

- 2.5 Odhadněte střední intenzitu elektrického pole a magnetické indukce slunečního záření na zemském povrchu a porovnejte je s intenzitou zemského elektrického pole, které je 100 Vm^{-1} ($I = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Wm}^{-2}$)
- 2.6 Jas slunce představuje $15 \cdot 10^5 \text{ Imm}^{-2}\text{srad}^{-1}$. Porovnejte tento jas s jasnem *He-Ne* laseru ($\lambda = 633 \text{ nm}$), který má výkon 1 mW, průměrem svazku 1 mm, frekvenčním intervalem o šířce 0,2 nm, divergenci 3 mrad.
- 2.7 Ve Fabry-Perotově interferometru je vzdálenost mezi deskami 4,5 cm. Vypočítejte oblast frekvenční disperzi přístroje. Šířka čáry *He-Ne* laseru 632,8 nm je přibližně 0,01 nm. Může Fabry-Perotův interferometr naměřit tuto čáru?
- 2.8 Ve Fabry-Perotově interferometru jsou zrcadla umístěna ve vzdálenosti 20 mm. Jaká vlnová délka, blízká 515,6 nm, bude tímto interferometrem procházet bez změny amplitudy.
- 2.9 Svazek laserového záření je polarizován ve vertikální rovině. Polarizátor P_1 , jehož optická osa je horizontální, je umístěn do svazku. Která část světla bude propuštěna, jestliže je P_1 ideálním polarizátorem? Nyní umístíme do svazku mezi P_1 a laser polarizátor P_2 . Jeho osa svírá s vertikální osou úhel 45° . Jaká část záření je propouštěna v tomto případě? Načrtněte graf závislosti transmittance na úhlu mezi optickou osou polarizátoru P_2 a vertikální osou (0°) nebo horizontální osou (90°).
- 2.10 Fabry-Perotův rezonátor je tvořen zrcadly ve volném prostoru vzdálenými od sebe 1 mm. Kolik má rezonančních frekvencí v optickém pásmu kmotočtů a které to jsou?
- 2.11 Dokažte, že, jestliže má Fabry-Perotův etalon ztráty intenzity záření za jeden průchod rovnající se $(1 - A)$, rovná se jeho maximální transmittance $(1 - R)^2 A / (1 - RA)^2$. R je reflektance zrcadel etalonu.

Kapitola 3

Látka jako soubor kvantových soustav

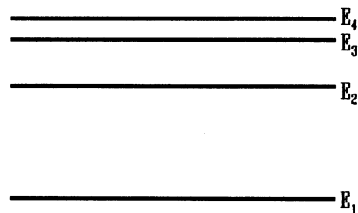
3.1 Kvantová soustava

Podle současných představ o hmotě se látkové prostředí skládá z molekul, atomů, popř. iontů. Molekuly, atomy a ionty jsou soustavy složené z navzájem vázaných elementárních částic — protonů, neutronů a elektronů.

Stacionární stavy vázaných soustav mají přesně definované energie (ve směs nižší než odpovídá celkové energii stejného souboru navzájem nevázaných elementárních částic). Pro soustavy vázaných částic existuje více vnitřních stacionárních stavů, jimž přísluší různé hodnoty energie. Tyto hodnoty energie nabývají diskrétních hodnot a nazýváme je *energetickými hladinami*. Protože energie stacionárních stavů soustav nemůže nabývat jakýchkoliv hodnot (je kvantována), používáme pro atom, iont nebo molekulu atd. společné označení *kvantová soustava*.

V teoretických úvahách můžeme o kvantové soustavě (např. o atomu vodíku) uvažovat jako o izolované soustavě, tj. vyloučit veškeré působení okolního prostředí. Pro každou izolovanou kvantovou soustavu je možné nalézt množinu stacionárních stavů, jimž odpovídá množina diskrétní spektrum energetických hladin (viz obr. 3.1).

Stav, kterému odpovídá nejmenší hodnota energie E_0 , bývá označován



Obr. 3.1: Energetické hladiny kvantové soustavy

jako *základní stav*. Ostatní stavy (s vyššími hodnotami energie) nazýváme *vzbuzenými* nebo *excitovanými* stavy. Rozdíl mezi energií základního stavu a vzbuzeného (excitovaného) stavu $\Delta E_i = E_i - E_0$ označujeme jako *excitační energii*. Nejvyšší energetická hladina kvantové soustavy odpovídá rozpadu kvantové soustavy, tj. rozdělení atomu na iont a elektron (ionizaci), popř. disociaci molekuly apod. Excitační energie této hladiny je rovna ionizační nebo disociační energii.

3.2 Soubor kvantových soustav, populace hladin

Uvažujeme-li o souboru N stejných kvantových soustav (např. o souboru stejných atomů), nemusí být obecně všechny prvky souboru ve stejném kvantovém stavu (tj. nemusí mít stejnou vnitřní energii, neboli nemusí se nacházet na stejné energetické hladině).

Např. každý plyn (vodík, dusík, kyslík, argon) za normálních podmínek lze považovat za soubor molekul nebo atomů s objemovou hustotou počtu $N_L = 2.687 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ (Loschmidtovo číslo). Stav souboru stejných kvantových soustav se charakterizuje množinou čísel N_i (kterých je tolik jako energetických hladin E_i uvažované kvantové soustavy). Pro každé i je číslo N_i rovno objemové hustotě počtu částic, nacházejících se ve stavu s energií E_i . Počet částic N_i je obecně číslo náhodné, fluktuuje. Statistická střední

hodnota \bar{N}_i , kterou budeme dále označovat N_i , je důležitou makroskopickou charakteristikou souboru a nazývá se *populace energetické hladiny* (resp. obsazení energetické hladiny).

Z uvedené definice je zřejmé, že součet populací všech energetických hladin je roven objemové hustotě počtu kvantových soustav:

$$N = \sum_i N_i. \quad (3.1)$$

3.2.1 Populace hladin při termodynamické rovnováze

Termodynamická rovnováha je stav makroskopické soustavy, ve které neprobíhají žádné makroskopické změny. Je to nejobecnější stav rovnováhy, zahrnuje v sobě rovnováhu mechanických sil, tepelnou, chemickou atd. Všechny veličiny, jimiž je makroskopický stav popsán, mají časově neproměnné hodnoty. Soustava jako celek, ani žádná její makroskopická část nemění své makroskopické vlastnosti.

Základní charakteristikou termodynamické rovnováhy je *termodynamická teplota* T , která odráží tepelný obsah soustavy. Charakterizuje např. střední kinetickou energii E_k kvantových soustav (atomů, iontů):

$$E_k = \frac{3}{2} kT, \quad (3.2)$$

kde $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ je *Boltzmannova konstanta*.

Populace energetických hladin v souboru kvantových soustav, která je jednou z makroskopických veličin, je úměrná pravděpodobnostnímu rozdělení počtu částic podle energie a je dána tzv. *Boltzmannovým rozdělením*. Boltzmannovo rozdělení je možné odvodit na základě elementárních představ o termodynamické rovnováze.

Uvažujeme o makroskopickém souboru (podsouboru) složeném z N identických obecně kvantových soustav, nacházejících se v jednotce objemu. Předpokládáme, že každá molekula se může nacházet v jednom z m možných stavů. Označíme-li N_1 populaci energetické hladiny E_1 , N_2 populaci E_2 atd.,

potom pravděpodobnost $p(i)$, že jistou molekulu nalezneme ve stavu s energií E_i je dána poměrem N_i/N . Z mikroskopického pohledu je možné stejné rozdělení $p(i)$ vytvořit různými způsoby, tj. různou permutací molekul v různých stavech. Např. makroskopický stav, kdy všechny molekuly jsou v základním stavu, je možné vytvořit jedním způsobem. Stav, kdy jedna molekula je v jistém vzbuzeném stavu a ostatní jsou v základním stavu, je možné vytvořit N způsoby (neboť libovolná z kvantových soustav může být excitována do daného stavu a soubor zůstává zachován).

Celkový počet w realizací (mikrostavů), který odpovídá zvolenému rozdělení $p(i)$ molekul, je pak obecně dán výrazem, vyjadřujícím počet permutací kvantových soustav, které vedou ke stejnému rozdělení:

$$w = \frac{N!}{N_1!N_2! \dots N_m!}. \quad (3.3)$$

V termodynamické rovnováze je pak největší míra neurčitosti realizace souboru, tj. takové rozdělení $p(i)$, které může být skutečně největším počtem mikrostavů. V termodynamické rovnováze nabývá w maximální hodnoty. Celková vnitřní energie

$$E = \sum_i N_i E_i, \quad (3.4)$$

a celkový počet molekul

$$N = \sum_i N_i \quad (3.5)$$

jsou přitom neměnnými makroskopickými parametry.

Je-li počet částic N hodně veliký, můžeme pro vyjádření faktoriálů využít tzv. Stirlingova vzorce:

$$N! \doteq (N/e)^N, \quad (3.6)$$

Pro logaritmus pak

$$\ln N! \doteq N(\ln N - 1). \quad (3.7)$$

Takže:

$$\ln w \doteq N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i. \quad (3.8)$$

Variace (přírůstek) logaritmu počtu realizací $\delta \ln w$ při malých změnách (variaticích) populace jednotlivých hladin δN_i :

$$\delta \ln w \doteq - \sum_i (\ln N_i + 1) \delta N_i \doteq - \sum_i \delta N_i \ln N_i. \quad (3.9)$$

Z podmínek o neměnném počtu částic N a neměnné energii E pak vyplývají současně platné variační vztahy

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad (3.10)$$

$$\delta E = \sum_i E_i \delta N_i = 0. \quad (3.11)$$

Vynásobíme-li rovnici (3.10) součinitelem α a rovnici (3.11) součinitelem β a přičteme je k (3.9), dostáváme:

$$\delta \ln w = - \sum_i \delta N_i (\ln N_i + \alpha + \beta E_i). \quad (3.12)$$

Má-li být splněna podmínka $\delta \ln w = 0$, při libovolných malých změnách δN_i , stačí, aby byl nulový každý ze součinitelů u variací počtu na pravé straně rovnice, t.j.:

$$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0, \quad \forall i \quad (3.13)$$

neboli

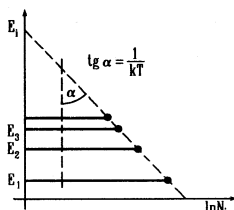
$$N_i = e^{-\alpha - \beta E_i}. \quad (3.14)$$

Z hlubších termodynamických úvah pak dále plyne, že $\beta = 1/kT$ a $\alpha = Z/N$, kde $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ je tzv. partiční funkce, závisující jen na spektru energií E_i a na termodynamické teplotě T a k je Boltzmannova konstanta.

Výsledné pravděpodobnostní rozdělení počtu molekul podle excitační energie je tzv. *Boltzmannovo rozdělení*:

$$p(i) = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad \text{kde } Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (3.15)$$

Je zřejmé, že populace i -té energetické hladiny $N_i = Np(i)$ je funkcí monotonně klesající s rostoucí hodnotou E_i . Při použití logaritmického měřítka je závislost $\ln N_i$ na E_i vyjádřena přímkou (viz obr. 3.2). Směrnice této přímky $\tan \alpha = 1/kT$ je dána teplotou. Čím je větší teplota, tím je α menší. Při nekonečné teplotě mají všechny energetické hladiny stejnou populaci ($\alpha = 0$).



Obr. 3.2: Populace energetických hladin v souboru kvantových soustav při termodynamické rovnováze

3.2.2 Inverze populace a záporná teplota

Uvažujeme-li o dvou vybraných energetických hladinách $E_1 < E_2$ jisté kvantové soustavy, potom ve stavu termodynamické rovnováhy je poměr populací

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} \quad (3.16)$$

vždycky menší než jedna. Populace horní hladiny je menší než populace hladiny dolní.

V některých nerovnovážných souborech částic je možné za jistých zvláštních podmínek dosáhnout větší populace pro vyšší energetickou hladinu, tj $N_2 > N_1$. Takovou situaci označujeme jako *inverzi populace hladin*.

Kdyby měla inverze populace nastávat v systému s termodynamickou rovnováhou, musela by *teplota* souboru kvantových soustav být *záporná*. Zá-

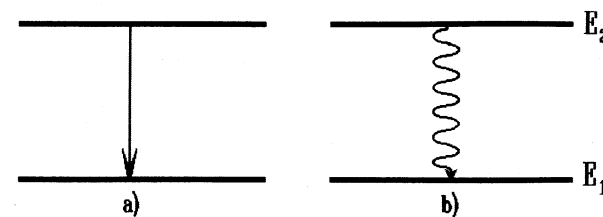
porná teplota se používá jen jako zkratka, která vyjadřuje, že jde o systém s inverzí populace hladin. Záporná teplota nemá fyzikální smysl.

3.3 Kvantové přechody

Každá (ideální) izolovaná kvantová soustava setrvává v některém ze svých stacionárních stavů po nekonečně dlouhou dobu. Energie, příslušející tomuto stavu, je přesně dána a nemění se. Někdy říkáme, že se kvantová soustava nachází (setrvává) neomezeně dlouho na příslušné energetické hladině.

Ve skutečnosti však žádná kvantová soustava není dokonale izolovaná. Na každou soustavu působí okolní prostředí (sousední atomy, molekuly, gravitační pole, elektromagnetické pole apod.). Toto vnější působení ovlivňuje vnitřní strukturu soustavy a vyvolává změny jejího stavu.

Změnu jednoho stacionárního stavu kvantové soustavy v jiný nazýváme *kvantovým přechodem*. Jestliže se vnitřní energie kvantové soustavy přeměňuje v energii elektromagnetického záření (nebo naopak), označujeme kvantové přechody jako *zářivé*. V opačném případě, kdy se vnitřní energie kvantových soustav přeměňuje na jinou formu energie, než je elektromagnetické záření, jde o přechody *nezářivé*. Schematické značení je na obr. 3.3.



Obr. 3.3: Kvantové přechody
a) zářivý, b) nezářivý

3.3.1 Pravděpodobnost kvantového přechodu

Sledujeme soubor N stejných kvantových soustav v jednotce objemu, které jsou na počátku sledovaného časového intervalu všechny v jistém stacionárním stavu s definovanou energií. V důsledku interakce s okolním prostředím dochází ke kvantovým přechodům. Vnitřní energie kvantové soustavy se mění. Energie je okolnímu interagujícímu prostředí odebrána nebo naopak předávána.

Za jistý krátký časový interval dt se počet kvantových soustav na hladině E_k změní o dN_k . Počet změn dN_k je úměrný délce časového intervalu dt a počtu částic N_k :

$$dN_k = -A_k N_k dt, \quad (3.17)$$

kde součinitel A_k (s fyzikální rozměrem s^{-1}) charakterizuje účinnost přenosu energie, je měřítkem rychlosti kvantového přechodu.

Je-li p pravděpodobnost kvantového přechodu za jednotku času, potom

$$p_k dt = -\frac{dN_k}{N_k} = A_k dt \quad (3.18)$$

A_k lze současně označit za *pravděpodobnost kvantového přechodu za jednotku času*. Z rovnice (3.18) pak vyplývá řešení

$$N_k(t) = N_k(0)e^{-A_k t}, \quad (3.19)$$

kde $N_k(t)$ a $N_k(0)$ je populace k -té hladiny v čase t a 0. Někdy zavádíme veličinu $\tau_k = 1/A_k$ a označujeme ji jako *dobu života kvantové soustavy na hladině E_k* . Z uvedené exponenciální závislosti vyplývá, že doba života τ_k je doba, za kterou pravděpodobnost výskytu soustavy na této hladině poklesne na $1/e$.

3.3.2 Šířka energetické hladiny

Jestliže existuje jistá pravděpodobnost, že kvantová soustava opustí stav s energií E_k , již tento stav není (přísně vzato) stacionárním stavem a jeho

energie pak není přesně určena. Interval neurčitosti

$$\Delta E_k = \frac{\hbar}{\tau_k}, \quad (3.20)$$

kde \hbar je tzv. *Planckova konstanta*, plyne z tzv. Heisenbergových relací neurčitosti. Šířka energetické hladiny je nepřímo úměrná době života na hladině a tedy přímo úměrná pravděpodobnosti kvantového přechodu. Protože kvantové přechody vyvolává okolní prostředí, je šířka energetické hladiny dána vždy charakterem a velikostí interakce kvantové soustavy s okolím.

3.3.3 Buzení kvantových soustav

Buzení je proces vytváření a udržování termodynamicky nerovnovážného stavu v látce, který se uskutečňuje selektivním zvyšováním populace vyšších energetických hladin kvantových soustav (tj. atomů, iontů, molekul apod.). Kvantovým soustavám je předávána energie od okolního prostředí, dochází ke kvantovým přechodům z dolní na horní energetické hladiny.

Buzení je možné obecně chápat jako proces přeměny různých forem energie na excitační energii některých kvantových soustav v látce. V závislosti na druhu dodávané energie rozlišujeme buzení *optické* (optickým zářením), *elektrické*, *chemické* atd.

Buzení je mimo jiné nutnou podmínkou luminiscence nebo zesilování v kvantovém zesilovači (v laserovém (maserovém) aktivním prostředí). V obou případech se vnějším působením vytváří nerovnovážné rozdělení populace hladin. Podmínkou pro zesilování je buzení intenzivní, takové, aby vedlo k inverzi populace hladin.

Rychlost buzení W_k energetické hladiny E_k bývá charakterizována přírůstkem populace N_k za jednotku času, tj. $W_k = \Delta N_k / \Delta t$.

3.3.4 Relaxace v souboru kvantových soustav

Relaxace v obecném smyslu je proces ustavení termodynamické rovnováhy v makroskopickém fyzikálním systému (plynu, kapalině, plazmatu apod.)

Relaxace kvantových soustav je proces opačný k buzení, tj. proces znovustavení termodynamické rovnováhy v souboru kvantových. Pro populaci hladin to znamená návrat k Boltzmannovskému rozdělení, definovanému teplotou rovnovážného systému (reservoiru), který uvažovaný makroskopický systém obklopuje, se systémem interaguje a tím přechod k rovnováze vyvolává.

Reservoirem může být soubor atomů plynu, se kterými se uvažované kvantové soustavy srážejí, soubor iontů vázaných v krystalografické mřížce, v níž se uvažované soustavy nacházejí, nebo rovnovážné elektromagnetické záření, vyplňující okolní prostor.

Jestliže je nerovnovážný stav souboru blízký termodynamické rovnováze, je možné relaxaci populace N_k hladiny E_k k jeho rovnovážné hodnotě $N_{k,0}$ vyjádřit diferenciální rovnicí:

$$\frac{dN_k}{dt} = -\frac{1}{\tau_R}(N_k - N_{k,0}) \quad (3.21)$$

kde τ_R je *relaxační doba*. $1/\tau_R$ je pravděpodobnost kvantového přechodu vyvolaná působením reservoiru (makroskopické soustavy nacházející se ve stavu termodynamické rovnováhy).

Za předpokladu, že v souboru kvantových soustav probíhá jen výměna energie s reservoirem, jsou relaxační doba τ_R a doba života τ_k na hladině navzájem sobě rovné.

Příklady ke kapitole 3

- 3.1** Určete poměr N_2/N_1 populace hladin E_2 a E_1 pro následující případy:
 a) optický přechod, $\lambda = 500$ nm, při pokojové teplotě 300 K; b) mikrovlňný přechod, $f = 3$ GHz, při pokojové teplotě; c) 10 GHz přechod při teplotě kapalného helia, 4,2 K. d) Jaká teplota je požadována pro optický přechod při $\lambda = 500$ nm, aby platilo $N_2/N_1 = 0,1$?
- 3.2** Je známo, že pro kvantový přechod ve středu viditelného spektra a pro látku, u které jsou všechny atomy stejné, vzájemně neinteragující, je doba života na hladině 10 ns. Jaká je šířka spektrální čáry takové přechodu v této látce?
- 3.3** Délka vlny záření v rentgenovém laseru se rovná 10 nm. Doba života na horní hladině 0,1 ps. Odhadněte přirozenou šířku čáry v tomto laseru.
- 3.5** Spektrální čára luminiscence neodymového iontu ve skle (nehomogenně rozšířené prostředí odpovídající přechodu s $\lambda = 1,06$ μm) má pološířku $\Delta\lambda \approx 30$ nm. Jaká je doba příčné relaxace?
- 3.6** Frekvence kvantového přechodu atomu je 5.10^{13} Hz a doba života 1 μs . Za jak dlouho poklesne nerovnovážná populace horní hladiny na $1/e$?
- 3.7** Ve dvouúrovňovém systému pro kvantový přechod mezi úrovněmi s vlnovou délkou $\lambda = 694,3$ nm určete horní populaci při pokojové teplotě ($T = 300$ K).
- 3.9** Pro CO_2 laser ($\lambda = 10,6$ μm) najděte poměrné obsazení horní hladiny vzhledem k dolní, jestliže je aktivní prostředí laseru v termodynamické rovnováze při $T = 300$ K
- 3.10** Vypočtete rovnovážný rozdíl populace hladin $N_2 - N_1$ ve dvouúrovňovém systému v případě, že energetický rozdíl těmito úrovněmi je a) 10; b) 1; c) 0,1; d) 0,01; e) 0,001 eV. Určete odpovídající vlnové délky a frekvence záření.
- 3.11** Pro jednoduchý harmonický oscilátor ($hf = 10^{-21}$ J), který má energetické hladiny $E_n = hf(n + \frac{1}{2})$ pro $n = 1, 2, \dots$ a nachází se v termodynamické rovnováze, spočtete teplotu T , pro kterou pravděpodobnost, že první hladina ($n = 1$) je excitována, se rovná 10^{-4} .