **дипольный момент перехода –** характеризует данный переход и зависит от свойств комбинирующих.

Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$ испускаемых свободной системой в единицу времени представляет вероятность A_{ik} спонтанного перехода с уровня E_i на уровень E_k

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\nu^3|\boldsymbol{P}_{ik}|^2,$$

Основная формула вероятности спонтанных переходов

Дипольное излучение

Сделаем оценку вероятности спонтанных переходов

$P_{ik} = ea, \quad a = 1A = 10^{-8 см}, \quad \frac{\nu}{c} = 25000\ см^{-1}$ фиолетовая граница видимой части спектра

$$A_{ik} \approx 1{,}15 \cdot 10^{8}\ \mathrm{c}^{-1},$$

С точки зрения квантовой механики дипольный момент перехода– амплитуда матричного элемента дипольного момента, взятый по волновым функциям начального и конечного состояний. Зависящий от времени

$$\int \psi_i^*(x,t) \boldsymbol{P}(x) \psi_k(x,t)\, dx,$$

Волновые функции стационарных состояний

$$\psi_i(x,t) = \psi_i(x) \exp\left\{-2\pi i \frac{E_i}{h} t\right\}, \quad \psi_k(x,t) = \psi_k(x) \exp\left\{-2\pi i \frac{E_k}{h} t\right\},$$

$$\exp\left\{2\pi i \frac{E_i - E_k}{h} t\right\} \int \psi_i^*(x) \boldsymbol{P}(x) \psi_k(x)\, dx, \qquad \boldsymbol{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x) \boldsymbol{P}(x) \psi_k(x)\, dx.$$

Матричный дипольный момент стационарных состояний

Задача

- Найти уровни энергии и нормированные волновые функции состояний дискретного спектра частицы в поле $U(x) = -\alpha\delta(x)$, для значений параметра $\alpha > 0$. Найти средние значения кинетической и потенциальной энергий в этих состояниях.