

Fizyka Materii Skondensowanej

Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl


Konrad.Dziatkowski@fuw.edu.pl

<http://www.fuw.edu.pl/~szczytko/FMS>

The logo features a stylized 'N' composed of a grey vertical bar and an orange horizontal bar. To its right, the word 'nanotechnologia' is written in orange, and 'nanostruktur' is written in grey below it.



GryPlan

- 4.10 Mechanika kwantowa. Stany. Studnia kwantowa, Stany atomu wodoru. Symetrie stanów.
 - 11.10 Pole magnetyczne, sprzężenie spin orbita, J, L, S
 - 18.10 Dipolowe przejścia optyczne. Reguły wyboru, czas życia
 - 25.10 Lasery – współczynniki Einsteina
 - 8.11 Optyka – powtórzenie, klasyczny współczynnik załamania
 - 14.11 **PONIEDZIAŁEK RANO - KOLOKWIUM**
 - 15.11 Wiązania chemiczne i cząsteczki, hybrydyzacje
 - 22.11 Przejścia optyczne w cząsteczkach, widma oscylacyjno-rotacyjne
 - 29.11 Ciało stałe, kryształy, krystalografia, sieci Bravais
 - 6.12 Pasma, tw. Blocha, masa efektywna, przybliżenie kp
 - 13.12 **KOLOKWIUM**
 - 20.12 Elektrony i dziury cz. 1
 - 3.01 Elektrony i dziury cz. 2 Nanotechnologia
 - 10.01 Urządzenia półprzewodnikowe. Diody, tranzystory, komputery
 - 17.01 Fizyka subatomowa
- 

Egzamin

31 styczeń 2012 (wtorek)

Zasady zaliczania:

2 kolokwia (po 3 zadania) – $2 \times 30p = 60p$

Testy z wykładu (2 pytania, 10 testów) – 20p

Prace domowe (5 serii 3 zadania) – 10p

Zaliczenie ćwiczeń – 40p / 90p

Egzamin (4 zadania) – 40p

Należy uzyskać min. 50p / 130p żeby odpowiadać

Ćwiczenia są obowiązkowe – dr Konrad Działkowski

Wyprowadzenie prawa Plancka. Lasery.

S. Harris



"BUT THIS IS THE SIMPLIFIED VERSION FOR THE GENERAL PUBLIC."

Rachunek zaburzeń z czasem

Szczególne rozwiązania równania Schrödingera

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$$

Potencjał niezależny od czasu

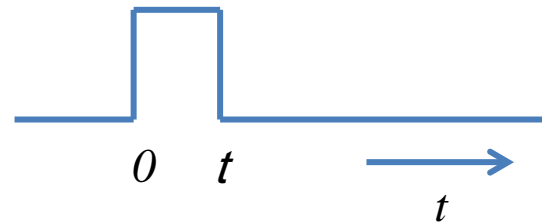
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \quad \psi(x, t) = A\varphi(x)e^{-iEt/\hbar}$$

Potencjał ~~niezależny~~ niezależny od czasu

$$H = H_0 + V(t)$$

Najprostszy przypadek:

$$V(t) = \begin{cases} W(t) & \text{dla } 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & \text{dla } t < 0 \text{ i } t > \tau \end{cases}$$



Rachunek zaburzeń z czasem

Podstawiamy do równania, bierzemy pod uwagę warunek początkowy (patrz *Mechanika kwantowa* S.A Dawydov)

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{+i\omega_{mn}t} dt \right|^2$$

Dla przypadku gdy $W(t) = \text{const} = W$ dla $0 \leq t \leq \tau$ łatwo jest policzyć:

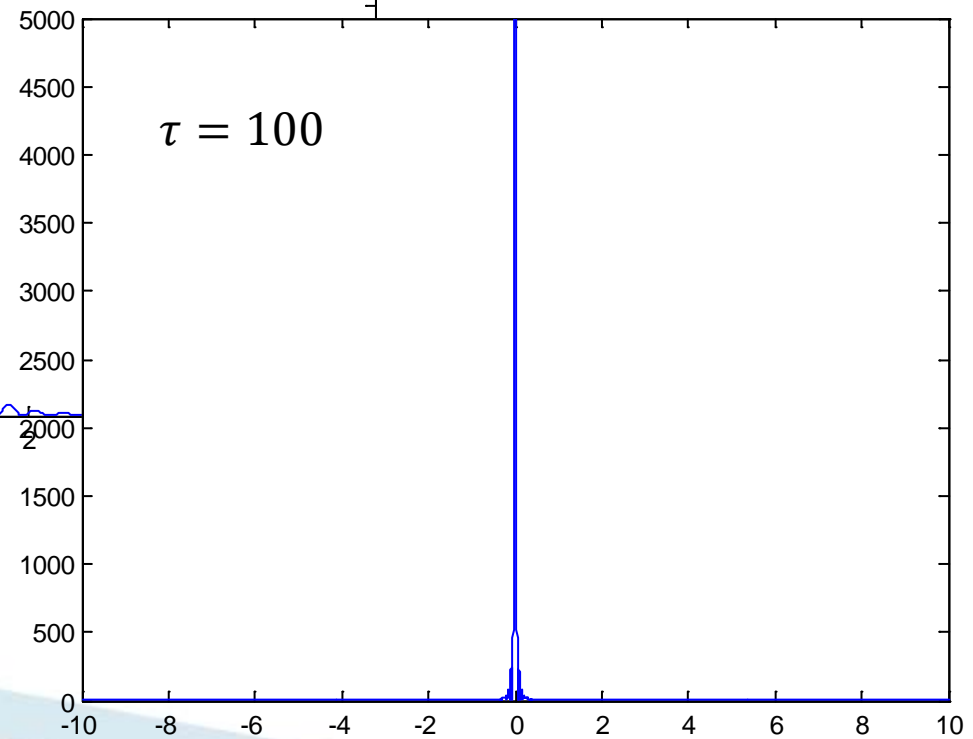
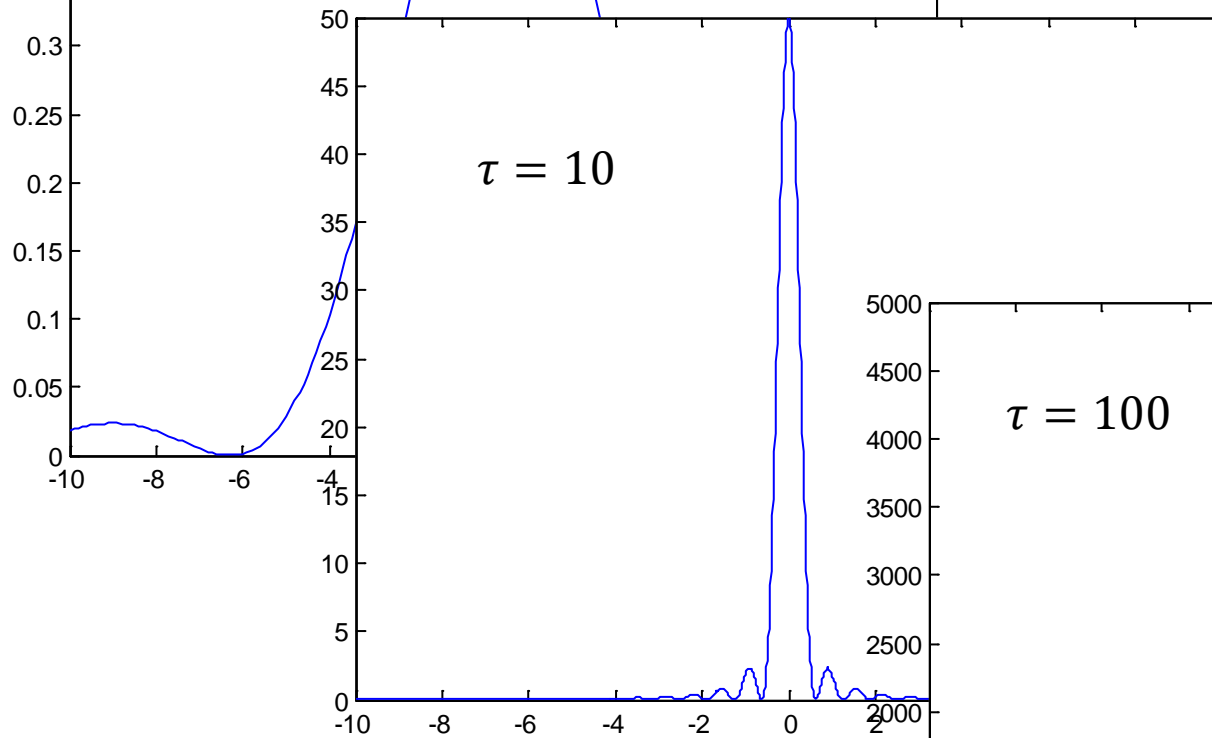
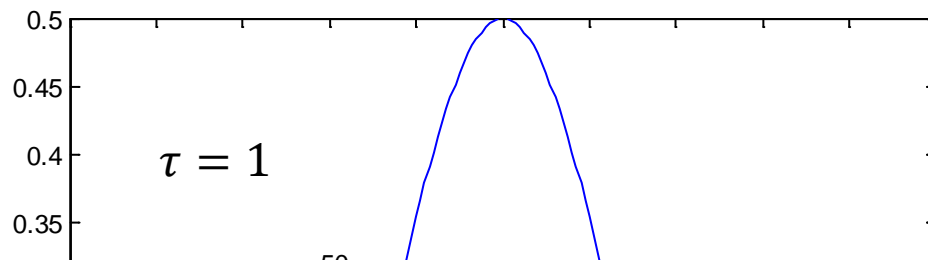
$$\int_0^\tau \langle m|W(t)|n\rangle e^{i\omega_{mn}t} dt = \frac{e^{i\omega_{mn}\tau} - 1}{i\omega_{mn}} \langle m|W|n\rangle$$

Wtedy prawdopodobieństwo przejścia w czasie działania zaburzenia jest dane przez

$$w_{mn} = |A_{mn}(\tau)|^2 = \frac{2}{\hbar^2} |\langle m|W|n\rangle|^2 \frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar} \right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar} \right]^2}$$

$$\text{Dla } \tau \gg \frac{\hbar}{E_n - E_m} \quad \frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar} \right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar} \right]^2} \approx \tau \pi \hbar \delta(E_n - E_m)$$

$$\frac{1 - \cos \left[(E_n - E_m) \frac{\tau}{\hbar} \right]}{\left[(E_n - E_m) \frac{1}{\hbar} \right]^2}$$



Rachunek zaburzeń z czasem

Ostatecznie prawdopodobieństwo przejścia

$$w_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \tau \delta(E_m - E_n)$$

Prawdopodobieństwo przejścia jest proporcjonalne do czasu działania zaburzenia, więc prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu dane jest przez:

$$P_{mn} = \frac{w_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

W przypadku gdy zaburzeniem jest fala periodyczna wracamy do ogólnego wzoru:

$$w_{nm} = |A_{nm}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau \langle n|W(t)|m\rangle e^{+i\omega_{nm}t} dt \right|^2$$

dla przypadku gdy $W(t) = w^\pm e^{\pm i\omega t}$ dla $0 \leq t \leq \tau$ łatwo jest policzyć:

$$\int_0^\tau \langle n|w^\pm|l\rangle e^{i(\omega_{nl} \pm \omega)t} dt = \frac{e^{i(\omega_{nl} \pm \omega)\tau} - 1}{i(\omega_{nl} \pm \omega)} \langle n|w^\pm|l\rangle$$

Prawdopodobieństwo przejścia:

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^\pm|m\rangle|^2 \tau \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu dane jest przez:

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^\pm|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Rachunek zaburzeń z czasem

Wnioski:

$$W(t) = w^\pm e^{\pm i\omega t}$$
$$0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n \pm \hbar\omega$

Układ albo może energię zyskać (zaabsorbować) albo stracić (wyemitować)

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Ogólna postać hamiltonianu w polu elektromagnetycznym dana jest przez potencjał wektorowy A i skalarny φ :

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 - e\varphi + V$$

Przyjmując odpowiednie cechowanie $\nabla \cdot A = 0$, $\text{div} A = 0$ oraz zaniedbując wyrazy z A^2 (słabe promieniowanie)

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

Potencjał wektorowy dla fali elektromagnetycznej można wprowadzić w postaci:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right\}$$

$$\vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \vec{E} = 2\omega \vec{A}_0 \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad \vec{B} = 2(\vec{k} \times \vec{A}_0) \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$$

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right\}$$

rozwijając w szereg $\vec{p} e^{-i(\vec{k} \vec{r})} \approx \vec{p} \left[1 + (-i\vec{k} \vec{r}) + \frac{(-i\vec{k} \vec{r})^2}{2!} + \dots \right]$

Korzystamy z reguł komutacji $[\vec{r}, H_0] = \vec{r} H_0 - H_0 \vec{r} = \frac{i\hbar}{m} \vec{p}$

dostajemy $\langle n | \vec{p} | m \rangle = im\omega_{nm} \langle n | \vec{r} | m \rangle$

Kolejne człony w rozwinięciu dają przejścia dipolowe magnetyczne, kwadrupolowe elektryczne itd.

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$H \approx \frac{e}{m} \vec{A} \vec{p}$$

$$P_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | w^\pm | m \rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \left\{ e^{-i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} + e^{i(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right\}$$

rozwijając w szereg $\vec{p} e^{-i(\vec{k} \vec{r})} \approx \vec{p} \left[1 + (-i\vec{k} \vec{r}) + \frac{(-i\vec{k} \vec{r})^2}{2!} + \dots \right]$

po żmudnych obliczeniach dostajemy prawdopodobieństwo emisji promieniowania elektromagnetycznego **dipolowego** (opisanego operatorem $e \vec{r}$)

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}}{\tau} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle n | \vec{r} | m \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle n | \vec{r} | m \rangle|^2$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Jest to jeden ze współczynników Einsteina (lasery itp. – za tydzień!) dla stanów niezdegenerowanych

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2$$

W przypadku degeneracji stanów wprowadza się „siłę linii”

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m} \quad S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

degeneracja poziomego wyjściowego

W przypadku stanów atomu wodoru wygodnie jest przedstawić operator \vec{r} w postaci kołowej:

$$|\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2 = |\langle n_i | z | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x + iy | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x - iy | m_j \rangle|^2$$

łatwo jest wtedy całkować harmoniki sferyczne, bo:

Sprawdzić!

$$z = r \cos \vartheta$$

$$x \pm iy = r e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$$

Fala elektromagnetyczna

Kilka uwag

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m}$$

$$S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

Obliczając współczynnika Einsteina dla np. atomu wodoru możemy dostać tzw. *reguły wyboru przejść optycznych*

$\Delta l = \pm 1$ zas. zach. pędu – foton ma spin całkowity

$\Delta m = \pm 1$ przejścia w polaryzacji kołowej s

$\Delta m = 0$ przejścia w polaryzacji liniowej p

Przejścia optyczne są możliwe tylko między poziomami o różnej symetrii, gdyż operator \vec{r} jest antysymetryczny

Na ćwiczeniach!

Fala elektromagnetyczna

Kilka uwag

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m} \quad S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

Wprowadza się pojęcie *czasu życia ze względu na zanik radiacyjny*:

$$\tau_{nm} = \frac{1}{A_{nm}}$$

W przypadku przejść optycznych dipolowych czas życia jest rzędu nanosekund.

Moc przejścia optycznego $P_{nm} = A_{nm} \hbar \omega_{nm}$

PODSUMOWANIE – złota reguła Fermiego

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu:

$$W(t) = W \\ 0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{mn} = \frac{w_{mn}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|W|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n$

$$W(t) = w^\pm e^{\pm i\omega t} \\ 0 \leq t \leq \tau$$

$$P_{nm} = \frac{w_{nm}}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n|w^\pm|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Przejścia są możliwe tylko do stanów $E_m = E_n \pm \hbar\omega$

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle m|\vec{r}|n\rangle|^2$$

$$P_{nm} = A_{nm} \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

PODSUMOWANIE – złota reguła Fermiego

Szybkość zmian – czyli prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu – ze stanu początkowego $|i\rangle$ do końcowego $|f\rangle$ dane jest wzorem:

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|W|i\rangle|^2 \rho(E_f)$$

W - oddziaływanie z polem

$\rho(E_f)$ - gęstość stanów końcowych

Zaburzenie W nie musi być w postaci fali elektromagnetycznej.

Wkrótce do tego wrócimy

Wyprowadzenie prawa Plancka. Lasery.

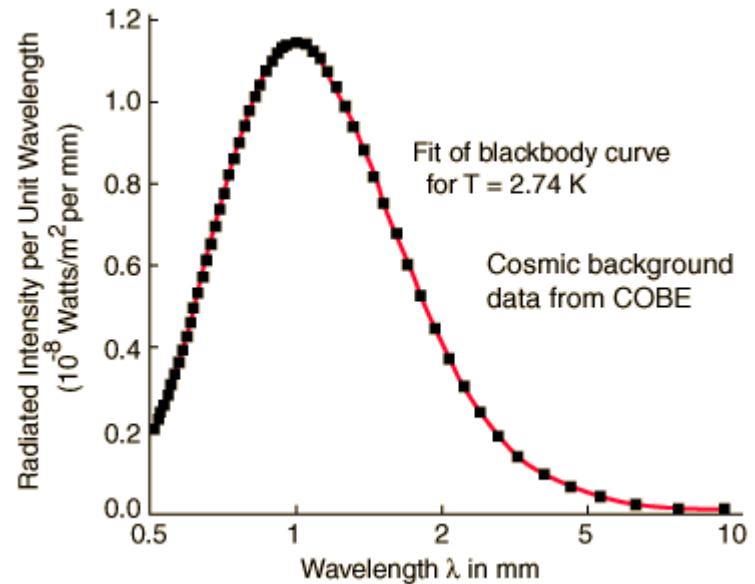
S. Harris



"BUT THIS IS THE SIMPLIFIED VERSION FOR THE GENERAL PUBLIC."

Trochę historii

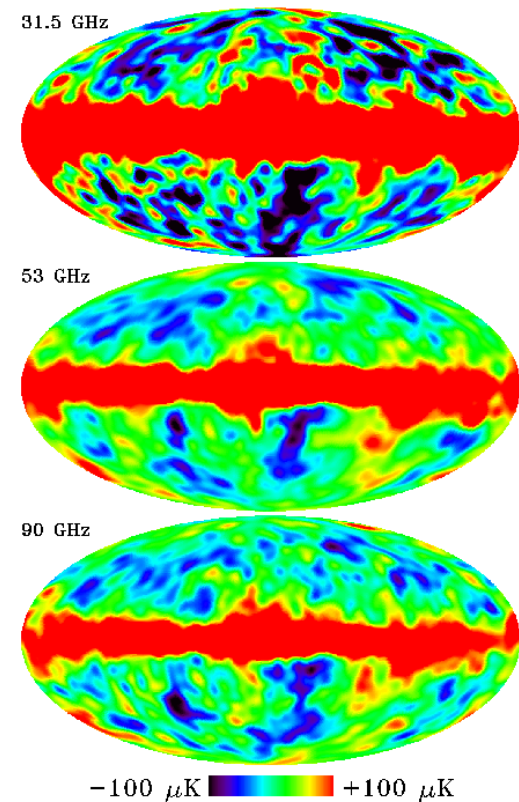
- XIX w: materia ma budowę ziarnistą, energia (gł. fale e-m) ma charakter falowy
- **Nierozwiązane problemy:**
 - Promieniowanie ciała doskonale czarnego
 - Efekt fotoelektryczny
 - Linie widmowe atomów



Trochę historii

- XIX w: materia ma budowę ziarnistą, energia (gł. fale e-m) ma charakter falowy

- **Nierozwiązane problemy:**
 - Promieniowanie ciała doskonale czarnego
 - Efekt fotoelektryczny
 - Linie widmowe atomów



Katastrofa w nadfiolecie

Prawo Rayleigha- Jeansa



Rozkład widmowy ciała doskonale czarnego:

Klasycznie – zasada ekwipartycji energii: średnia energia fali stojącej jest niezależna od częstotliwości $\bar{E} = kT$

Gęstość energii r to ilość fal z danego przedziału częstotliwości razy średnia energia, podzielić przez objętość wnętrza:

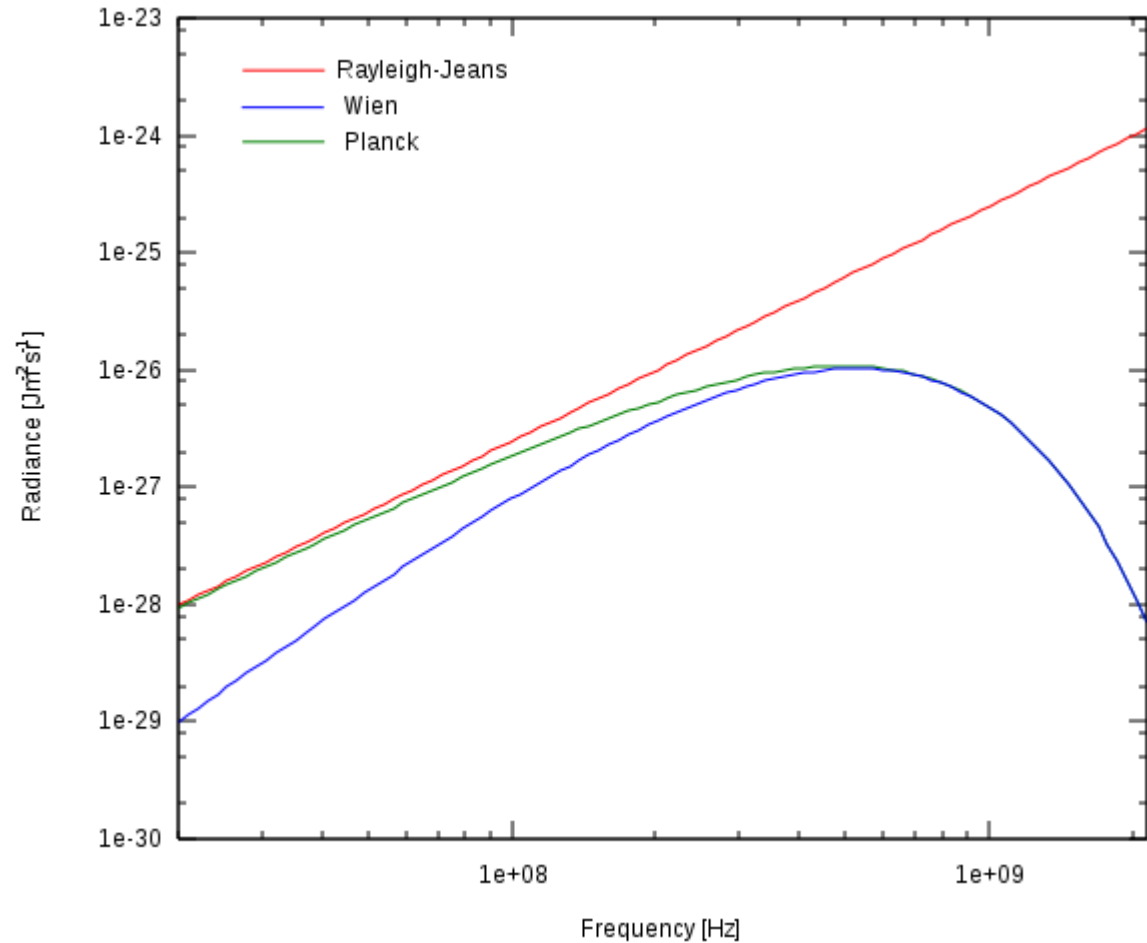
$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

Całkowita gęstość energii promieniowania w danej temperaturze dna jest przez sumę po wszystkich częstościach

$$\rho(T) = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty$$

Katastrofa w nadfiolecie

Prawo Rayleigha- Jeansa



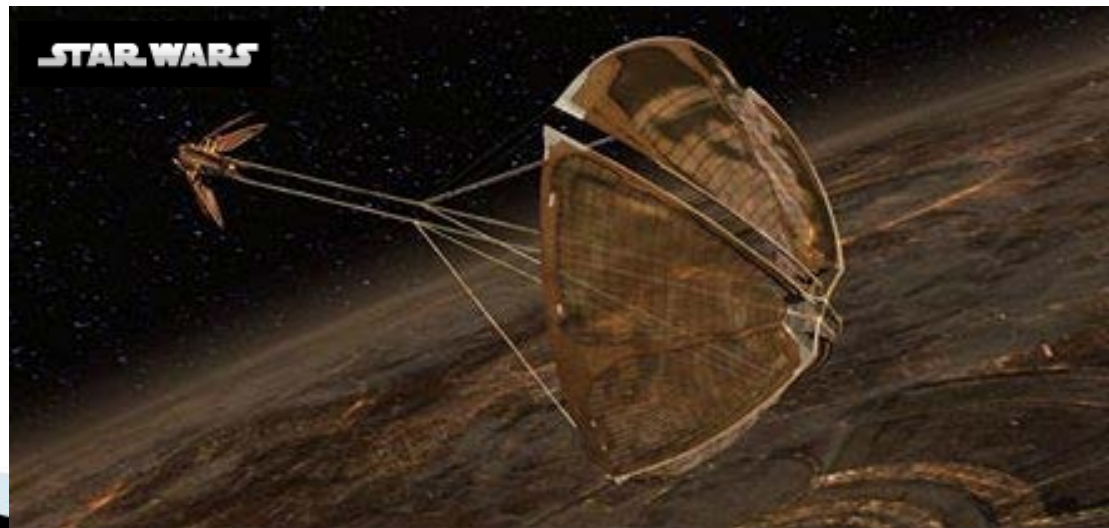
Trochę historii

XX w: energia ma (również) charakter ziarnisty
(korpuskularny) – hipoteza Plancka

- **Rozwiązane** problemy:
 - Promieniowanie ciała doskonale czarnego (Planck 1900, Nobel 1918)
 - Efekt fotoelektryczny (Einstein 1905, Nobel 1922)
 - Linie widmowe atomów (Bohr 1913, Nobel 1922)
- **Fotony** – energia: $E = h \nu$ ($h = 6.626 \cdot 10^{-32} \text{ J s} = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$)
 - pęd: $p = E / c = h / \lambda$

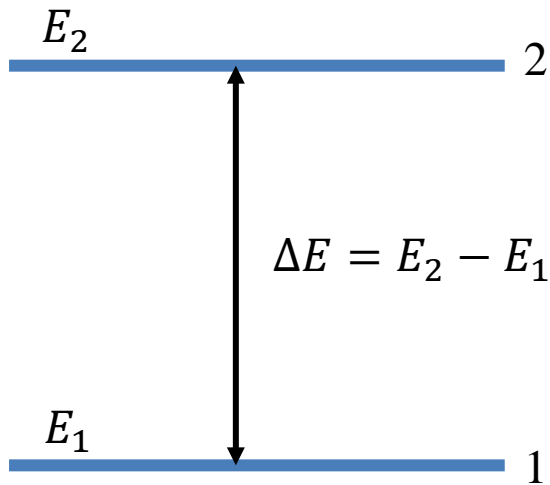
$$\lambda = h / p$$

Count Dooku's Geonosian solar sailer



Emisja spontaniczna i wymuszona

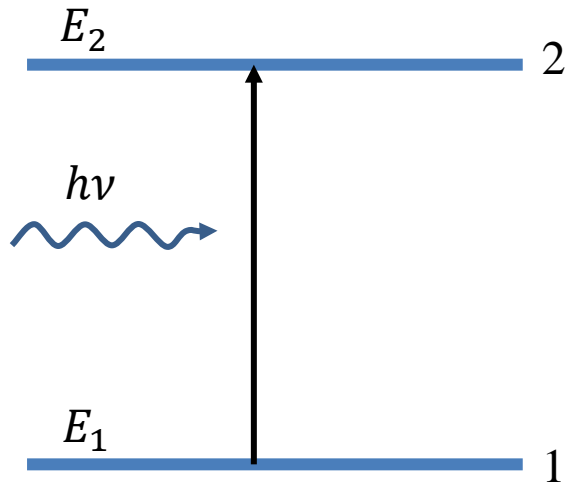
Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



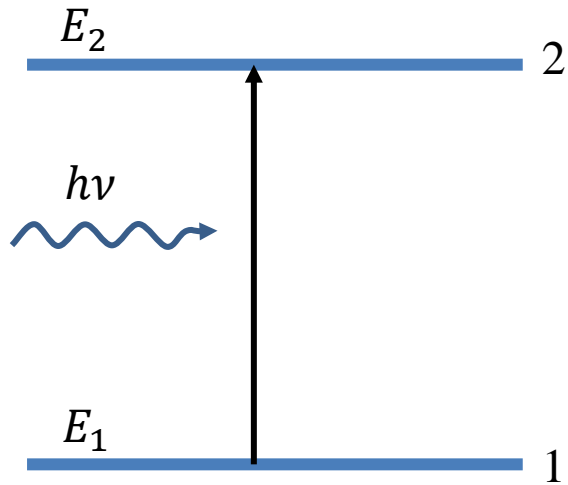
Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja

Emisja spontaniczna i wymuszona

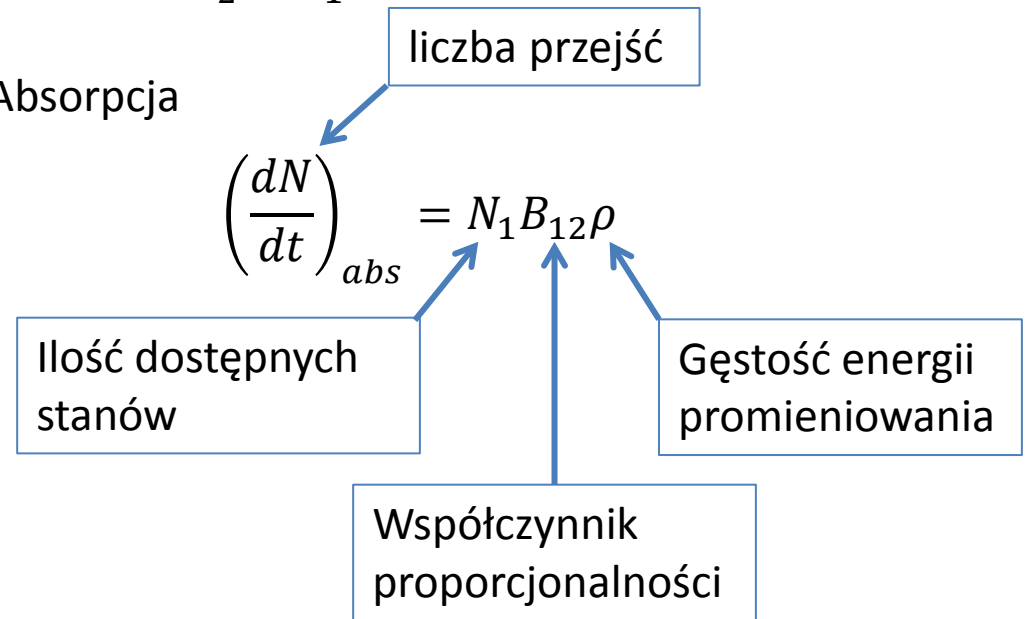
Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

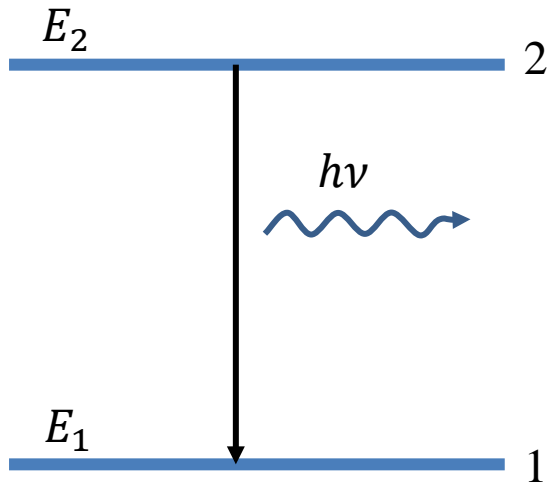
$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja



Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

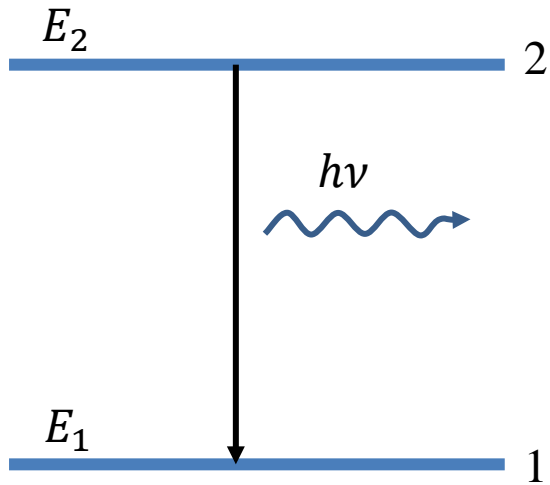
1. Absorpcja

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho$$

2. Emisja spontaniczna

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho$$

2. Emisja spontaniczna

liczba przejść

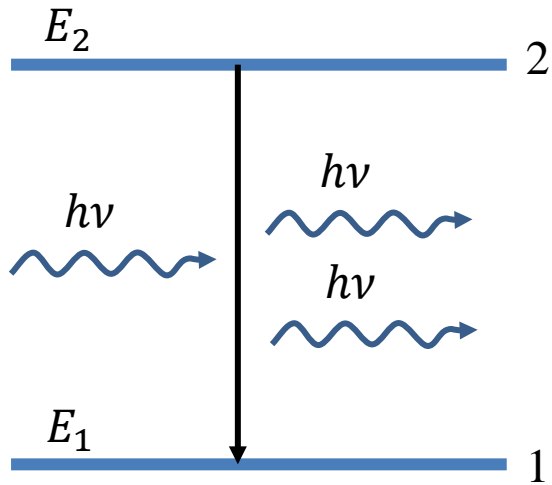
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = AN_2$$

Współczynnik proporcjonalności

Ilość dostępnych stanów

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho$$

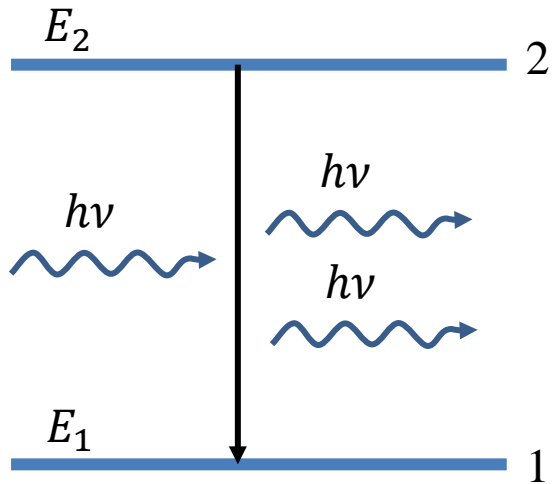
2. Emisja spontaniczna

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = AN_2$$

2. Emisja wymuszona

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho$$

2. Emisja spontaniczna

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = AN_2$$

2. Emisja wymuszona

liczba przejść

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym}$$

Ilość dostępnych stanów

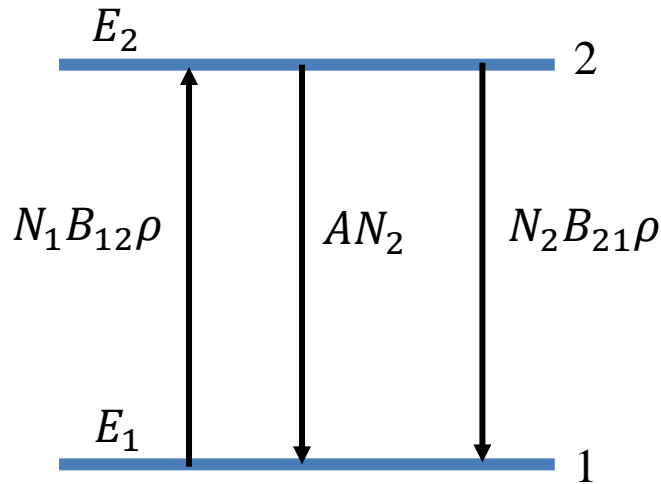
$$= N_2 B_{21} \rho$$

Współczynnik proporcjonalności

Gęstość energii promieniowania

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



Od jakich parametrów zależy liczba przejść atomów ze stanu 1 do 2 i na odwrót?

$$\hbar\omega = h\nu = E_2 - E_1$$

1. Absorpcja

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1 B_{12} \rho$$

2. Emisja spontaniczna

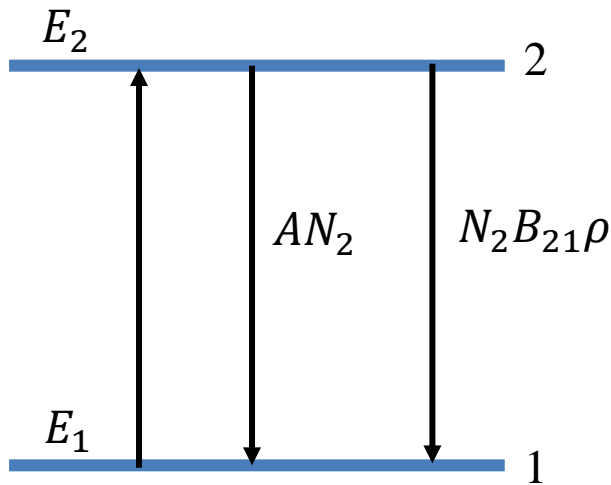
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = A N_2$$

2. Emisja wymuszona

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym} = N_2 B_{21} \rho$$

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = N_1B_{12}\rho$$

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = AN_2$$

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym} = N_2B_{21}\rho$$

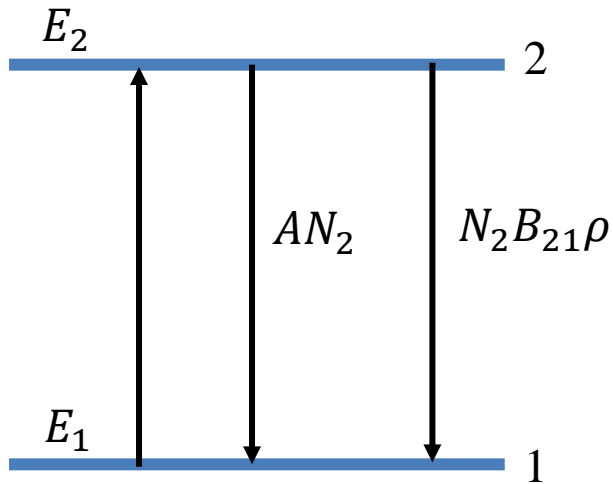
W warunkach równowagi termicznej (warunek konieczny, ale spełniony także w stanach dalekich od równowagi, np. w laserach!)

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{abs} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{wym}$$

$$N_1B_{12}\rho = AN_2 + N_2B_{21}\rho$$

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



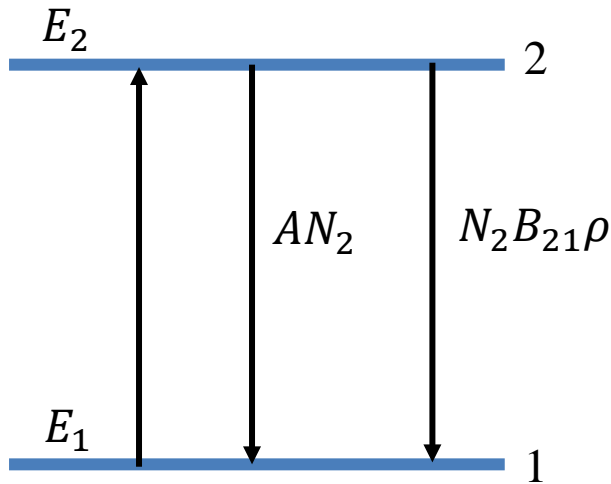
$$N_1B_{12}\rho = AN_2 + N_2B_{21}\rho$$

$$\rho = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1B_{12}}{N_2B_{21}} - 1}$$

W warunkach równowagi termicznej obsadzenia N_1 i N_2 dane są rozkładem Boltzmana

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$N_1B_{12}\rho = AN_2 + N_2B_{21}\rho$$

$$\rho = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1B_{12}}{N_2B_{21}} - 1}$$

W warunkach równowagi termicznej obsadzenia N_1 i N_2 dane są rozkładem Boltzmana

$$N_1 = \text{const} e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

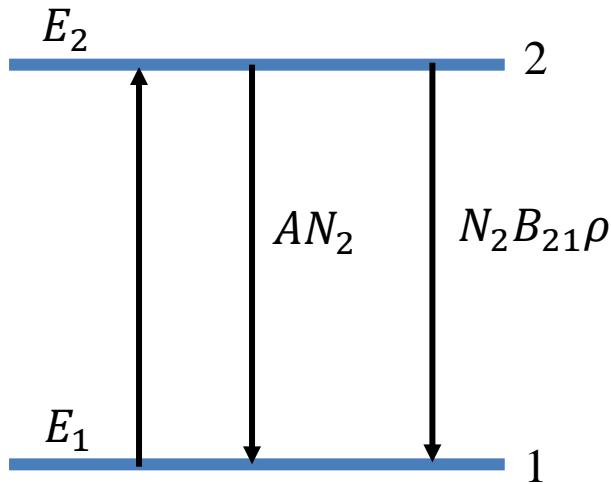
$$N_2 = \text{const} e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{(E_1-E_2)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

Co się dzieje z ρ dla $T \rightarrow \infty$?

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$N_1B_{12}\rho = AN_2 + N_2B_{21}\rho$$

$$\rho = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1B_{12}}{N_2B_{21}} - 1}$$

W warunkach równowagi termicznej obsadzenia N_1 i N_2 dane są rozkładem Boltzmana

$$N_1 = \text{const} e^{-\frac{E_1}{kT}}$$

$$N_2 = \text{const} e^{-\frac{E_2}{kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{(E_1-E_2)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

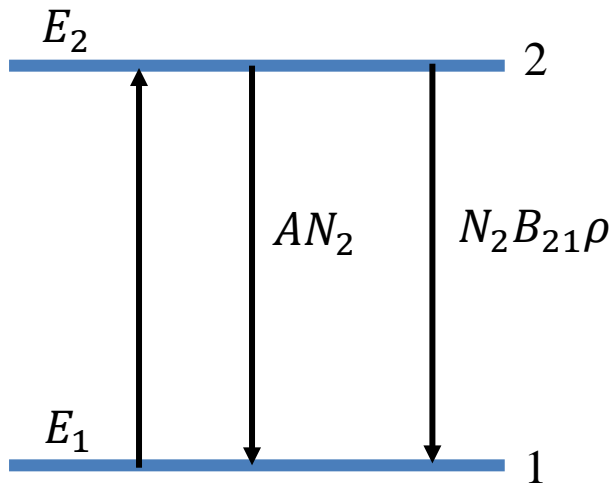
Co się dzieje z ρ dla $T \rightarrow \infty$?

$$B_{12} = B_{21}$$

Biorąc pod uwagę stopnie degeneracji poziomów $g_{12}B_{12} = g_{21}B_{21}$

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$\rho(\nu, T) = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1} = \frac{A}{B} \times \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

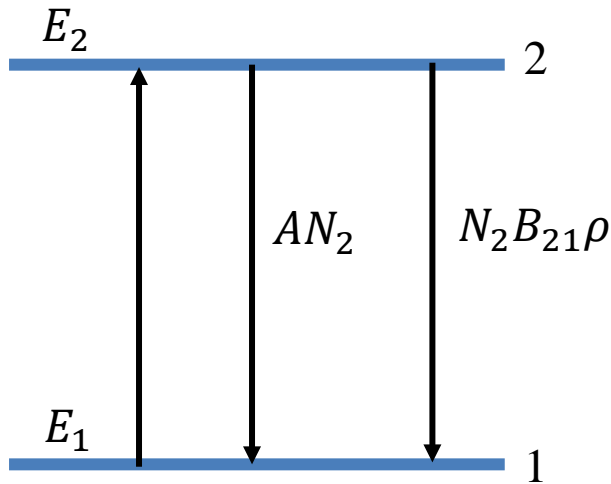
Z kolei dla $h\nu \ll kT$ mamy prawo Reileigha-Jeansa

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

Należy rozwinąć funkcję wykładniczą

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$\rho(\nu, T) = \frac{A}{B_{21}} \times \frac{1}{\frac{N_1 B_{12}}{N_2 B_{21}} - 1} = \frac{A}{B} \times \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

Z kolei dla $h\nu \ll kT$ mamy prawo Reileigha-Jeansa

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu$$

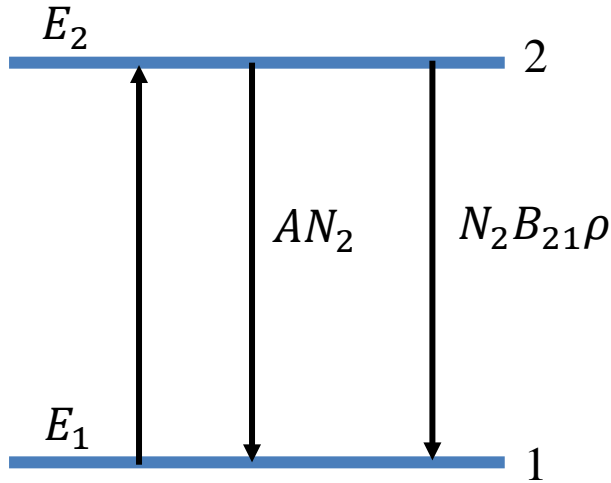
Należy rozwinąć funkcję wykładniczą $\rho(\nu, T) \approx \frac{A}{B} kT/h\nu$

Stąd: $\frac{A}{B} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 = D(\nu)h\nu$

Ilość modów promieniowania
w zamkniętej objętości

Emisja spontaniczna i wymuszona

Rozważmy przejścia pomiędzy dwoma stanami



$$\rho(\nu, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu$$

Wzór Plancka

A oraz B to **współczynniki Einsteina**. Wymiar A :

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{spon} = AN_2 \Rightarrow A = \frac{1}{\tau}$$

oraz : $B = [\tau D(\nu)h\nu]^{-1}$

Fala elektromagnetyczna

Zaburzenie w postaci fali elektromagnetycznej.

$$A_{nm} = \frac{\omega_{nm}^3 e^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2 = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} |\langle m | \vec{r} | n \rangle|^2$$

W przypadku degeneracji stanów wprowadza się „siłę linii”

$$A_{nm} = \frac{4\alpha}{3} \frac{\omega_{nm}^3}{c^2} \frac{S_{mn}}{g_m} \quad S_{nm} = \sum_i \sum_j |\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2$$

degeneracja poziomego wyjściowego

W przypadku stanów atomu wodoru wygodnie jest przedstawić operator \vec{r} w postaci kołowej:

$$|\langle n_i | \vec{r} | m_j \rangle|^2 = |\langle n_i | z | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x + iy | m_j \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle n_i | x - iy | m_j \rangle|^2$$

łatwo jest wtedy całkować harmoniki sferyczne, bo:

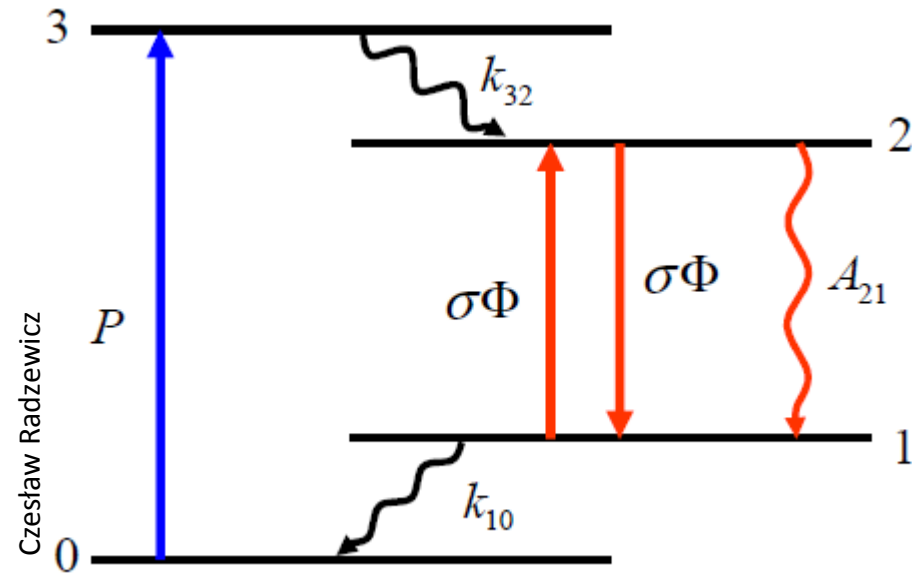
Sprawdzić!

$$z = r \cos \vartheta$$

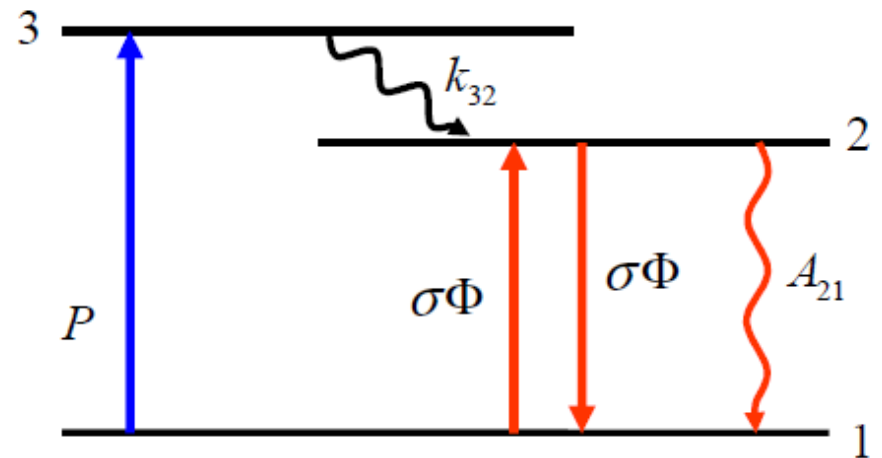
$$x \pm iy = r e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$$

Lasery

Lasery potrzebują co najmniej 3ch stanów

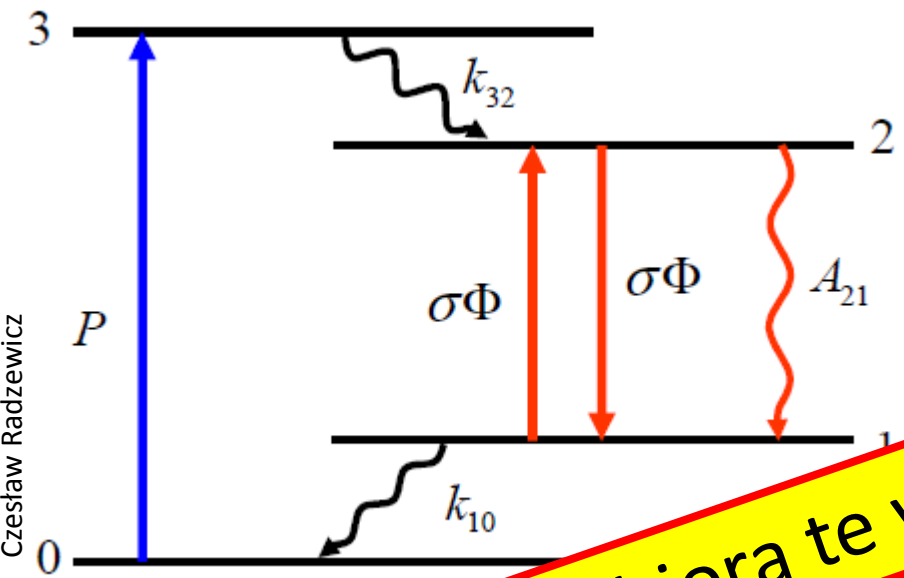


Rzadko stosowany laser 3-poziomowy



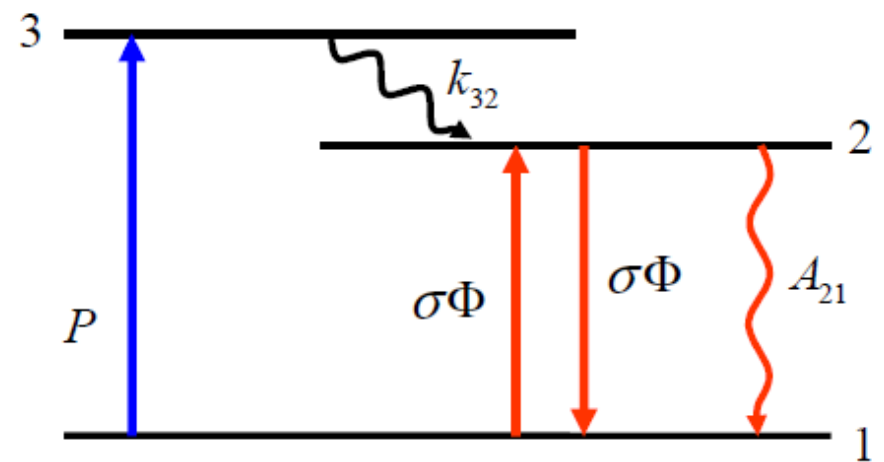
Lasery

Laser potrzebuje co najmniej 3ch stanów



Skąd się biorą te wszystkie poziomy?

Rzadko stosowany laser 3-poziomowy



Struktura subtelna

Struktura subtelna to zespół zjawisk związanych z istnieniem spinu. Uwzględnienie ich prowadzi do poprawek energii poziomów atomowych.

$$E = \sqrt{\vec{p}^2 + m_0^2 c^4}$$

Poprawny opis atomu wymaga wzięcia pod uwagę **efektów relatywistycznych** co prowadzi do hamiltonianu Diraca.

Wyrażenie pozostające pod pierwiastkiem można rozwinąć w szereg:

$$E = m_0 c^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m_0 c^2} - \frac{p^4}{8m_0^4 c^4} + \dots \right) = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$$

Wzór na energię kinetyczną obcinamy na trzecim wyrazie: $E_K = E - m_0 c^2 = \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8m_0^3 c^2} + \dots$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{V}(r) \Psi - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \nabla^4 \Psi$$

Struktura subtelna

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{V}(r) \Psi - \frac{\hbar^4}{8m_0^3 c^2} \nabla^4 \Psi$$

Stosując rachunek zaburzeń w bazie funkcji własnych atomu wodoru można znaleźć poprawkę energii uwzględniającą **relatywistyczną zmianę masy** dla poziomu o głównej liczbie kwantowej E_n

$$\Delta E'_n = -\frac{\alpha^2 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right) E_n \qquad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Poprawka ta dla atomu wodoru jest:

- stosunkowo niewielka;
- szybko zmniejsza się wraz z główną liczbą kwantową;
- a więc ma także niewielkie znaczenie dla atomów wieloelektronowych.
- Jednak dla jonów wodoropodobnych o dużych ładunkach jądra (dużych E_n) wartość tej poprawki jest wielkością znaczącą.

Struktura subtelna

Następny wyraz rozwinięcia równania Diraca daje się sprowadzić do hamiltonianu opisującego oddziaływanie spin – orbita :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} 2\vec{s}(\vec{\Sigma} \times \vec{p}) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{s}\vec{l} = -\vec{\mu}\vec{B}$$

gdzie V oznacza potencjał wiążący atom, a $\vec{\Sigma}$ to pole elektryczne, jakie odczuwa elektron.

W wyniku obliczeń uzyskuje się poprawki energetyczne:

$$\Delta E'' = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} \frac{[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]}{2l(l+1)(l+1/2)} E_n$$

Struktura subtelna

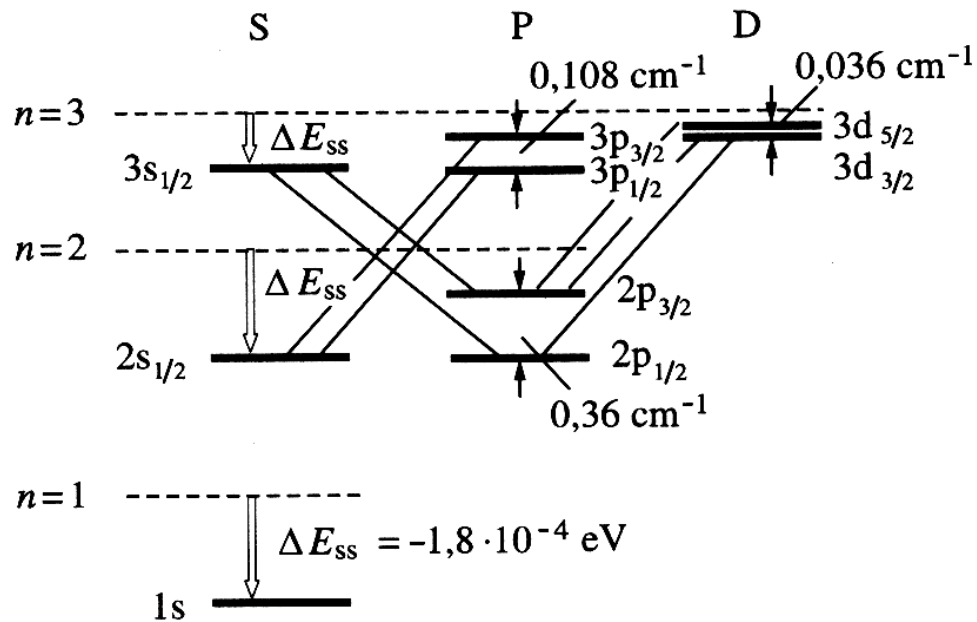
Dla stanów z $l=0$ uwzględnia się także **oddziaływanie elektronu z jądrem** wynikające stąd, że elektron o tej liczbie kwantowej przebywa średnio blisko jądra znacznie dłużej niż elektron w jakimkolwiek innym stanie. Prowadzi to do poprawki Darwina:

$$\Delta E''' = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3} E_n$$

Pełny wynik – sumaryczna poprawka energii poziomu atomu wodoru w wyniku oddziaływania subtelnego wynosi :

$$\Delta E_s = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j + 1/2} \right) E_n$$

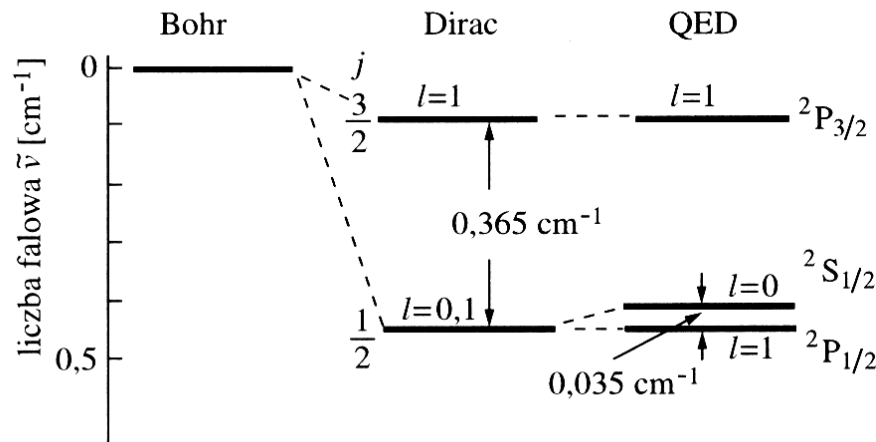
Struktura subtelna



Powyższe obliczenia wykonał Paul Dirac. Jak widać, stany o jednakowych liczbach kwantowych n i j powinny mieć tę samą energię: np. energia poziomu $2S_{1/2}$ i $2P_{1/2}$ powinny być identyczne, podobnie jak energie poziomu $3P_{3/2}$ i $3D_{3/2}$.

Struktura subtelna

W latach 1947 – 52 **Lamb i Retherford** wykazali, że model ten jest zbyt uproszczony. Dokonując precyzyjnych pomiarów oddziaływania atomów wodoru z polem fal radiowych stwierdzili, że energia stanu $^2S_{1/2}$ jest większa niż energia stanu $^2P_{1/2}$ o 0.035 cm^{-1} . Wielkość ta, zwana **przesunięciem Lamba**, była także wielokrotnie wyznaczana za pomocą współczesnych technik spektroskopii laserowej. Obecnie jest jedną z najdokładniej znanych stałych fizycznych.



Wyniki tych badań dały impuls do rozwoju nowej gałęzi nauki: **elektrodynamiki kwantowej**. Wyjaśniła ona, że przesunięcie Lamba powstaje wskutek oddziaływania atomów z polem elektromagnetycznym, którego mody – nawet w próżni, w temperaturze zera bezwzględnego – a więc w nieobecności promieniowania – charakteryzują się energią $\hbar\omega/2$

Pole magnetyczne i spin

Spin, oddziaływanie spin-orbita

$$H_{SO} = \lambda \hat{L}\hat{S}$$

baza: $|n, l, s, m_l, m_s\rangle$

dla stanów s $\hat{L} = 0 \Rightarrow \hat{L}\hat{S} = 0$

dla stanów p $\hat{L} \neq 0 \Rightarrow \hat{L}\hat{S} \neq 0$

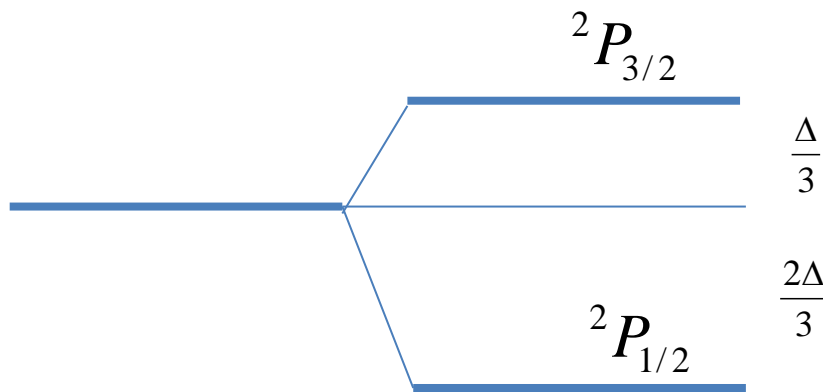
g-czynnik, zapewnia zgodność z eksperymentem

Całkowity moment pędu: $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ baza: $|j, m_j\rangle$

$$\lambda = \frac{1}{24} R_\infty \alpha$$

$$Ry = hcR_\infty$$

$$\hat{L} = 1, \hat{S} = \frac{1}{2}$$



baza: $|n, l, s, j, m_j\rangle$

w skrócie: $|j, m_j\rangle$

Pole magnetyczne i spin

Termy elektronowe

$$2s+1 L_j$$

Sposób opisu układu **wielu elektronów**

Funkcja falowa MUSI być antysymetryczna (ze względu na przestawienia cząsteczek)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

część orbitalna

część spinowa

$$\hat{L} = 1, \hat{S} = \frac{1}{2}$$

$${}^2P_{3/2}$$

$$\frac{\Delta}{3}$$

$${}^2P_{1/2}$$

$$\frac{2\Delta}{3}$$

baza: $|n, l, s, j, m_j\rangle$

w skrócie: $|j, m_j\rangle$

Pole magnetyczne i spin

Termy elektronowe

$$2s+1 L_j$$

Sposób opisu układu **wielu elektronów**

Funkcja falowa MUSI być antysymetryczna (ze względu na przestawienia cząsteczek)

$$\psi(\vec{r}, S_z) = \psi(\vec{r})\chi(S_z)$$

część orbitalna

część spinowa

Uogólnienie:

$$\psi_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, S_1, \dots, S_N) = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\chi(S_1, \dots, S_N)$$

Antysymetryczna funkcja falowa
+ zasada Pauliego
+ oddziaływanie kulombowski
= ODDZIAŁYWANIA WYMIENNE