Kapitola 22

Kvantová teorie interakce hmoty a záření

V této kapitole si probereme interakci kvantovaného elektromagnetického pole s elektronem v atomu. Budou nás zajímat pravděpodobnosti přeskoku mezi vázanými stavy elektronu v atomu. V 1. řádu nestacionární poruchové teorie odvodíme vztahy pro rychlosti emise a absorpce. V dalším se omezíme na dipólovou aproximaci, a odvodíme, k jakým přechodům může v tomto přiblížení docházet. Na závěr se zaměříme na spontánní emisi a ukážeme si explicitní výpočet pro přechod $2p \to 1s$ pro elektron v atomu vodíku.

Hamiltonián pole a částice

Uvažujme elektron v atomu s hamiltoniánem

$$\hat{H}_e = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + V_0(\vec{x}),$$

který má vázané stavy $|\psi_j\rangle$ s energií E_j

$$\hat{H}_e|\psi_j\rangle = E_j|\psi_j\rangle. \tag{22.1}$$

Atom bude v krychli o objemu V a v ní uvažujme kvantované elektromagnetické pole s hamiltoniánem tvaru (21.17) (pracujeme v Coulombově kalibraci)

$$\hat{H}_p = \sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k})\hat{a}^\dagger_{\vec{k},\lambda}\hat{a}_{\vec{k},\lambda}.$$

Vlastní stavy hamiltoniánu volného pole jsou Fockovské stavy

$$|n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, n_{\vec{k}_2,\lambda_2}, \ldots\rangle = \prod_l \frac{\hat{a}^\dagger_{\vec{k}_l,\lambda_l}}{\sqrt{n_{\vec{k}_l,\lambda_l}!}}|0\rangle, \tag{22.2}$$

pro které platí

$$\hat{H}_p|n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, n_{\vec{k}_2,\lambda_2}, \ldots\rangle = \sum_l \hbar\omega(\vec{k}_l) n_{\vec{k}_l,\lambda_l}.$$

Započítáním interakce pole a atomu dostaneme celkový hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e}\left(\hat{\vec{P}} + e\hat{\vec{A}}(t)\right)^2 + V_0(\vec{x}) + \hat{H}_p = \hat{H}_e + \hat{H}_p + \frac{e}{m_e}\hat{\vec{A}}(t)\cdot\hat{\vec{P}} + \frac{e^2}{2m_e}\hat{A}^2(t),$$

kde $\hat{\vec{A}}$ je operátor vektorového potenciálu kvantovaného pole (21.16) (využili jsme Coulombovy kalibrace, kde $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$, takže operátory $\hat{\vec{P}}$ a $\hat{\vec{A}}$ komutují). Člen úměrný $\hat{A}^2$ zanedbáme a celkový hamiltonián zapíšeme ve tvaru

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t),$$

kde $\hat{H}_0$ je součet hamiltoniánů elektronu v atomu a volného pole

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_e + \hat{H}_p,$$

a $\hat{V}(t)$ představuje interakční člen

$$\hat{V}(t) = \frac{e}{m_e}\hat{\vec{A}}(t)\cdot\hat{\vec{P}}. \tag{22.3}$$

Rychlosti emise a absorpce v 1. řádu poruchové teorie

Zaměřme se nyní na pravděpodobnosti přechodu za čas T mezi vlastními stavy hamiltoniánu $\hat{H}_0$

$$|\Psi_i\rangle = |\psi_i\rangle|\phi_i\rangle, \quad |\Psi_f\rangle = |\psi_f\rangle|\phi_f\rangle,$$

kde $|\psi_{i,f}\rangle$ jsou počáteční a finální stav elektronu v atomu s energiemi E_i a E_f (22.1) a $|\phi_{i,f}\rangle$ jsou počáteční a finální Fockovské stavy pole tvaru (22.2). Budeme pracovat v 1. řádu nestacionární poruchové teorie, kde poruchu představuje interakční člen (22.3). Po dosazení za $\hat{\vec{A}}(t)$ z (21.16) vidíme, že $\hat{V}(t)$ má tvar lineární kombinace harmonických poruch

$$\begin{aligned}\hat{V}(t) &= \frac{e}{m_e}\sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\vec{k}}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}\left(\hat{a}_{\vec{k},\lambda}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega(\vec{k})t)} + \hat{a}^\dagger_{\vec{k},\lambda}e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega(\vec{k})t)}\right)\\ &= \sum_{\lambda=1}^{2}\sum_{\vec{k}}\left(\hat{v}_{\vec{k},\lambda}e^{-i\omega(\vec{k})t} + \hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda}e^{i\omega(\vec{k})t}\right),\end{aligned} \tag{22.4}$$

kde jsme označili

$$\hat{v}_{\vec{k},\lambda} = \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}\hat{a}_{\vec{k},\lambda}, \quad \hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda} = \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}\hat{a}^\dagger_{\vec{k},\lambda}.$$

Z kapitoly 16 víme, že vlivem harmonické poruchy dochází dominantně ke dvěma procesům - člen $\hat{v}_{\vec{k},\lambda}$ způsobuje absorpci fotonu z módu $(\vec{k},\lambda)$ a přeskok elektronu z hladiny E_i na hladinu $E_f = E_i + \hbar\omega(\vec{k})$; naopak člen $\hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda}$ způsobuje emisi fotonu do tohoto módu a přeskok elektronu z hladiny E_i na hladinu $E_f = E_i - \hbar\omega(\vec{k})$. Pro dostatečně dlouhé interakční časy jsou pravděpodobnost emise a absorpce za jednotku času konstantní a pro rychlosti (16.36) platí

$$\begin{aligned}\Gamma^{emi}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\Psi_f|\hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda}|\Psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i + \hbar\omega(\vec{k})),\\ \Gamma^{abs}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\Psi_f|\hat{v}_{\vec{k},\lambda}|\Psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f - E_i - \hbar\omega(\vec{k})). \qquad (22.5)\end{aligned}$$

Spočítáme maticové elementy $\hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda}$ a $\hat{v}_{\vec{k},\lambda}$ pro počáteční stav pole, kde v módu $(\vec{k},\lambda)$ máme $n_{\vec{k},\lambda}$ fotonů

$$|\phi_i\rangle = |\ldots, n_{\vec{k},\lambda}, \ldots\rangle,$$

Počty fotonů v ostatních módech nejsou důležité. V případě absorpce musí být ve finálním stavu v tomto módu o jeden foton méně (samozřejmě musí být $n_{\vec{k},\lambda} \geq 1$, jinak není co absorbovat)

$$|\phi_f\rangle = |\ldots, n_{\vec{k},\lambda} - 1, \ldots\rangle,$$

jinak je maticový element nulový. Pro tuto volbu finálního stavu pole dostaneme

$$\begin{aligned}\langle\Psi_f|\hat{v}_{\vec{k},\lambda}|\Psi_i\rangle &= \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}\overbrace{\langle\phi_f|\hat{a}_{\vec{k},\lambda}|\phi_i\rangle}^{\sqrt{n_{\vec{k},\lambda}}}\langle\psi_f|e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\\ &= \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}\sqrt{n_{\vec{k},\lambda}}\langle\psi_f|e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle. \qquad (22.6)\end{aligned}$$

V případě emise musí být finálním stavu pole o jeden foton víc

$$|\phi_f\rangle = |\ldots, n_{\vec{k},\lambda} + 1, \ldots\rangle.$$

a pro maticový element platí

$$\begin{aligned}\langle\Psi_f|\hat{v}^\dagger_{\vec{k},\lambda}|\Psi_i\rangle &= \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}\overbrace{\langle\phi_f|\hat{a}^\dagger_{\vec{k},\lambda}|\phi_i\rangle}^{\sqrt{n_{\vec{k},\lambda}+1}}\langle\psi_f|e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\\ &= \frac{e}{m_e}\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})\varepsilon_0}}\sqrt{n_{\vec{k},\lambda}+1}\langle\psi_f|e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle. \qquad (22.7)\end{aligned}$$

Rychlosti emise a absorpce jsou tedy (porovnejte s výsledkem pro interakci atomu s klasickou elektromagnetickou vlnou ze cvičení 49, vztah (16.38))

$$\begin{aligned}\Gamma^{emi}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi e^2}{m_e^2 V \omega(\vec{k})\varepsilon_0}(n_{\vec{k},\lambda}+1)\left|\langle\psi_f|e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i+\hbar\omega(\vec{k})),\\ \Gamma^{abs}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi e^2}{m_e^2 V \omega(\vec{k})\varepsilon_0}n_{\vec{k},\lambda}\left|\langle\psi_f|e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i-\hbar\omega(\vec{k})). \qquad (22.8)\end{aligned}$$

Vidíme, že rychlost absorpce je úměrná počtu fotonů $n_{\vec{k},\lambda}$ v daném módu, v rychlosti emise je ale faktor $n_{\vec{k},\lambda}+1$ - k emisi tedy může dojít i pokud v módu nejsou žádné fotony. Tento ryze kvantový jev se nazývá spontánní emise.

Elektrická dipólová aproximace

Pro další postup se omezíme na aproximaci elektrického dipólu (tzv. E1 aproximace). Elektromagnetické záření, které je absorbováno nebo emitováno při přeskocích elektronu mezi hladinami, je typicky v rozsahu infračerveného až UV záření. Jeho vlnová délka ($\sim 10^{-6}-10^{-8}$m) je tedy mnohem větší, něž jsou rozměry atomu $\sim 10^{-10}$m. Na rozměrech atomu se vektorový potenciál v podstatě nezmění a můžeme jeho závislost na $\vec{x}$ zanedbat. Ve vztazích pro rychlosti emise a absorpce (22.8) pak nahradíme $e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{x}}\simeq 1$ a nalezneme

$$\begin{aligned}\Gamma^{emi}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi e^2}{m_e^2 V \omega(\vec{k})\varepsilon_0}(n_{\vec{k},\lambda}+1)\left|\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\langle\psi_f|\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i+\hbar\omega(\vec{k})),\\ \Gamma^{abs}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi e^2}{m_e^2 V \omega(\vec{k})\varepsilon_0}n_{\vec{k},\lambda}\left|\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\langle\psi_f|\hat{\vec{P}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i-\hbar\omega(\vec{k})).\end{aligned}$$

Maticové elementy operátoru hybnosti lze upravit pomocí rovnosti

$$\hat{P}_j = \frac{m_e}{i\hbar}\left[\hat{X}_j,\hat{H}_e\right]$$

do tvaru

$$\langle\psi_f|\hat{P}_j|\psi_i\rangle = \frac{m_e}{i\hbar}\langle\psi_f|\hat{X}_j\hat{H}_e-\hat{H}_e\hat{X}_j|\psi_i\rangle = \frac{m_e}{i\hbar}(E_i-E_f)\langle\psi_f|\hat{X}_j|\psi_i\rangle.$$

Označíme si operátor dipólového momentu elektronu jako

$$\hat{\vec{D}} = e\hat{\vec{X}}.$$

Rychlosti emise a absorpce pak zapíšeme ve tvaru (díky δ-funkcím je $\left|\frac{E_i-E_f}{\hbar}\right|^2$ rovno $\omega(\vec{k})^2$)

$$\begin{aligned}\Gamma^{emi}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi\omega(\vec{k})}{V\varepsilon_0}(n_{\vec{k},\lambda}+1)\left|\langle\psi_f|\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{D}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i+\hbar\omega(\vec{k})),\\ \Gamma^{abs}_{\vec{k},\lambda} &= \frac{\pi\omega(\vec{k})}{V\varepsilon_0}n_{\vec{k},\lambda}\left|\langle\psi_f|\vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda)\cdot\hat{\vec{D}}|\psi_i\rangle\right|^2\delta(E_f-E_i-\hbar\omega(\vec{k})). \qquad (22.9)\end{aligned}$$

Dipólová výběrová pravidla

Uvažujme nyní případ, kdy potenciál V_0 je sféricky symetrický a hamiltonián elektronu v atomu $\hat{H}_e$ je kompatibilní s orbitálním momentem hybnosti elektronu. Vázané stavy elektronu v atomu jsou pak společné vlastní vektory $\hat{H}_e$, $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$, tj. jsou určeny trojicí kvantových čísel N, l, m

$$|\psi_j\rangle \equiv |N_j, l_j, m_j\rangle.$$

Určíme, jaké přechody jsou možné v dipólové aproximaci, tj. pro které maticové elementy platí

$$\langle N_f, l_f, m_f|\vec{\varepsilon}(\vec{k}, \lambda) \cdot \hat{\vec{D}}|N_i, l_i, m_i\rangle \neq 0.$$

Operátor dipólového momentu je násobek operátoru polohy, a jeho maticové elementy jsme určili ve cvičení 24. Ze složek operátoru polohy jsme sestavili ITO 1. řádu $\hat{\mathbb{X}}^{(1)}$ se složkami

$$\begin{aligned} \hat{X}(1,1) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1 + ix_2\right), \\ \hat{X}(1,0) &= x_3, \\ \hat{X}(1,-1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x_1 - ix_2\right). \end{aligned} \tag{22.10}$$

Pro maticové elementy $\hat{X}(1,q)$ pak platí (6.20)

$$\langle N_f, l_f, m_f|\hat{X}(1,q)|N_i, l_i, m_i\rangle = \sqrt{\frac{2l_i+1}{2l_f+1}}(1, l_i, 0, 0|l_f, 0)(1, l_i, q, m_i|l_f, m_f)\langle N_f, l_f|r|N_i, l_i\rangle, \tag{22.11}$$

kde jsme označili

$$\langle N_f, l_f|r|N_i, l_i\rangle = \int_0^\infty r^3 \overline{R}_{N_f l_f}(r) R_{N_i l_i}(r) dr. \tag{22.12}$$

Zde $R_{Nl}(r)$ představuje radiální část vlnové funkce stavu $|N, l, m\rangle$, tj.

$$\psi_{N,l,m}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi|N, l, m\rangle = R_{Nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Z výběrových pravidel pro CG koeficienty pak vyplynulo, že maticový element (22.11) je nenulový jen pro

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_f - m_i = 1, 0, -1, \\ \Delta l &= l_f - l_i = 1, -1. \end{aligned}$$

Vidíme tedy, že v 1. řádu poruchové teorie v dipólové aproximaci jsou možné jen takové přechody, kdy se orbitální kvantové číslo změní o 1, a magnetické kvantové číslo se buď nezmění, nebo se změní o 1. Pro ostatní přechody (např. $3p \to 2p$) platí

$$\langle N_f, l_f, m_f|\vec{\varepsilon}(\vec{k}, \lambda) \cdot \hat{\vec{D}}|N_i, l_i, m_i\rangle = 0,$$

a jsou zakázané. K některým ale může dojít, pokud budeme uvažovat vyšší členy rozvoje $e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{x}}$, tj. v kvadrupólové (E2), oktupólové (E3) nebo vyšší aproximaci. Přechody, pro které je přesný maticový element v rychlostech přechodu (22.8) nulový

$$\langle N_f, l_f, m_f | e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{x}} \vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda) \cdot \hat{\vec{P}} | N_i, l_i, m_i \rangle = 0,$$

jsou tzv. silně zakázané, a může k nim dojít pouze ve druhém nebo vyšším řádu nestacionární poruchové teorie (tj. musí dojít k emisi nebo absorpci dvou nebo více fotonů). Příkladem silně zakázaného přechodu je $2s \to 1s$ v atomu vodíku.

Spontánní emise, přechod $2p \to 1s$ pro vodík

Uvažujme nyní pole ve vakuovém stavu a atom v nějakém excitovaném stavu $|\psi_i\rangle$. Určíme celkovou rychlost spontánní emise $\Gamma^{emi}_{i\to f}$ při přechodu do stavu $|\psi_f\rangle$. Musíme sečíst rychlosti spontánní emise do všech módů, pro které je $\hbar\omega(\vec{k}) = E_i - E_f = \hbar\omega_{if}$, tj.

$$\Gamma^{emi}_{i\to f} = \sum_{\vec{k},\lambda} \Gamma^{emi}_{\vec{k},\lambda}.$$

V limitě velkého objemu můžeme přejít ke spojitým vlnovým vektorům a sumu nahradit integrálem

$$\sum_{\vec{k}} \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k.$$

Pro celkovou rychlost spontánní emise pak platí

$$\Gamma^{emi}_{i\to f} = \sum_{\lambda} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \frac{\omega(\vec{k})}{8\pi^2\varepsilon_0} \left| \langle \psi_f | \vec{\varepsilon}(\vec{k},\lambda) \cdot \hat{\vec{D}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega(\vec{k})).$$

Frekvence fotonu s vlnovým vektorem $\vec{k}$ je $\omega(\vec{k}) = kc$. Integrál převedeme do sférických souřadnic $k, \theta_\gamma, \varphi_\gamma$ a od k ještě přejdeme k ω, tj.

$$d^3k = k^2 dk d\Omega_\gamma = \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega_\gamma.$$

Integrací přes ω s δ-funkcí

$$\delta(\hbar(\omega - \omega_{if})) = \frac{1}{\hbar}\delta(\omega - \omega_{if})$$

pro celkovou rychlost spontánní emise dostaneme

$$\Gamma^{emi}_{i\to f} = \frac{\omega_{if}^3}{8\pi^2\varepsilon_0\hbar c^3} \int_{\Omega_\gamma} d\Omega_\gamma \sum_{\lambda} \left| \langle \psi_f | \vec{\varepsilon}(\Omega_\gamma,\lambda) \cdot \hat{\vec{D}} | \psi_i \rangle \right|^2. \tag{22.13}$$

Bazické vektory polarizace (musí být ortonormální a také kolmé na vlnový vektor $\vec{k} = k(\sin\theta_\gamma \cos\varphi_\gamma, \sin\theta_\gamma \sin\varphi_\gamma, \cos\theta_\gamma))$ zvolíme jako

$$\begin{aligned}
\vec{\varepsilon}(1) &= (\cos\theta_\gamma \cos\varphi_\gamma, \cos\theta_\gamma \sin\varphi_\gamma, -\sin\theta_\gamma), \\
\vec{\varepsilon}(2) &= (-\sin\varphi_\gamma, \cos\varphi_\gamma, 0).
\end{aligned}$$

Označme ve zkratce maticový element dipólového momentu

$$\vec{D}^{(if)} = \langle\psi_f|\hat{\vec{D}}|\psi_i\rangle.$$

Integrand v (22.13) upravíme do tvaru

$$\begin{aligned}
\sum_\lambda \left|\vec{\varepsilon}(\lambda)\cdot\vec{D}^{(if)}\right|^2 &= |D_x^{(if)}|^2(\varepsilon_x^2(1)+\varepsilon_x^2(2)) + |D_y^{(if)}|^2(\varepsilon_y^2(1)+\varepsilon_y^2(2)) + |D_z^{(if)}|^2(\varepsilon_z^2(1)+\varepsilon_z^2(2)) \\
&\quad +(D_x^{(if)}\overline{D}_y^{(if)} + \overline{D}_x^{(if)}D_y^{(if)})(\varepsilon_x(1)\varepsilon_y(1)+\varepsilon_x(2)\varepsilon_y(2)) + \\
&\quad +(D_x^{(if)}\overline{D}_z^{(if)} + \overline{D}_x^{(if)}D_z^{(if)})(\varepsilon_x(1)\varepsilon_z(1)+\varepsilon_x(2)\varepsilon_z(2)) + \\
&\quad +(D_y^{(if)}\overline{D}_z^{(if)} + \overline{D}_y^{(if)}D_z^{(if)})(\varepsilon_y(1)\varepsilon_z(1)+\varepsilon_y(2)\varepsilon_z(2)) \\
&= |D_x^{(if)}|^2(\cos^2\theta_\gamma\cos^2\varphi_\gamma + \sin^2\varphi_\gamma) + |D_y^{(if)}|^2(\cos^2\theta_\gamma\sin^2\varphi_\gamma + \cos^2\varphi_\gamma) + \\
&\quad +|D_z^{(if)}|^2\sin^2\theta_\gamma - (D_x^{(if)}\overline{D}_y^{(if)} + \overline{D}_x^{(if)}D_y^{(if)})\sin^2\theta_\gamma\cos\varphi_\gamma\sin\varphi_\gamma - \\
&\quad -(D_x^{(if)}\overline{D}_z^{(if)} + \overline{D}_x^{(if)}D_z^{(if)})\cos\theta_\gamma\sin\theta_\gamma\cos\varphi_\gamma + \\
&\quad -(D_y^{(if)}\overline{D}_z^{(if)} + \overline{D}_y^{(if)}D_z^{(if)})\cos\theta_\gamma\sin\theta_\gamma\sin\varphi_\gamma.
\end{aligned}$$

V integraci přes prostorové úhly θ_γ, φ_γ, dají poslední tři členy nulu a dostaneme

$$\int_{\Omega_\gamma} d\Omega_\gamma \sum_\lambda \left|\vec{\varepsilon}(\lambda)\cdot\vec{D}^{(if)}\right|^2 = \frac{8\pi}{3}\left(|D_x^{(if)}|^2 + |D_y^{(if)}|^2 + |D_z^{(if)}|^2\right).$$

Celková rychlost spontánní emise je potom rovna

$$\Gamma_{i\to f}^{emi} = \frac{\omega_{if}^3}{3\pi\varepsilon_0\hbar c^3}\left(|D_x^{(if)}|^2 + |D_y^{(if)}|^2 + |D_z^{(if)}|^2\right). \tag{22.14}$$

Ukážeme si nyní explicitní výpočet pro přechod $2p \to 1s$ pro elektron v atomu vodíku. Počáteční a finální stavy elektronu jsou tedy

$$|\psi_i\rangle = |2,1,m\rangle, \quad |\psi_f\rangle = |1,0,0\rangle,$$

kde $m = 1, 0, -1$ (jak uvidíme, na konkrétní hodnotě nebude záviset). Musíme spočítat maticové elementy

$$D_j^{(if)} = e\langle 1,0,0|\hat{X}_j|2,1,m\rangle.$$

Složky operátoru polohy přepíšeme pomocí ITO $\hat{\mathbb{X}}^{(1)}$ (22.10)

$$\hat{X}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X}(1,-1) - \hat{X}(1,1)), \quad \hat{X}_2 = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{X}(1,-1) + \hat{X}(1,1)), \quad \hat{X}_3 = \hat{X}(1,0).$$

Dipólové maticové elementy pak s použitím (22.11) a CG koeficientů z dodatku A upravíme do tvaru

$$\begin{aligned}
D_x^{(if)} &= e\sqrt{3}\langle 1,0|r|2,1\rangle \overbrace{(1,1,0,0|0,0)}^{-\frac{1}{\sqrt{3}}} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\underbrace{(1,1,-1,m|0,0)}_{\frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{m,1}} - \underbrace{(1,1,1,m|0,0)}_{\frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{m,-1}}\right) \\
&= \frac{e}{\sqrt{6}}\langle 1,0|r|2,1\rangle(\delta_{m,-1} - \delta_{m,1}), \\
D_y^{(if)} &= e\sqrt{3}\langle 1,0|r|2,1\rangle(1,1,0,0|0,0)\frac{i}{\sqrt{2}}\left((1,1,-1,m|0,0) + (1,1,1,m|0,0)\right) \\
&= -i\frac{e}{\sqrt{6}}\langle 1,0|r|2,1\rangle(\delta_{m,-1} + \delta_{m,1}), \\
D_z^{(if)} &= e\sqrt{3}\langle 1,0|r|2,1\rangle(1,1,0,0|0,0)\underbrace{(1,1,0,m|0,0)}_{-\frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{m,0}} = \frac{e}{\sqrt{3}}\langle 1,0|r|2,1\rangle.
\end{aligned}$$

Zbývá určit radiální maticový element $\langle 1,0|r|2,1\rangle$. Radiální části příslušných vlnových funkcí (obecně viz. (7.3)) jsou

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\frac{1}{a_0^{\frac{5}{2}}} r e^{-\frac{r}{2a_0}}, \quad R_{1,0}(r) = 2\frac{1}{a_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}},$$

kde $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$ je Bohrův poloměr. Maticový element radiální části je pak roven

$$\langle 1,0|r|2,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}\frac{1}{a_0^4}\int_0^\infty r^4 e^{-\frac{3r}{2a_0}}\,dr = 4\sqrt{6}\left(\frac{2}{3}\right)^5 a_0.$$

Celkem pro kvadrát dipólového maticového elementu dostaneme (nezávisle na m)

$$|D_x^{(if)}|^2 + |D_y^{(if)}|^2 + |D_z^{(if)}|^2 \;=\; 32\left(\frac{2}{3}\right)^{10} a_0^2 e^2 \underbrace{(\delta_{m,-1} + \delta_{m,0} + \delta_{m,1})}_{1}.$$

Rychlost spontánní emise (22.14) pro přechod $2p \to 1s$ je potom

$$\Gamma^{emi}_{2p\to 1s} = \frac{16 a_0^2 e^2 \omega_{if}^3}{\pi\varepsilon_0\hbar c^3}\left(\frac{2}{3}\right)^{11}. \tag{22.15}$$

Frekvence fotonu vyzářeného při přechodu $2p \to 1s$ je

$$\omega_{if} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3R}{4\hbar} = \frac{3}{8\hbar} m_e c^2 \alpha^2 \simeq 1.55 \cdot 10^{16} \text{ rad/s},$$

což odpovídá vlnové délce

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_{if}} \simeq 1.215 \cdot 10^{-7} \text{ m}.$$

α je konstanta jemné struktury

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137}.$$

Bohrův poloměr lze pomocí α vyjádřit jako

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_e c\alpha}.$$

Po algebraických úpravách pak můžeme vztah (22.15) přepsat do tvaru

$$\Gamma^{emi}_{2p\to 1s} = \left(\frac{2}{3}\right)^8 \frac{c\alpha^4}{a_0} \simeq 6.27 \cdot 10^8 \text{ Hz}.$$

Rychlost přechodu lze interpretovat jako rozpadovou konstantu. Pravděpodobnost nalezení elektronu na počáteční hladině s časem klesá exponenciálně

$$p_i(t) = \exp\left(-\Gamma^{emi}_{2p\to 1s} t\right).$$

Střední doba života hladiny $2p$ je definovaná jako čas τ, po kterém pravděpodobnost poklesne na $\frac{1}{e}$, tj.

$$\tau = \frac{1}{\Gamma^{emi}_{2p\to 1s}} \simeq 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ s}.$$