

Prehodi med stanji

V kvantni mehaniki imamo vezana stanja z diskretnimi energijami. Ko rešimo stacionarno Schrödingerjevo enačbo, dobimo stacionarna stanja, kjer se gostota s časom ne spreminja. Do sedaj smo omenili, da če imamo delec v določenem stacionarnem stanju, v le tem vztraja. Vendar ni tako, delec oziroma sistem lahko prehaja iz enega lastnega stanja v drugega. Ta prehod se lahko zgodi na dva načina. Prvi način je z izsevanjem ali z absorpcijo fotona, drugi pa je s trki med delci.

Trki

Če se spomnimo trkov iz klasične mehanike, smo imeli dve vrsti trkov. Prvi trki so bili prožni, kjer se je ohranila skupna kinetična energija in gibalna količina sistema. Drugi pa so bili neprožni, pri katerih se je ohranila gibalna količina. Skupna kinetična energija po trku pa je bila manjša kot pred trkom. Razlika energije pred in po trku se je spremenila v notranjo energijo. Sistem se je deformiral, segrel itd. Notranja energija atomov in molekul je elektronska energija. Če elektron preide iz enega nivoja v drugi nivo rečemo, da se je spremenila notranja energija atoma ali molekule. Se pravi, če se spremeni stanje sistema, se spremeni notranja energija. Zamislimo si, da imamo trk dveh kvantnih delcev, dveh atomov, dveh molekul, atoma in iona, dveh ionov itd. Najpreprostejši sistem je trk elektrona, ki nima notranje strukture, in atoma. Pri tem trku se ohranja gibalna količina. Gibalna količina pred trkom mora biti enaka gibalni količini po trku, saj ne deluje nobena zunanja sila in nimamo sunka sile. Če atom pred trkom miruje, mora biti gibalna količina elektrona pred trkom (\vec{p}_{ez}) enaka vsoti gibalne količine elektrona po trku (\vec{p}_{ek}) in atoma po trku (\vec{p}_{ak})

$$\vec{p}_{ez} = \vec{p}_{ek} + \vec{p}_{ak}$$

Razlika kinetične energije po in pred trkom pa je enaka spremembi notranje energije, se pravi spremembi elektronske energije atoma. Zapišemo lahko tudi, da je vsota kinetične energije elektrona (T_{ez}) in elektronske energije atoma (E_z) pred trkom enaka vsoti kinetične energije elektrona (T_{ek}) in atoma (T_{ak}) ter elektronske energije atoma (E_k) po trku

$$T_{ez} + E_z = T_{ek} + T_{ak} + E_k$$

Sprememba kinetične energije pri trku je enaka razliki energij v stanju atoma pred in po trku

$$E_z - E_k = T_{ek} + T_{ak} - T_{ez}$$

Če ne pride do ionizacije atoma, je ta sprememba lahko le diskretna. Pri ionizaciji pa nastane dodatni elektron in moramo upoštevati še njegovo kinetično energijo in gibalno količino po trku. Če obstreljujemo atome, ki so v osnovnem stanju, je največja verjetnost za prehod v prvo vzbujeno stanje, ker je energijska razlika najmanjša. Možni so tudi prehodi iz osnovnega v višja vzbujena stanja, ter tudi iz vzbujenih v še višja vzbujena stanja. Lahko pride tudi do prehoda iz vzbujenega v osnovno stanje, pri tem trku je kinetična energija elektrona po trku večja kot pred trkom.

V primeru trka med dvema atomoma je opis kompleksnejši, ker se sedaj lahko spremeni elektronsko stanje za en ali za dva atoma. Pri trkih med atomi so ti prožni, dokler je skupna kinetična energija manjša

od spremembe energije prehoda iz osnovnega v prvo vzbujeno stanje. Trki med atomi oziroma molekulami plina so prožni, ker je skupna energija manjša kot energija prehoda. Notranja energija atoma se ne more spremeniti za manj kot je energija prehoda iz osnovnega v prvo vzbujeno stanje. Oglejmo si primer trkov dveh atomov vodika pri sobni temperaturi. Povprečna kinetična energija atoma vodika pri sobni temperaturi je enaka

$$T_{ak} = \frac{3}{2} k_B T = 1,5 \cdot 1,38 \cdot \frac{10^{-23} \text{ J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = 6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,038 \text{ eV}$$

Oziroma, če nas zanima samo velikostni red

$$k_B T = 1,38 \cdot \frac{10^{-23} \text{ J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = 4,04 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,025 \text{ eV}$$

k_B je Boltzmannova konstanta. Vidimo, da je kinetična energija atoma mnogo manjša od energije prehoda iz osnovnega v prvo vzbujeno stanje

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -13,6 \text{ eV} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 10,2 \text{ eV}$$

Poglejmo si sedaj še pri kateri temperaturi bi trki postali neprožni, to bi bilo, ko bi bila povprečna kinetična energija atoma polovico energijske razlike med nivojema

$$T = \frac{\Delta E / 2}{\frac{3}{2} k_B} = \frac{10,2 \text{ eV} / 2}{\frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot \frac{10^{-23} \text{ J}}{\text{K}}} = 40000 \text{ K}$$

Trki so pomembni v teoriji sipanja. Trke med elektroni znane energije in snovjo se uporablja v spektroskopiji zmanjšanja energije elektrona (electron energy loss spectroscopy), kjer na podlagi zmanjšanja energije elektronov z znano kinetično energijo predvidevajo možne trke in zgradbo snovi.

Sevanje

Prehodi s sevanjem so spremembe stanj kvantnega sistema, kjer kvantni sistem ob prehodu izseva svetlobo. Če imamo na primer atom v razredčenem plinu, je zanj bolj verjetno, da preide v nižje vzbujeno stanje ali osnovno stanje z izsevanjem fotona kot s trkom. Prehodov s sevanjem ne moremo preprečiti. Če se nahaja kvantni sistem v vzbujenem stanju in je ločen od okolice, je le vprašanje časa, kdaj bo prešel v nižje vzbujeno ali osnovno stanje. Stacionarna stanja v resnici niso prava stacionarna, pravo stacionarna stanje je samo osnovni stanje. Kvantni sistem ostaja v osnovnem stanju, če je ločen od okolice.

V klasični elektrodinamiki nastane elektromagnetno valovanje, če se spreminja električni ali magnetni multipol. Pri sevanju antene se spreminja dipol antene. Za sevanje je odločilen spreminjajoč električni dipol. Klasično je moč, ki jo seva električni dipol velikosti p_e , ki se spreminja s krožno frekvenco ω , enaka

$$P = \frac{\omega^4 p_e^2}{12\pi \epsilon_0 c^3}$$

Dipol klasično izračunamo kot

$$\vec{p}_e = -e\vec{r}$$

kjer je e velikost pozitivnega in negativnega naboja in \vec{r} vektor od pozitivnega do negativnega naboja. Električni dipol je enolično definiran samo, če sta pozitivni in negativni naboj po absolutni vrednosti enaka. V kvantni mehaniki imamo operator električnega dipola

$$\widehat{p}_e = -e\hat{r}$$

Kvantni sistem seva, če se spreminja dipolni moment. Za stacionarna stanja je pričakovana verjetnost dipolnega momenta enaka 0, zato ne sevajo in so stanja stabilna.

Poglejmo si sedaj kvantni prehod med stanjema k in j . Imamo tri različne možnosti prehoda, prvi je spontana emisija. Tu imamo pojav, ko kvantni sistem preide iz vzbujenega stanja k sam od sebe v nižje vzbujeno ali osnovno stanje j . Pri tem prehodu nič iz okolice ne deluje na opazovan sistem. Verjetnost za ta prehod napove koeficient spontane emisije $A_{k \rightarrow j}$. Sistem lahko preide tudi zaradi interakcije z elektromagnetnem poljem. V tem primeru povzroči prehod elektromagnetno polje in govorimo o inducirani emisiji oziroma stimuliranem sevanju. Foton z energijo $\hbar\omega_{jk} = E_j - E_k$ zadene kvantni sistem v vzbujenem stanju z lastno energijo E_j in vzbudi prehod sistema v nižje vzbujeno oziroma osnovno stanje z lastno energijo E_k . Verjetnost za prehod je enaka produktu Einsteinovega koeficienta za inducirano emisijo $B_{k \rightarrow j}$ in energijsko gostoto fotonov z omenjeno energijo $u(\omega_{jk})$. V končnem stanju imamo dva fotona z enako energijo. Stimulirano sevanje uporabljamo v laserjih. Obraten pojav kot spontana emisija je absorpcija oziroma inducirana absorpcija. Tu sistem v stanju j absorbira foton z energijo $\hbar\omega_{jk} = E_j - E_k$ in preide v vzbujeno stanje k . Verjetnost za prehod je enaka produktu Einsteinovega koeficienta za inducirano absorpcijo $B_{j \rightarrow k}$ in energijsko gostoto fotonov z omenjeno energijo.

Imejmo sedaj n_j atomov v stanju j in n_k atomov v stanju k pri temperaturi T izpostavljeno sevanju črnega telesa. V termodinamičnem ravnovesju je število atomov, ki preidejo iz stanja j v stanje k enako številu atomov, ki preidejo iz stanja k v stanje j . Z enačbo to zapišemo kot

$$n_k(A_{k \rightarrow j} + B_{k \rightarrow j}u(\omega_{jk})) = n_j B_{j \rightarrow k}u(\omega_{jk})$$

Iz statistične mehanike je razmerje števila atomov v stanju k in j enako

$$\frac{n_k}{n_j} = \frac{e^{-E_k/k_B T}}{e^{-E_j/k_B T}} = e^{-\hbar\omega_{jk}/k_B T}$$

Če izrazimo koeficient za spontano emisijo dobimo

$$A_{k \rightarrow j} = (e^{\hbar\omega_{jk}/k_B T} B_{j \rightarrow k} - B_{k \rightarrow j})u(\omega_{jk})$$

Za sevanje črnega telesa dobimo gostoto fotonov s frekvenco ω_{jk} po Planckovi formuli

$$u(\omega_{jk}) = \frac{\hbar\omega_{jk}^3}{2\pi^2c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{jk}/k_B T} - 1}$$

Koeficient za spontano emisijo ne sme biti odvisen od temperature, zato mora veljati

$$B_{j \rightarrow k} = B_{k \rightarrow j}$$

in

$$A_{k \rightarrow j} = B_{k \rightarrow j} \frac{\hbar\omega_{jk}^3}{2\pi^2c^2}$$

Vidimo, da so koeficienti A in B povezani. Če lahko izračunamo enega, lahko dobimo vse ostale. Vrnimo se sedaj k dipolnemu momentu. V primeru, če je naboj zvezno porazdeljen, je dipolni moment definiran z integralom

$$\vec{p}_e = \int \rho_e \vec{r} dV$$

ρ_e je gostota naboja. V kvantni mehaniki je gostota naboja kar z nabojem delca ($-e_0$ za elektron) pomnožena verjetnostna gostota

$$\rho_e = -e_0 \psi_j^* \psi_j$$

Za električni dipolni moment kvantnega sistema imamo tako kar integral

$$\vec{p}_e = \int e_0 \psi_j^* \psi_j \vec{r} dV$$

Ta integral je za vsa stacionarna stanja ψ_j enak 0, zato le ta ne sevajo. Imenujemo pa ga tudi diagonalni element operatorja dipolnega momenta. Verjetnost za spontano emisijo oziroma verjetnost prehoda na časovno enoto lahko izračunamo eksaktno v okviru kvantne elektrodinamike, ima pa naslednjo obliko

$$A_{k \rightarrow j} = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega_{jk}^3 p_{e,jk}^2}{3\pi\epsilon_0 c^3}$$

τ je povprečni čas, ki ga delec preživi v vzbujelem stanju k , $p_{e,jk}$ pa matrični element prehoda oziroma spremembe dipolnega momenta pri prehodu iz stanja k v stanje j . Vidimo, da prehod ni možen, oziroma je verjetnost za prehod enaka 0, če je sprememba energije pri prehodu enaka nič ($\omega_{jk} = 0$) ali če je sprememba dipolnega momenta enaka nič ($p_{e,jk} = 0$). Verjetnost, da naletimo na atom v začetnem vzbujelem stanju, eksponentno pojema s časom, podobno kot se zmanjšuje število reaktantov pri reakciji prvega reda.

Če je kvadrat spremembe dipolnega momenta pri prehodu enak nič, prehod električno dipolno ni mogoč. Sprememba dipolnega momenta pri prehodu izračunamo kot

$$\vec{p}_{e_{jk}} = \int e_0 \psi_k^* \vec{r} \psi_j dV$$

Kvadrat pa je vsota kvadratov komponent

$$p_{e_{jk}}^2 = p_{ex_{jk}}^2 + p_{ey_{jk}}^2 + p_{ez_{jk}}^2$$

Komponenta pa izračunamo kot

$$p_{ex_{jk}} = \int e_0 \psi_k^* x \psi_j dV$$

$$p_{ey_{jk}} = \int e_0 \psi_k^* y \psi_j dV$$

$$p_{ez_{jk}} = \int e_0 \psi_k^* z \psi_j dV$$

Če je vsaj ena komponenta različna od nič, je prehod električno dipolno možen. V nasprotnem primeru rečemo, da je prehod električno dipolno prepovedan. Ko preučujemo nek sistem, najprej pregledamo, kateri pari stanj imajo spremembo dipolnega momenta različno od nič. Ti prehodi so v sistemu dovoljeni, ostali pa so prepovedani. Enačbe, ki povejo, kateri prehodi so dovoljeni, imenujemo izbirna pravila. Poglejmo si sedaj pravila za sisteme, ki smo jih obravnavali. V enodimenzionalnih sistemih imamo samo komponento x električnega dipolnega momenta. Najprej določimo izbirna pravila za delec v neskončni potencialni jami. To naredimo za neskončno potencialno jamo za naslednjim potencialom

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & (x \leq -a) \vee (x \geq a) \\ 0, & -a < x < a \end{cases}$$

Valovne funkcije imajo naslednjo obliko

$$\psi_1(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right)$$

$$\psi_2(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{2a}\right)$$

$$\psi_3(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \cos\left(\frac{3\pi x}{2a}\right)$$

$$\psi_4(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin\left(\frac{4\pi x}{2a}\right)$$

Sprememba dipolnega momenta prehoda med stanjema je

$$p_{exjk} = \int_{-a}^a e_0 \psi_k^* x \psi_j dx$$

Območje integrala je simetrično glede na koordinatno izhodišče, tako da je ta integral enak nič, če je funkcija, ki jo integriramo, liha funkcija. x je liha funkcija, ψ_k^* in ψ_j pa sta lahko sodi ali lihi funkciji odvisno od stanja. $\psi_k^* x \psi_j$ je liha funkcija v primeru, ko sta ψ_k^* in ψ_j obe lihi ali obe sodi. V tem primeru je p_{exjk} enak nič in prehod ni dovoljen. Se pravi prehodi iz stanja s sodim kvantnim številom v stanje s sodo kvantno številom, ter prehodi z lihim kvantnim številom v stanje z lihim kvantnim številom so prepovedani. Dovoljeni so le prehodi, ko sta funkciji ψ_k^* in ψ_j ena soda in druga liha, to je v primeru, če je eno kvantno število sodo, drugo pa liho. Rečemo lahko, da so dovoljeni prehodi, kjer je razlika kvantnih števil liho število

$$j - k = 2l + 1$$

V primeru kvantnega harmonskega oscilatorja izračunamo spremembo električnega dipola pri prehodu kot

$$\begin{aligned} p_{exjk} &= \int_{-\infty}^{\infty} e_0 \psi_k^* x \psi_j dx = \int_{-\infty}^{\infty} A_k H_k(y) e^{-\frac{y^2}{2}} x A_j H_j(y) e^{-\frac{y^2}{2}} dy \\ &= A_k A_j \int_{-\infty}^{\infty} H_k(y) \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} y H_j(y) e^{-y^2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} dy \end{aligned}$$

Sedaj upoštevamo naslednjo zvezo med Hermitovimi polinomi

$$y H_n(y) = n H_{n-1}(y) + \frac{1}{2} H_{n+1}(y)$$

in za električni dipolni moment dobimo

$$p_{exjk} = A_k A_j \frac{\hbar}{m\omega} \int_{-\infty}^{\infty} H_k(y) \left(j H_{j-1}(y) + \frac{1}{2} H_{j+1}(y) \right) e^{-y^2} dy$$

Hermitovi polinomi so ortogonalni, električni dipolni moment je različen od nič le v dveh primerih, ko je

$$k = j - 1$$

in

$$k = j + 1$$

Vidimo, da so dovoljeni le prehodi, ko se spremeni kvantno število za 1

$$k - j = \pm 1$$

Kvantni harmonski oscilator lahko odda foton in skoči v stanje s kvantnim številom za eno manj, lahko pa absorbira foton in skoči v stanje, ki ima kvantno število za ena več. Ker so nivoji pri harmonskem oscilatorju razmaknjeni za isto energijo, imamo v nihajnem spektru le eno črto.

Togi rotator seva le v primeru, če ima stalni dipolni moment. Se pravi, če molekula nima dipolnega momenta, njen rotacijski spekter ne obstaja. Pri togem rotatorju imamo valovne funkcije zapisane v krogelnem koordinatnem sistemu. Komponente električnega dipolnega momenta za prehod iz stanja lm v stanje $l'm'$ izračunamo kot

$$p_{ex_{lm'l'm'}} = \int e_0 Y_{l'm'}^* R \cos\varphi \sin\vartheta Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ey_{lm'l'm'}} = \int e_0 Y_{l'm'}^* R \sin\varphi \sin\vartheta Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ez_{lm'l'm'}} = \int e_0 Y_{l'm'}^* R \cos\vartheta Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Uporabimo enakosti

$$\cos\vartheta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}$$

$$\cos\varphi \sin\vartheta = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{11} + Y_{1-1})$$

$$\sin\varphi \sin\vartheta = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{11} - Y_{1-1})$$

in dobimo

$$p_{ex_{lm'l'm'}} = e_0 R \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int Y_{l'm'}^* (Y_{11} + Y_{1-1}) Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ey_{lm'l'm'}} = e_0 R \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int Y_{l'm'}^* (Y_{11} - Y_{1-1}) Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ez_{lm'l'm'}} = e_0 R \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int Y_{l'm'}^* Y_{10} Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Izračunati moramo naslednje tri integrale

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{11} Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{1-1} Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{10} Y_{lm} \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Prvi je od nič različen le v primeru, ko je $m' = m + 1$ in $l' = l + 1$ ali ko velja $m' = m + 1$ in $l' = l - 1$, drugi v primeru, ko je $m' = m - 1$ in $l' = l - 1$ ali $m' = m - 1$ in $l' = l + 1$ ter tretji, ko velja ko je $m' = m$ in $l' = l + 1$. To lahko zapišemo skupaj kot

$$l' - l = \pm 1, m' - m = \pm 1, 0$$

Če pride do prehoda, kjer se l poveča za 1, pride do absorpcije, če se zmanjša, pa do emisije.

Pri vodikovem atomu imamo prehod iz stanja $nlmm_s$ v stanje $n'l'm'_s$. Komponente električnega dipolnega momenta prehoda izračunamo na naslednji način (upoštevali smo že, da se spin ne more spremeniti $m_s = m'_s$, ker v operatorju dipolnega momenta ne nastopajo spinske koordinate)

$$p_{ex_{lml'm'}} = \int e_0 R_{n'l'} Y_{l'm'}^* r \cos\varphi \sin\vartheta R_{nl} Y_{lm} r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ey_{lml'm'}} = \int e_0 R_{n'l'} Y_{l'm'}^* r \sin\varphi \sin\vartheta R_{nl} Y_{lm} r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$p_{ez_{lml'm'}} = \int e_0 R_{n'l'} Y_{l'm'}^* r \cos\vartheta R_{nl} Y_{lm} r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Integrali imajo ločljive spremenljivke. Kotni del lahko ločimo od radialnega in za kotni del dobimo iste pogoje, kot v primeru togega rotatorja ($l' - l = \pm 1, m' - m = \pm 1, 0$). Preostane nam še integral

$$\int e_0 R_{n'l'} r R_{nl} r^2 dr$$

ki je različen od nič za katerikoli par n, n' , če le velja $l' - l = \pm 1$. To pomeni, da se lahko glavno kvantno število spremeni za katerokoli vrednost pri prehodu. Skupaj imamo tako naslednja pravila za električne dipolne prehode v vodikovem atomu

$$n' - n = \text{poljubno}, l' - l = \pm 1, m' - m = \pm 1, 0, m_s - m'_s = 0$$

Vidimo, da prehod med 1s in 2s stanjema električno dipolno ni možen v vodikovem atomu, možni pa so prehodi med 1s in 2p stanju. Prav tako ni možen prehod med 1s in 3s, je pa možen med 3s in 2p.

V spektrih lahko opazimo tudi črte, ki ustrezajo prepovedanim električnim dipolnim prehodom. Te črte so šibkejše in niso posledica električnega dipolnega prehoda. Poleg teh prehodov imamo namreč lahko tudi višje električne multipolne prehode in magnetne prehode. Naslednja po verjetnosti sta magnetni dipolni prehod in električni kvadrupolni prehod, ki imata drugačna izbirna pravila in sta 10^{-5} (magnetni dipolni) in 10^{-7} (električni kvadrupolni) manj verjetna od električnih dipolnih prehodov.

Spin fotona

Foton je elementarni delec, kvant svetlobe oziroma elektromagnetnega valovanja. Foton nima mirovne mase, saj se le tako lahko giblje s svetlobno hitrostjo. Prav tako nima električnega naboja in je stabilni delec. To pomeni, da ne razpade. Energija, ki jo nosi foton, je sorazmerna frekvenci elektromagnetnega valovanja

$$E_f = h\nu$$

Foton ima gibalno količino, ki ima enako smer kot valovni vektor svetlobe in je po velikosti enaka

$$p_f = \frac{h}{\lambda}$$

Foton ima spin enak 1. Pri električnem dipolnem prehodu se vrtilna količina atoma spremeni za 1 in ker se mora vrtilna količina ohranjati, mora le to prinesiti ali odnesti foton. Ker je to lastna vrtilna količina, je to spin.