

Chapter 21. 電磁波與原子(分子)之交互作用

電磁波與原子(分子)之交互作用的主要結果就是造成原子中之電子能階躍遷。

要描述它，必須由 time-dependent Schrödinger equation 出發 (∵ 電磁波是一個與時間有關之 perturbation)。

* Time-dependent Matrix formulation

在 Chapter 16 中，我們以矩陣描述微擾：

$$\begin{pmatrix} E_1^0 + \lambda V_{11} & \lambda V_{12} & \lambda V_{13} & \dots \\ \lambda V_{21} & E_2^0 + \lambda V_{22} & \lambda V_{23} & \dots \\ \lambda V_{31} & \lambda V_{32} & E_3^0 + \lambda V_{33} & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1)$$

這時 $V_{nm} = \int d^3r \phi_n^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \phi_m(\vec{r})$ 與時間無關

當 V 與時間有關時， $\psi(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}, t) = \sum_n \underbrace{\tilde{a}_n(t)}_{\text{與 } t \text{ 有關}} \phi_n(\vec{r}) \quad (2)$

此時右邊改為 \hat{H}

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{a}_1(t) \\ \tilde{a}_2(t) \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1^0 + \lambda V_{11} & \lambda V_{12} & \lambda V_{13} \\ \lambda V_{21} & E_2^0 + \lambda V_{22} & \lambda V_{23} \\ \lambda V_{31} & \lambda V_{32} & E_3^0 + \lambda V_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t)$ (3) 式為 time-dependent perturbation 之基礎。 (3)

∴ 當 $V=0$ 時，我們知道

$\phi_n(r)$ 之時間變化為 $\phi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t}$

∴ (2) 式可以改為

$$\psi(r, t) = \sum_n a_n(t) \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t}}_{\text{先抽出 } e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} \text{ 因子}} \phi_n(r) \quad \text{--- (4)}$$

若 $V=0$ ，則 a_n 為 + 常數。

(3) 式中之 $\tilde{a}_n(t) = a_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t}$ ，以 $a_n(t)$ 來表示：

$$\text{則 } \therefore \frac{d\tilde{a}_n}{dt}(t) = \frac{da_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} - \frac{i}{\hbar} E_n^0 \tilde{a}_n(t)$$

$$\therefore i\hbar \frac{d\tilde{a}_n}{dt} = (E_n^0 + \lambda V_{nn}) \tilde{a}_n(t) + \sum_{m \neq n} \lambda V_{nm} \tilde{a}_m(t)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{da_n}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^0 t} + \cancel{E_n^0 \tilde{a}_n} = \cancel{E_n^0 \tilde{a}_n} + \lambda V_{nn} \tilde{a}_n + \underbrace{\sum_{m \neq n} \lambda V_{nm} \tilde{a}_m}_{\sum_m \lambda V_{nm} \tilde{a}_m}$$

$$\therefore i\hbar \frac{da_n}{dt} = \sum_m \lambda V_{nm} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} (E_n^0 - E_m^0) t}}_{e^{i\omega_{nm} t}} a_m(t) \quad \text{--- (5)}$$

即

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda V_{11} & \lambda V_{12} e^{i\omega_{12} t} & \lambda V_{13} e^{i\omega_{13} t} \\ \lambda V_{21} e^{i\omega_{21} t} & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{--- (6)}$$

⑥式比⑤式要好用：原先的 E_n 已經被藏在

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar} (E_m^0 - E_n^0) \text{ 中！}$$

* Transition rate and the Fermi-Golden rule

对大的时间内有微扰之 perturbation $U(t)$ 而言 (特别是中微波所造成之微扰)

$$V_{nn} = \int d^3p \phi_n^*(p) U(t) \phi_n(p) = 0$$

因此，我們不考慮 V_{nn} 。

這使得情況與 time-independent 微擾不同：一開始

我們就必須考慮 非對角線 $V_{nm}(t) e^{iW_{nm}t}$ 之作用。

而非對角線 (off-diagonal) 之作用，主要的是造成躍遷現象 (transition)

讓我們只考慮二個狀態之間之 transition。

$$\text{設 } U(t) = U(p) e^{\pm i\omega t}, \quad t=0 \text{ 時 } a_n(0)=1, a_m(0)=0$$

$$\text{則 } i\hbar \frac{da_n}{dt} = V_{nm} e^{i(W_{nm}+\omega)t} a_m(t) \quad \text{--- (1)}$$

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = V_{mn} e^{i(W_{mn}-\omega)t} a_n(t) \quad \text{--- (2)}$$

$$\therefore \text{To } 0(V^0), \quad \frac{da_n}{dt} = 0, \quad \frac{da_m}{dt} = 0$$

$$a_n(t) = 1, \quad a_m(t) = 0 \quad \text{沒有躍遷}$$

$$\boxed{\text{To } 0(V)}, \quad i\hbar \frac{da_m(t)}{dt} = U_{mn} e^{i(\omega_{mn} \pm \omega)t} \cdot 1$$

$$i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} = U_{nm} e^{i(\omega_{nm} \pm \omega)t} \cdot 0 = 0$$

$$\therefore a_m(t) = \frac{i}{\hbar} U_{mn} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{mn} \pm \omega)t'}$$

← 設 $t=0$ 移到 $-\infty$

若 $t \equiv T \gg 1$

$$a_m \rightarrow \frac{i}{\hbar} U_{mn} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\omega_{mn} \pm \omega)t'} = \frac{-i2\pi}{\hbar} U_{mn} f(\omega_{mn} \pm \omega)$$

↳ (9)

在(9)式中之 f 有很明顯之物理意義：能量守恆

$$0 = \omega_{mn} \pm \omega = \frac{1}{\hbar} [E_m^0 - E_n^0 \pm \hbar\omega]$$

$$\therefore \left. \begin{array}{l} E_m^0 = E_n^0 + \hbar\omega \\ \text{或 } E_n^0 - \hbar\omega \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{absorption (resonant absorption)} \\ \text{emission} \end{array}$$

這-裏使得我們只考慮 = 個能階"得到支持：

\therefore 可以選 ω 使得只有 n 及 m 中有 emission 或 absorption

適當的

注意：若 $\omega = \pm \omega_{mn}$ 是滿足的，則 (9) 式中

$$2\pi \delta(\omega_{mn} \pm \omega) = \int_0^T dt' e^{i(\omega_{mn} \pm \omega)t'} = T \quad (10)$$

即我們又可以以 T ($\sim V(t)$ 的作用時間) 來表示, $2\pi \delta(\omega_{mn} \pm \omega)$

當然, 只有在 T 很大時, (9) 式才會得到完美的 δ 函數

使能量守恒精確的滿足. 若 T 不是很大, 則 ω 會

ω_{mn} 並不會正好滿足 $\omega_{mn} \pm \omega = 0$, 此時, 會有一

個不準確度 $\Delta\omega$, 且 $\hbar \Delta\omega \cdot T \geq \hbar$, 這是

energy-time uncertainty relation 之一例! $\int_0^T e^{i\omega t} dt \approx 2\pi \delta(\omega)$
($\Delta E \Delta t \gg \hbar$, $\int_0^T e^{i\omega t} dt \approx 2\pi \delta(\omega)$)
(\therefore 擾盪次數是夠多)

由 (9) 及 (10) 式可知在 $t=T$ 時, 找到系統在 m 狀

$$\text{態之機率} = |a_m(T)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |U_{mn}|^2 \cdot \underbrace{2\pi \delta(\omega_{mn} \pm \omega)}_T$$

因此, transition rate $\equiv R$

$$= \frac{d|a_m(T)|^2}{dT} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |U_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn} \pm \omega)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |U_{mn}|^2 f(E_m^0 - E_n^0 \pm \hbar\omega) \quad (11)$$

此即為所謂的 Fermi's golden rule. \rightarrow 見反函

以上是簡化後之推導，比較嚴謹之推導請見
課本推導 (21-21) 式。 (15-15 式 in 3rd edition)

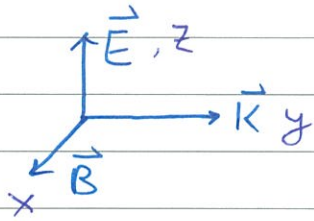
* dipole transition 的 selection rules

原子或分子最重要與時間有關之微擾來源
為電磁波。

電磁波之來源有二種

- 外加 (external)
(誘發輻射及吸收)
- 真空中的擾動
(造成自發輻射)

Spontaneous emission



而電磁波有電場及磁場 (見左圖)，
其中與原子/分子之作用主要是電場，所以

↑
(見之後節討論)

以下的討論以電場為主。

二種描述電磁波電場的方式

完整之電場描述為 $\vec{E} = E_0 \hat{z} \cos(ky - \omega t)$
電磁波中之

$$\left[\frac{E_0}{2} e^{i(ky - \omega t)} + \frac{E_0}{2} e^{-i(ky - \omega t)} \right] \hat{z}$$

其中 $e^{i(ky - \omega t)} \Rightarrow$ emission
 $e^{-i(ky - \omega t)} \Rightarrow$ absorption

一般來說 \vec{E} 及 \vec{B} 可以用 ϕ 及 \vec{A} 描述:

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt}$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

忽略 \vec{B} 或 $\phi = 0$ 為 1-階修正

$$\rightarrow (0 \cdot \vec{E} = 0, \nabla \cdot \vec{E} \approx 0)$$

所以要描述外加電場, 有二個選擇 (二個方式得到的結果一樣)

(i) 以 \vec{A} 描述 $\vec{E} = \frac{1}{c} \frac{d\vec{A}}{dt}$

此時 \vec{A} 進入 $\nabla^2 \psi = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi$ Schrödinger 方程式之形式為:

$$\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + V(\vec{r}) \right] \psi \quad \text{--- (12)}$$

原子或分子中描述電子之
自治位能。

正如以前我們忽略 $(\frac{e}{c} \vec{A})^2$ 之理由, 這裏由於電子仍是縛在原子或分子內, 所以可以忽略 $(\frac{e}{c} \vec{A})^2$ 項

$$\text{因此, (12) 式} \Rightarrow \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})}_{H_0} + \underbrace{\frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \cdot \hat{p}}_{\text{time-dependent perturbation}} \right] \psi \quad \text{--- (13)}$$

(13) 式為課本處理中波之形式

(ii) 我們選擇用另一個比較簡單的形式

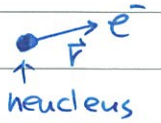
以 ϕ 描述, 此時 $\vec{E} = -\nabla\phi(\vec{r}, t)$

$$\therefore \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + e\phi(\vec{r}, t) \right] \psi \quad \text{--- (14)}$$

一般來說，若 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ 在原子或分子之半徑內變化不大，

$$\text{則 } \phi(\vec{r}, t) = -\vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{r} \quad (15)$$

注意：這裏的 \vec{r} 為以原子核為原點，到電子之位置向量



$$\text{check: } \nabla\phi = \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}, \frac{\partial\phi}{\partial y}, \frac{\partial\phi}{\partial z} \right), \quad \phi = -E_x x - E_y y - E_z z$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial x} \approx -\frac{\partial}{\partial x}(E_x x) = -E_x, \quad \frac{\partial\phi}{\partial y} \approx -E_y, \quad \frac{\partial\phi}{\partial z} \approx -E_z$$

$$\therefore \vec{E} = -\nabla\phi$$

對於平面波電場，則 $\phi = -\frac{1}{2} \vec{E}_0 \cdot \vec{r} e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$

$$\text{因此, } V(\vec{r}, t) = q\phi(\vec{r}, t) = -\frac{q}{2} \vec{E}_0 \cdot \vec{r} e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (16)$$

dipole transition

我們將會用 μ 來描述。

設 polarization 方向 (極化方向) 為 \hat{z} (之前，我們設在 \hat{z} 軸，現在做一般方向的假設)

$$\text{則需要計算 } V_{mn} = \frac{-qE_0}{2} \int d^3r \phi_m^*(\vec{r}) \hat{z} \cdot \vec{r} e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_n(\vec{r})$$

由於， ϕ_n 或 ϕ_m 只有在 $r \lesssim a_0$ 有值。 $\therefore r \sim a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$

$$\text{而 } \hbar\omega \sim \hbar\omega_{mn} \sim \frac{1}{2} m_e c^2 (\alpha)^2$$

$$\therefore k = \frac{\omega}{c} \sim \frac{1}{2} m_e c (\alpha)^2 \quad \therefore \underline{kr \sim \frac{1}{2} \alpha}, \quad \alpha = \frac{1}{137}$$

$$kr \ll 1 \quad (17)$$

因此，我們可以近似 $e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$ — (18)

則
$$U_{mn} = -\frac{E_0}{2} \hat{\epsilon} \cdot \int d^3r \underbrace{\phi_m^*(\vec{r}) \otimes \vec{r} \phi_n(\vec{r})}_{\text{electric dipole matrix element}}$$

electric dipole matrix element
 $\equiv \vec{d}_{mn}$

$$= -\frac{E_0}{2} \hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}$$

因為 U_{mn} 與 electric dipole 有關，所以 (18) 又

稱為 electric dipole approximation.

所造成之躍遷 \Rightarrow dipole transition

transition rate $\propto \omega^3 \cdot |\hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}|^2$

(此與古典的圖像一致)

(dipole 決定 radiation)

see page 21-P-1

Selection rules

由 Fermi's golden rule 可知，^{要使}一個躍遷之發生

中需有 (i) 能量守恆 $\hbar\omega = \pm \hbar\omega_{mn}$

(ii) $U_{mn} \neq 0$

能量守恆總是可以達到的

若是 emission, 能量守恆只是決定射出

中光子之頻率

若是吸收, 則只要將入射光之頻率調

所以一個躍遷會發生否, 取決於 U_{mn} ! 整即可!

而所謂的 selection rule 則是招讓

U_{mn} (d_{mn}) 不為 0 的條件.

Transition Rate 与 ω 之關係:

(i)

$$\therefore \text{電磁波能量} = \frac{1}{4\pi} \int (E^2 + B^2)$$

$$\sim E^2 \sim (\hbar\omega) \times \text{數目}$$

光子能量

$$\therefore E_0^2 \sim \omega$$

$$|E_0 \hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}|^2 \rightarrow \omega |\hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}|^2$$

(ii) integrating over \vec{k} $k = c\omega$

$$\int d^3\vec{k} = \int k^2 dk \int d\Omega_k$$

$$= \omega^2 \int d\omega \int d\Omega_k$$

$$\text{因此 } \frac{\text{transition rate}}{\text{立體角}} \propto \omega^3 |\hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}|^2$$

注意: transition rate = rate of emitting photon

$$\therefore \text{photon energy} = \hbar\omega$$

$$\therefore \text{rate of } \underbrace{\text{energy emission}}_{\text{EM. wave}} \propto \omega^4 \quad (\text{power of emission})$$

与古典 dipole radiation 結果一致!

注意：不被 selection rule 允許的稱為 forbidden

要注意的是一般的 forbidden 都不是絕對的，

這是因為它們是建立在二個近似下：
 ① $e^{\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ 的結論 (dipole 近似)
 ② first order in V (單光子)

一旦考慮高次項，這些 forbidden 的躍遷還是可以被允許的，只是躍遷率較低！

$$(1) \Delta m_s = 0, \Delta S = 0$$

注意： Δm_s 適用時執為躍遷前後， m_i, m_f 是 ^{中需} good quantum numbers

$$\Delta m_s = m_f - m_i = 0 \quad \text{即 } \uparrow \rightarrow \uparrow, \downarrow \rightarrow \downarrow, \dots$$

$$m_s = 3/2 \rightarrow m_s = 3/2 \dots \text{等}$$

這是因為在 electric dipole transition 中， $\hat{V}(t)$ 並不牽涉自旋之故！因此，躍遷前後，自旋之狀態不會改變

$$\text{故 } \Delta m_s = 0, \Delta S = 0$$

例：在 strong-field Zeeman effect 時，

$$E_n = -\frac{B_0}{n^2} eV + \mu_B B_0 m_l (m_s + 2m_l)$$

$$\therefore m_s \text{ 是 good quantum \#}, \therefore \Delta m_s = 0$$

the selection rule 並不是絕對的，因為 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ 總是存在的

其中 $\vec{B} = \vec{B}(\mathbf{r}, t)$ 為電磁波中之磁場

$$\left. \begin{aligned} \vec{B} = \frac{\vec{B}_0}{2} e^{\pm i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} & \quad \therefore \underbrace{\nabla \times \vec{B}} + \underbrace{\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}} = 0 \\ i\mathbf{k} \times \vec{B}_0 + \frac{i\omega}{c} \vec{B}_0 = 0 & \end{aligned} \right\} \frac{B_0}{E_0} = \frac{kc}{\omega} = 1$$

$$|A| a_0, \frac{-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}}{-\frac{q}{2} E_0 \hat{\epsilon} \cdot \vec{r}} \sim \frac{\frac{|\epsilon| \hbar}{m e c} B_0}{|E| E_0 a_0} = \frac{\hbar}{m e c} \frac{1}{a_0} = Z \alpha$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{m e c Z \alpha}$$

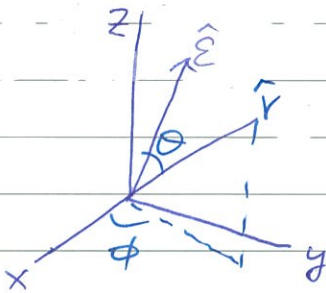
故 $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ 比電場之效果少 $O(Z\alpha)$
(磁場)

(ii) $\Delta m_l = 0, \pm 1$ (如 strong-field Zeeman effect)

這是由直接計算 $\hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn}$ 而得: $\Phi_m = R_{n\ell\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$

$$\Phi_n = R_{n\ell\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

取座標如左



$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} = \epsilon_x \sin\theta \cos\phi + \epsilon_y \sin\theta \sin\phi + \epsilon_z \cos\theta$$

$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{d}_{mn} = \int d^3\vec{r} \Phi_m^*(\vec{r}) \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} \Phi_n(\vec{r})$$

$$= \int_0^\infty r^2 dr R_{n\ell\ell}^*(r) r R_{n\ell\ell}(r)$$

$$\times \int \underbrace{\sin\theta d\theta d\phi}_{d\Omega} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad \leftarrow (19)$$

$$\therefore \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\theta, \phi) = \cos\theta, \quad \sqrt{\frac{8\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sin\theta e^{\pm i\phi}$$

$\therefore \hat{\epsilon} \cdot \vec{r}$ 可視為 $Y_{1,m}$ 之組合

$$\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0} \epsilon_z + \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \epsilon_x \frac{Y_{1,-1} - Y_{1,1}}{2} + \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \epsilon_y \frac{Y_{1,-1} + Y_{1,1}}{-2i}$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[\epsilon_z Y_{1,0} + \frac{-\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1} + \frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,1} \right]$$

$$\leftarrow (20)$$

這個折解有很大的意義：

$\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$ 來自於電磁波，(20) 中之 $Y_{l,m}$ 代入 (19) 式

$$\Rightarrow \int d\Omega Y_{l,m_f}^*(\Omega) Y_{l,m}(\Omega) Y_{l,m_i}(\Omega) \quad \text{--- (21)}$$

$$e^{i(m+m_i-m_f)\phi} \neq 0 \text{ 只有 } m+m_i-m_f=0$$

$\therefore m = m_f - m_i$! 即 $\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$ 中之 orbital 部份 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 補足躍遷前後之 L_z 之差

即然 $\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$ 耦合 放出之 photon, 換句話說, $m = m_f - m_i$

只是在陳述 L_z 之守恆! Δm 由 photon 帶走!

$$\therefore m = \pm 1, 0 \quad \therefore \Delta m = 0, \pm 1$$

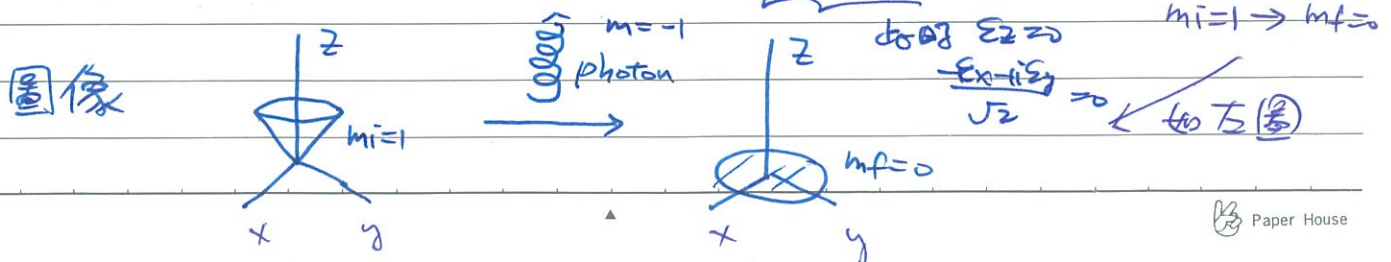
(注意: $\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}$ 只還涉到 $Y_{l=1,m}$ 為 photon 自旋 = 1 之表現)

例 $l_f = 0, \therefore m_f = 0$ (final state 為 s 軌道)

$$\therefore m = -m_i$$

\therefore 若 $m_i = 1, m = -1$, (20) 式中只有 $\frac{\epsilon_x + i\epsilon_y}{\sqrt{2}} Y_{1,-1}$ 貢獻。

換句話說, 若電磁波之 $\hat{\epsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i, 0)$ 恰足以讓原子由

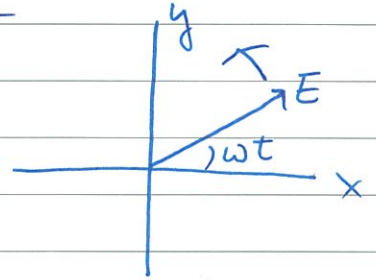


而古典 $m_l = 1$ 之圖像為粒子繞 z 軸 \curvearrowright 之 $L_z = \hbar \cdot 1$

且 $\hat{z} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i, 0)$ 之電磁波之電場

$$\vec{E} = \text{Re} [E_0 e^{i\omega t} \hat{x} + E_0 (-i) e^{i\omega t} \hat{y}]$$

$$= E_0 \cos \omega t \hat{x} + E_0 \sin \omega t \hat{y}$$



為 left-circularly polarized

正說明了原先之 L_z 由光子帶走了! (此為 $\Delta m = -1$ 之情形)

同理可以說明 $\Delta m = 1$ (photon = $-\Delta m =$ right-circularly polarized \curvearrowleft)

$\Delta m = 0$. (linearly polarized)

注意: 若光子之進行方向 $\vec{k} \parallel \hat{z}$, 則 $E_z = 0 \Rightarrow \Delta m$ 只能 = ± 1 !

(iii) $\Delta l = \pm 1$

由 (1), (2), (3) 可知

$$V_{lm} \propto \int d\Omega Y_{l_f, m_f}^* (\Omega) Y_{l_i, m_i}(\Omega) Y_{0,0}(\Omega)$$

相當於 角動量

而依據角動量相加

$$(l_i, m_i) \oplus (0, 0) = (l_f, m_f)$$

$$l_i - 1 \leq l_f \leq l_i + 1 \quad \therefore \quad l_f - l_i = \Delta l = 0, \pm 1$$

加上 parity 之要求: $\hat{r} \rightarrow -\hat{r} \quad Y_l \rightarrow (-1)^l Y_l$

$$\therefore (-1)^{l_f + 1 + l_i} = \text{even}$$

$$\therefore l_f - l_i \neq 0$$

因此, $\Delta l = \pm 1$ 才被允許!

同理, 對於 vibrational modes $\Rightarrow \Delta n = \pm 1$

(iv) 當 m_l 及 m_s 不再是 good quantum number 時,

被選, 故為不同 m_l 及 m_s 之組合, 此時 $m_j = m_l + m_s$ 才是 good quantum number

如: $2p_{3/2}$, $l=1$, $s=1/2$, $j=3/2$

$$\text{若 } m_j = 1/2 \text{ 則 } \psi = \sqrt{\frac{2}{3}} Y_{1,0} \chi_+ + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_{1,1} \chi_-$$

$\begin{array}{ccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & m_{l=0}, m_s=1/2 & & m_l=1, m_s=1/2 \end{array}$

此為 Clebsch-Gordan coefficients
可由較深的理論求出

因此, 一般的 $\psi = \sum_{m_l+m_s=m_j} A(m_l, m_s) Y_{l, m_l} \chi_{m_s}$

$$\text{此時 } d_{mn} \equiv d_{fi} = \sum_f \chi_f^\dagger \chi_i \int d\Omega Y_{l, m_f}^*(\Omega) \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} Y_{l, m_i}(\Omega)$$

$\chi_f = \chi_i$
 $\Delta m_s = 0$

$\Delta m_l = 0, \pm 1$

$\therefore m_j = m_l + m_s \quad \therefore \Delta m_j = 0, \pm 1$

(v) $\Delta j = 0, \pm 1$ 但 $j=0 \rightarrow j=0$ 是 forbidden.

這是因為 photon 之 spin = 1

由角動量守恆 $\therefore j_f = j_i \pm 1$, $\Delta j = 0$ is allowed (see over)

$j_i = 0 \rightarrow j_f = 0$ 不被允許 則是因為 $0 + 1$ 不可能 = 0 之故

\Rightarrow 這個 forbidden 原則是絕對對
近似無關!
dipole

j_i photon

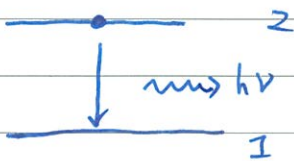
j_f Paper House

* 光子與原子之各種交互作用

自發輻射 (Spontaneous emission) 及誘發輻射 (Stimulated emission)

(1) 一個已被激發到激發態⁽²⁾之原子, 在沒有外場時, 仍會自動放出光子, 躍遷到

基態或其他能量較低之狀態⁽¹⁾ ⇒ 自發輻射



其發生的原因是: 所謂沒有外場

加電磁場只是指 $\langle \vec{E} \rangle = 0$

$\langle \vec{B} \rangle = 0$

$h\nu = E_2 - E_1$

但 $\langle E^2 \rangle, \langle B^2 \rangle \neq 0$

躍遷是由這些 $\langle E^2 \rangle, \langle B^2 \rangle \neq 0$ 的部分造成。

仔細的理論 ⇒ quantum electrodynamics (QED)

在此不討論。一個著名的例子為 Lamb shift

(見 21-15-1)

設 A_{21} 為單-原子自發輻射之躍遷率 (transitions per unit time)

N_2 " 在激發態之原子的個數

則每秒中之總自發輻射躍遷率

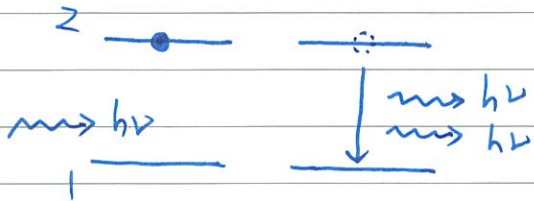
$= N_2 A_{21} \dots \textcircled{22}$

(ii) 由於光子是玻色子，因此，它們有羣聚之傾向

因此，若已有外加場，則原子會更容易 emission

→ 此為所謂 stimulated emission

(誘發輻射)



設此時每個原子之誘發
躍遷率 $\propto B_{21}$

則總誘發率 $\propto B_{21}, N_2$ 及光子之 energy

density $u(\nu, T)$ 成 \propto 都

$$= N_2 B_{21} u(\nu, T) \quad \text{--- (23)}$$

energy / volume · per frequency

\propto 光子 的 數目

誘發

(iii) 吸收 若有外加電磁場且 $h\nu = E_2 - E_1$ 會造成吸收
(induced absorption)



$$\text{其吸收率} = N_1 B_{12} u(\nu, T) \quad \text{--- (24)}$$

(也 \propto 光子 的 數目)

(22), (23) 及 (24) 中 之 A_{21}, B_{21} 及 B_{12} 為 所謂 的

Einstein A & B coefficients, 此類分析 (及以 T 之

分析) 為 Einstein 首創, 能在不知 A_{21}, B_{21} 及 B_{12} 各 別

值之情況下, 得到十分 有用 的 結論

* 平衡時之 ABB

在平衡時, 由 (22), (23) 及 (24) 式可得

$$N_1 B_{12} u(\nu, T) = N_2 [u(\nu, T) B_{21} + A_{21}]$$

(即 吸收 = 放出)

$$\text{因此, } u(\nu, T) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{N_1}{N_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1} \quad \text{--- (25)}$$

$$\text{又熱平衡時, } \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-E_1/k_B T}}{g_2 e^{-E_2/k_B T}} = \frac{g_1}{g_2} e^{-(E_1 - E_2)/k_B T}$$

$g_n = \text{degeneracy}$ (如狀態 n 之角動量 = J_n , 則 $g_n = 2J_n + 1$)

$$\therefore \frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{h\nu/k_B T} \quad \text{--- (26)}$$

($E_2 - E_1 = h\nu$)

Einstein 比較 (25) 式, (26) 式及 Planck 公式

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

得到 $g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$ (每個分子之總誘發吸收率 = 總誘發輻射率)

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

$$\text{且 (25) 式} \Rightarrow \frac{A_{21}}{B_{21} u(\nu, T)} = e^{h\nu/k_B T} - 1 \quad \text{--- (27)}$$

(每分子總自發輻射率與總誘發輻射率之比)

例: $T = 300\text{K}$, $k_B T \approx 0.026\text{eV}$ (26meV)

可見光區: $h\nu \sim 2\text{eV}$, $h\nu/k_B T \approx 77$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}u(\nu, T)} = e^{\eta} - 1 \approx 10^{33} \gg 1$$

\therefore 可見光在 $T = 300\text{K}$ 以下 Spontaneous emission 為主

微波: $h\nu \sim 10^{-4}\text{eV}$, $h\nu/k_B T \approx 0.0038$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}u(\nu, T)} = e^{0.0038} - 1 \approx 0.0038 \ll 1$$

\therefore Stimulated emission 為主

* Population inversion 與 Laser (light amplification through Stimulated emission)

誘發輻射機制之存在提供了一個產生強度高且同調光源之重要機制!

以原子為發光介質
光源會由躍遷得到光子, 只是若原子, 分子

各放各的光, 則出來的光, 不同調, 且只能靠原子

的數目及密度來控制光的強度.

$\rightarrow h\nu$
 $\leftarrow h\nu$

Laser 的想法就是藉 Stimulated emission 之機制

來調節原子(分子)放光之節奏, 使得大家能一起放光

首先, 要在發光的介質中造成 $N_2 \gg N_1$

⇒ population inversion (熱平衡時 $N_2 < N_1$)

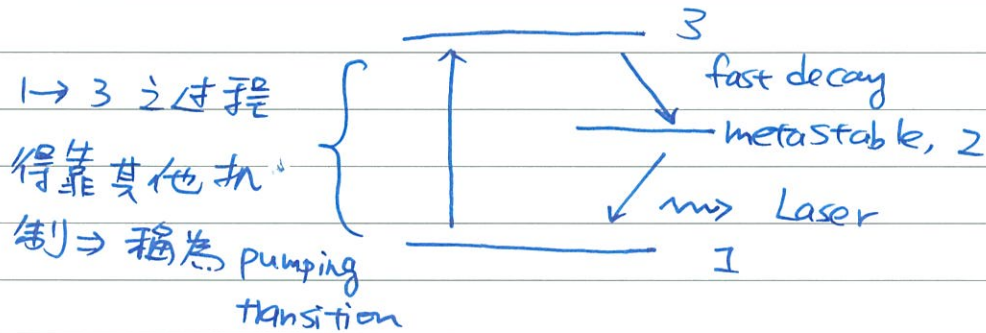
再由經由 Spontaneous emission 所發出之光子帶領

誘發大家發出!
同

為了讓原子能在 E_2 上停留 (等待 Spontaneous 發出之光子)

夠久, 所以要求 E_2 之 lifetime 夠長 ⇒ metastable state

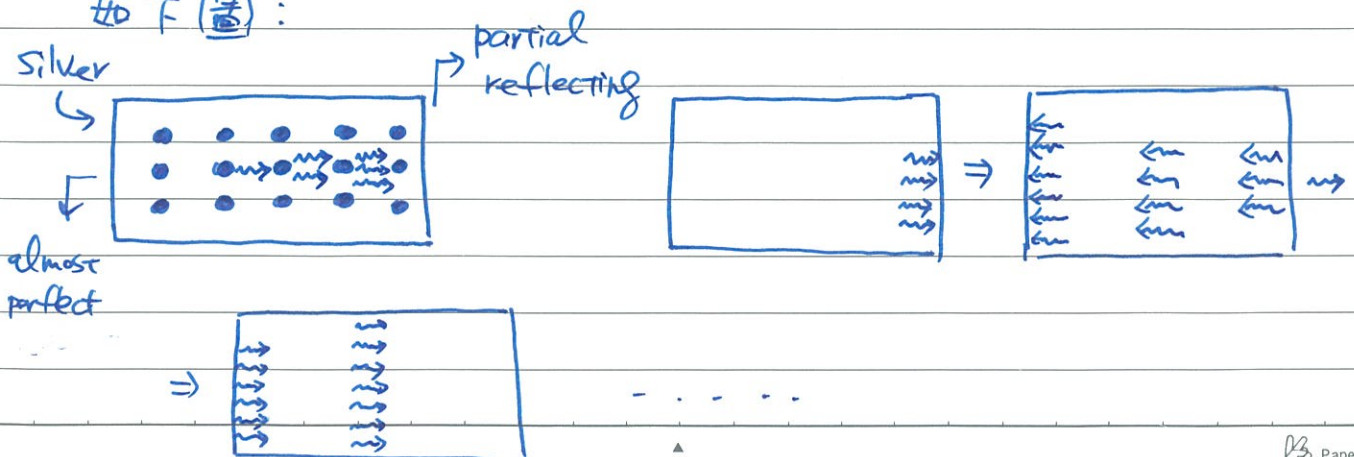
因此, 在能譜結構上, 我們要求:



由於光的速度快, 一般將介質放入一個共振腔 (cavity)

讓光子反覆在其中進行, 誘發更多光子, 最後射出。

如下圖:



metastable state:

而在一般的 state 會經由自發輻射 decay, 其

$$\text{life time} \sim 10^{-8} \text{ sec} \quad \left(\sim \frac{1}{\text{transition probability}} \right)$$

(HW.7)

但某些 state, 若要回到基態是屬於 "forbidden"

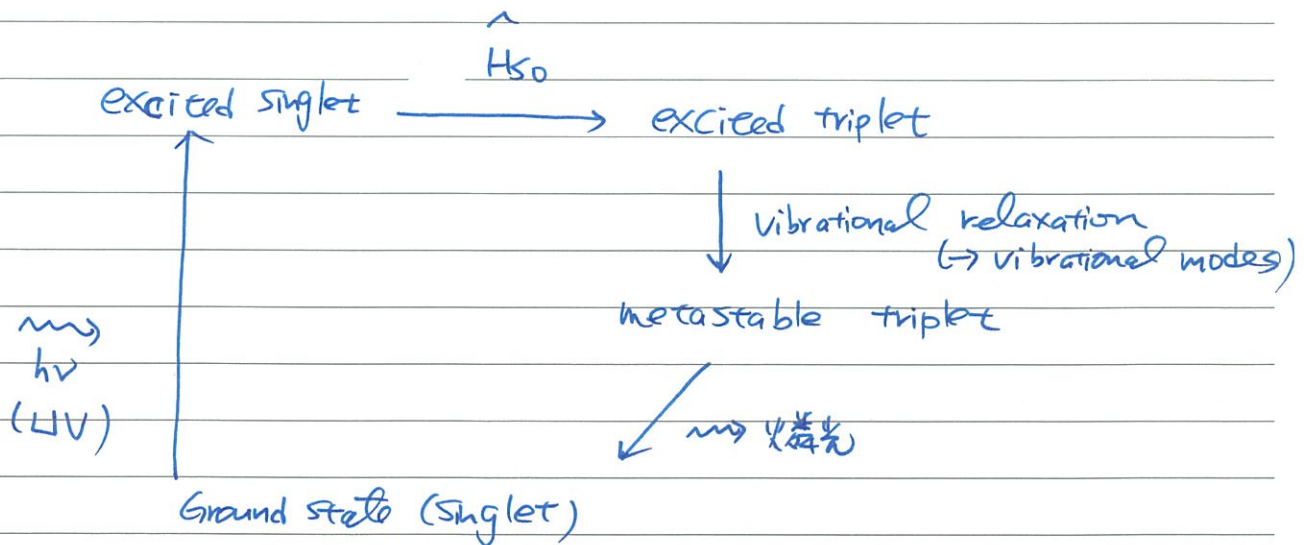
⇒ 即機率很小, 其 life time $\sim \frac{1}{\text{probability}} \sim \text{large}$

(甚至可致 sec 等級) ⇒ metastable

延遲 放射光之行為, 一般稱為 phosphorescence
(燐光)

(与之相對的為螢光, 在 UV (紫外光) 照射之下, 會放射光, 但 UV 一拿開, 即消失!) → 可見光上, 能量 4eV - 幾百 eV.

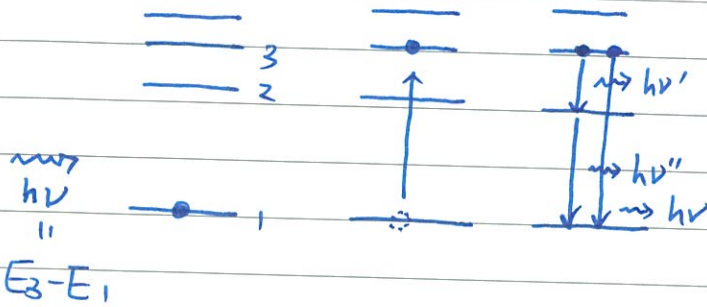
通常造成 metastable state 是因為 excited state 為 triplet 而基態為 singlet:



光與原子交互作用的機制

以下我們以圖來說明各種重要機制：

(a) Fluorescence (螢光)



光子被吸收，之後再放出不同的光子 (two steps)
放出的光(頻率) 與入射光不相干

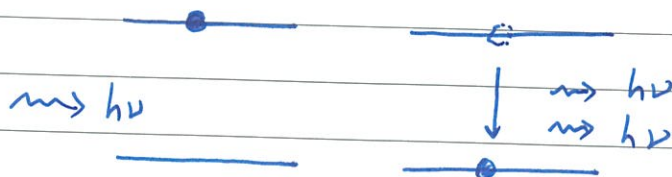
(b) Resonant absorption (one-step)



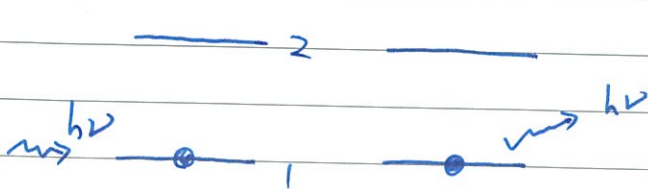
$$E_2 - E_1 = h\nu_0$$

正好彈簧在外加推動時產生共振一樣，當 $\nu = \nu_0 \Rightarrow$ 產生共振吸收，在此同時由於電子也以 ν_0 振盪， \therefore 也放出 $h\nu$ 之光！

(c) Stimulated emission



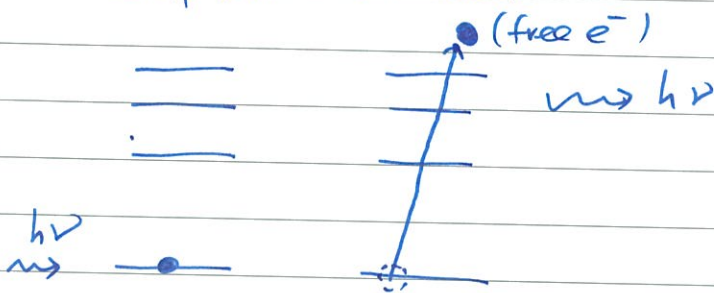
(d) Rayleigh scattering



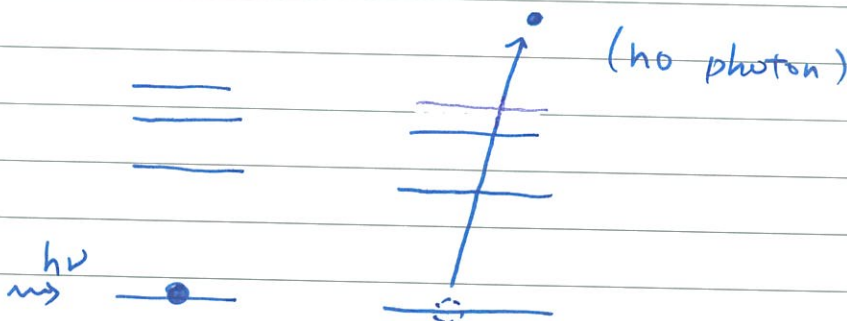
$$h\nu = E_2 - E_1$$

此过程即为一般光子的
弹性散射

(e) Compton effect

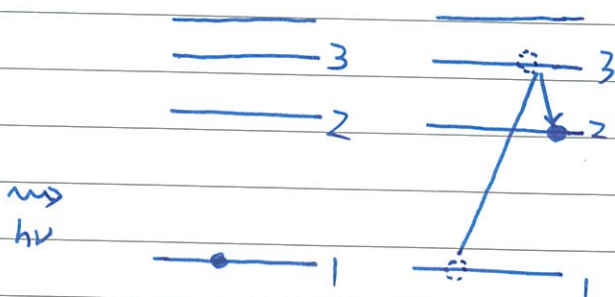


(f) Photoelectric effect

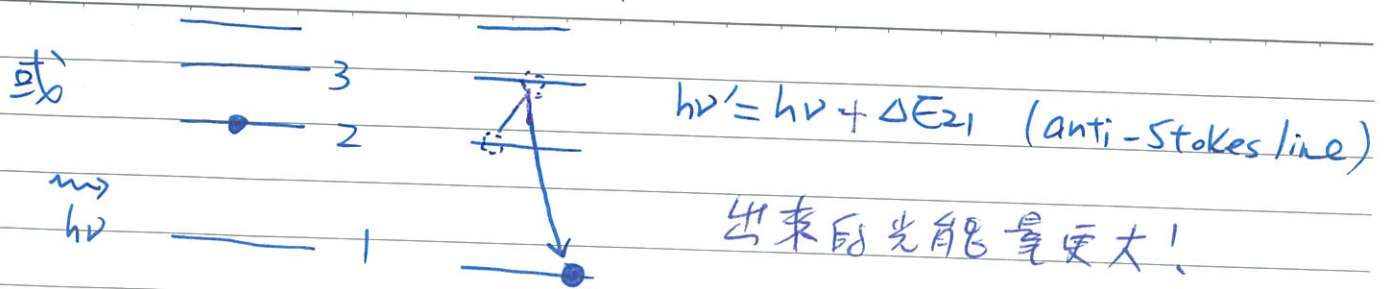


(g) Raman scattering

(one-step, 2nd order in V)



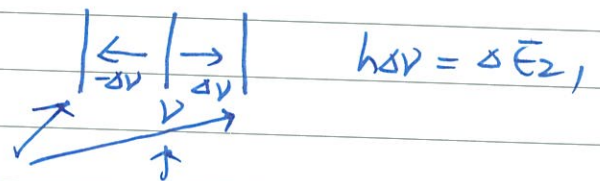
$$h\nu' = h\nu - \Delta E_{21} \quad (\text{Stokes line})$$



注意: (i) Raman Scattering 中 入射光之 ν

不需要任何能階差 ν_{nm} !

(ii) 此為非彈性散身:



Raman Scattering (Raman Shift)

Rayleigh Scattering

$\Delta\nu$ 才對應原子中之能階 (原先之發現為 rotational Spectrum, vibrational 等之非電子能階, 之後發現電子能階也能造成 Raman shift \rightarrow electronic Raman effect)

(iii) 簡而言之, Raman effect 為光子將原子由狀態

α 態經由 β 帶到 γ 狀態. Raman shift 為:

(1) (3) (2)
(2) (3) (1)

$E_\alpha - E_\gamma = h\Delta\nu$, α 與 γ 之 selection rule 可以與一般 β 之 selection rule 不同。

例: $\alpha, \beta, \gamma = \text{rotational spectrum}$, $l_\alpha - l_\beta = \pm 1$, $l_\beta - l_\gamma = \pm 1$
 $\therefore \Delta l = l_\alpha - l_\gamma = 0, \pm 2$, $0 \Rightarrow \text{Rayleigh Scattering}$
 $\text{而 } \pm 2 \Rightarrow \text{Raman Scattering}$

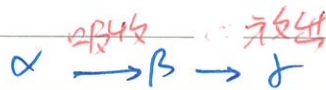
由於雙原子分子中如 N_2 , O_2 不具 dipole moment, 所以並不會有 dipole transition 所造成之 rotational 光譜

這時, 就可以利用 Raman 光譜來看其轉動能譜!

N_2 分子的轉動慣量之第一次估計就是 Rasetti 以 t_0 法估計 I 。

註: 由 perturbation 看 Raman Scattering

Raman scattering 可視為 = 個頻率 ω, ω' 光微擾的結果:



$$i\hbar \frac{dQ_\beta(t)}{dt} = V_{\beta\gamma} e^{i(\omega_{\beta\gamma} + \omega')t} Q_\beta(t) - \text{②f}$$

$$i\hbar \frac{dQ_\beta(t)}{dt} = V_{\beta\alpha} e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} Q_\alpha(t) - \text{②g}$$

I (如同以前之處)

$$\therefore Q_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t'} dt' V_{\beta\alpha}$$

$$= \frac{V_{\beta\alpha}}{i(\omega - \omega_{\beta\alpha})} [e^{i(\omega_{\beta\alpha} - \omega)t} - 1] \text{ 代入 ②f}$$

$$\therefore Q_\beta(t) \sim V_{\beta\gamma} V_{\beta\alpha} \int e^{i(\omega_{\beta\gamma} + \omega' + \omega_{\beta\alpha} - \omega)t'} dt'$$

selection rule

$$\delta(\omega_{\beta\alpha} + \omega')$$

$\omega' = \omega - \omega_{\beta\alpha}$
(或 $\omega' = \omega + \omega_{\beta\alpha}$)

只要在 $V_{\beta\gamma}$ 及 $V_{\beta\alpha}$ 上!
 $\Delta l = \pm 1$ $\Delta l = \pm 1$
 $l - l' = 0, \pm 2$!