# Absorpsjon og emisjon av stråling

Jan Myrheim

**Notat til Kvantemekanikk 1, våren 1999**
**og Anvendt kvantemekanikk, våren 2001**

## 1 Strålingsfeltet

Vi vil bruke første ordens tidsavhengig perturbasjonsteori til å beregne sannsynligheten for at elektromagnetisk stråling induserer en overgang mellom to tilstander med diskrete energinivåer $E_i$ og $E_f$ i et atom. Beregningen er halvklassisk, dvs. at det elektromagnetiske feltet ikke er kvantisert.

Perturbasjonspotensialet

$$V = \sum_{j=1}^{N} \left( -\frac{e_j}{m_j}\, \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j,t) \cdot \boldsymbol{p}_j + \frac{e_j^{\,2}}{2m_j}\, |\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j,t)|^2 \right), \tag{1}$$

(unummerert ligning etter ligning (12.18) i læreboka) er en sum over enpartikkelbidrag. Beregningen blir derfor ikke vesentlig forskjellig enten atomet inneholder ett eller flere elektroner. I flerelektrontilfellet må vi regne med bølgefunksjoner som er funksjoner av variable som beskriver posisjon og spinn til alle elektronene, og som er antisymmetriske under ombytte av to elektroner, men hver operator $\boldsymbol{r}_j$ eller $\boldsymbol{p}_j$ som er inneholdt i potensialet $V$, opererer bare på koordinatene til det ene elektronet. Derfor er $N$-elektronresultatet ganske enkelt $N$ ganger resultatet fra en beregning som involverer bare ett elektron.

For å unngå komplikasjoner som har liten prinsipiell interesse, antar vi her at atomet har bare ett elektron. Samtidig antar vi at det elektromagnetiske feltet er svakt nok til at vi kan neglisjere $|\boldsymbol{A}|^2$. Perturbasjonspotensialet blir da

$$V = -\frac{e}{m}\, \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \cdot \boldsymbol{p}\ . \tag{2}$$

Elektronladningen er $e = -|e|$, og $|e|$ er elementærladningen.

Vi forenkler videre ved å anta at den elektromagnetiske bølgen går i en bestemt retning, gitt ved enhetsvektoren $\boldsymbol{n}$, og er lineært polarisert i en bestemt retning, gitt ved den reelle enhetsvektoren $\boldsymbol{\epsilon}$ vinkelrett på $\boldsymbol{n}$. Det ligger ingen vesentlig begrensning i at vi antar lineær polarisasjon. En superponering av lineært polariserte bølger med to ortogonale polarisasjonsretninger kan f.eks. resultere i en bølge med lineær polarisasjon i en vilkårlig retning, dersom de to bølgene er i fase, eller en bølge med sirkulær polarisasjon, dersom faseforskjellen er en kvart bølgelengde.

For at overgangssannsynligheten skal bli forskjellig fra null, må bølgen inneholde en vinkelfrekvenskomponent $\omega$ som oppfyller Bohrs betingelse at $\hbar\omega = |E_f - E_i|$. Det burde være mulig å treffe den rette frekvensen dersom vi gjør frekvensspektret kontinuerlig, slik at

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{\epsilon} \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, \left( A(\omega)\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} + A^*(\omega)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \right). \tag{3}$$

Bølgetallsvektoren $\boldsymbol{k}$ er gitt av vinkelfrekvensen $\omega$ ved at $\boldsymbol{k} = (\omega/c)\boldsymbol{n}$. Vi antar som sagt at $\boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{\epsilon} = 0$, det gir da at $\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$.

Koeffisienten $A(\omega)$ angir amplityden av bølgen for en gitt frekvenskomponent. Vi kan anta at $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ er en bølgepakke som er noenlunde skarpt lokalisert langs den aksen som enhetsvektoren $\boldsymbol{n}$ definerer, det kan vi lett oppnå ved å velge amplityden $A(\omega)$ på en passende måte som en kontinuerlig funksjon av $\omega$. Hele bølgepakken passerer da atomet i løpet av et endelig tidsrom.

Fourierutviklingen i ligning (3) garanterer at $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ er reell. Hvis vi definerer $A(-\omega) = A^*(\omega)$, så kan vi skrive det samme integralet enklere som

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \, A(\omega) \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \; . \tag{4}$$

Merk at i ligning (3) regner vi vinkelfrekvensen $\omega$ som positiv, mens vi inkluderer både positive og negative frekvenser i ligning (4). Nedenfor vil vi bruke begge disse konvensjonene litt om hverandre, forhåpenligvis uten å forårsake alt for mye forvirring. For at $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}, t)$ skal være reell, er det uunngåelig at integralet i ligning (4) inneholder like mye av positive og negative frekvenskomponenter.

Strålingsintensiteten er gitt ved Poyntingvektoren

$$\begin{aligned} \boldsymbol{S} &= -\epsilon_0 c^2 \, \frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} \times (\nabla \times \boldsymbol{A}) \\ &= -\epsilon_0 c^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega' \, A(\omega) \, A(\omega') \, (-\mathrm{i}\omega\boldsymbol{\epsilon}) \times ((\mathrm{i}\boldsymbol{k}') \times \boldsymbol{\epsilon}) \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t)} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r} - \omega' t)} \\ &= -\boldsymbol{n} \, \epsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega' \, A(\omega) \, A(\omega') \, \omega\omega' \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}((\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r} - (\omega t + \omega' ) t)} \; , \end{aligned} \tag{5}$$

der vi har definert $\boldsymbol{k}' = (\omega'/c)\boldsymbol{n}$. Det vil si at strålingsenergien som passerer en flate med normalvektor $\boldsymbol{n}'$, pr. areal og tid, er $\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{n}'$. Siden bølgen beveger seg i retningen langs $\boldsymbol{n}$, velger vi $\boldsymbol{n}' = \boldsymbol{n}$, og dessuten integrerer vi over et langt tidsrom, fra $t = -t_0$ til $t = t_0$. Det gir følgende uttrykk for strålingsenergien $E_s$ pr. areal $A_s$, vinkelrett på strålingsretningen,

$$\frac{\mathrm{d}E_s}{\mathrm{d}A_s} = \int_{-t_0}^{t_0} \mathrm{d}t \; \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{n} = \epsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega' \, A(\omega) \, A(\omega') \, \omega\omega' \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{k}')\cdot\boldsymbol{r}} \, \frac{2\sin((\omega + \omega')t_0)}{\omega + \omega'} \; . \tag{6}$$

I grensen når $t_0 \to \infty$ vil $\sin(xt_0)/x$, som funksjon av $x$, få en uendelig skarp topp i $x = 0$, og siden

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x \, \frac{\sin(xt_0)}{x} = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}(xt_0) \, \frac{\sin(xt_0)}{xt_0} = \pi \tag{7}$$

(se Appendix B i læreboka, spesielt ligning (B.29)), slutter vi at grenseovergangen gir en Dirac $\delta$-funksjon,

$$\frac{\sin((\omega + \omega')t_0)}{\omega + \omega'} \underset{t_0 \to \infty}{\to} \pi\delta(\omega + \omega') \; . \tag{8}$$

Dette resultatet, sammen med realitetsbetingelsen at $A(-\omega) = (A(\omega))^*$, gir at

$$\frac{\mathrm{d}E_s}{\mathrm{d}A_s} = 2\pi\epsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\omega \, \omega^2 \, |A(\omega)|^2 = 4\pi\epsilon_0 c \int_0^{\infty} \mathrm{d}\omega \, \omega^2 \, |A(\omega)|^2 \; . \tag{9}$$

Denne ligningen viser den fysiske betydningen av amplityden $A(\omega)$, nemlig at strålingsenergien pr. areal og pr. vinkelfrekvensintervall, når vi regner vinkelfrekvensen $\omega$ som positiv, er

$$\frac{\mathrm{d}E_s}{\mathrm{d}A_s\,\mathrm{d}\omega} = 4\pi\epsilon_0 c\omega^2 |A(\omega)|^2 \ . \tag{10}$$

Siden energien av ett foton er $\hbar\omega$, så må antall fotoner pr. flate og vinkelfrekvensintervall være

$$\frac{\mathrm{d}N_s}{\mathrm{d}A_s\,\mathrm{d}\omega} = \frac{1}{\hbar\omega}\,\frac{\mathrm{d}E_s}{\mathrm{d}A_s\,\mathrm{d}\omega} = \frac{4\pi\epsilon_0 c\omega}{\hbar}\,|A(\omega)|^2 \ . \tag{11}$$

## 2 Overgangssannsynlighet

Om atomet er i start-tilstanden $i$ ved tiden $t = -t_0$, så er sannsynlighetsamplityden for å finne det i slutt-tilstanden $f$ ved tiden $t = t_0$, til første orden i perturbasjonsteorien, i følge ligning (11.17) i læreboka, lik

$$a_{i\to f} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-t_0}^{t_0} \mathrm{d}\tau\, V_{fi}(\tau)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{fi}\tau} \ , \tag{12}$$

når vi definerer $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, og

$$\begin{aligned} V_{fi}(t) &= -\frac{e}{m}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \\ &= -\frac{e}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,A(\omega)\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \ . \end{aligned} \tag{13}$$

Her er $\psi_i$ og $\psi_f$ tidsuavhengige bølgefunksjoner, de er energiegentilstander for den uperturberte Hamiltonoperatoren, som vi antar er tidsuavhengig.

I uttrykket for $a_{i\to f}$ har vi et integral over tiden $\tau$, og innenfor det et integral over $\omega$. Integralet over $\tau$ kan utføres først, idet integranden er en eksponensialfunksjon, og vi får at

$$a_{i\to f} = -\frac{e}{\mathrm{i}\hbar m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\omega\,A(\omega)\,\frac{2\sin((\omega_{fi}-\omega)t_0)}{\omega_{fi}-\omega}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \ . \tag{14}$$

Integralet over $\omega$ kan også utføres, om vi går til den grensen der vi får en $\delta$-funksjon:

$$\frac{\sin((\omega_{fi}-\omega)t_0)}{\omega_{fi}-\omega} \underset{t_0\to\infty}{\to} \pi\delta(\omega_{fi}-\omega) \ . \tag{15}$$

Det gir at $\omega = \omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, og at

$$a_{i\to f} = \mathrm{i}\,A(\omega)\,\frac{2\pi e}{\hbar m}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \ . \tag{16}$$

Vi definerer

$$M_{fi} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \ . \tag{17}$$

I dette integralet er $\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ en derivasjonsoperator som virker mot høyre, altså på funksjonen $\psi_i$. Men legg merke til at $\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}$ kommuterer med eksponensialfunksjonen $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$, fordi $\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{k} = 0$.

Dessuten er impulsvektoren $\boldsymbol{p}$ en Hermitesk operator, og siden vi forutsatte at polarisasjonsvektoren $\boldsymbol{\epsilon}$ er reell, er impulskomponenten $\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}$ Hermitesk. Derfor er

$$M_{fi} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ ((\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\psi_f(\boldsymbol{r}))^*\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, \psi_i(\boldsymbol{r})\ . \tag{18}$$

Når vi nå igjen bruker at $(A(\omega))^* = A(-\omega)$, så ser vi at

$$(a_{i\to f})^* = -\mathrm{i}\, A(-\omega)\, \frac{2\pi e}{\hbar m} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_i^*(\boldsymbol{r})\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\, \psi_f(\boldsymbol{r})\ . \tag{19}$$

Husk at hvis $\omega = \omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ er den rette vinkelfrekvensen for overgangen $i \to f$, så er $-\omega = \omega_{if} = (E_i - E_f)/\hbar$ den rette vinkelfrekvensen for den motsatte overgangen $f \to i$. Det vil si at

$$(a_{i\to f})^* = -a_{f\to i}\ . \tag{20}$$

Følgelig er sannsynlighetene for overgangene $i \to f$ og $f \to i$ like store, $|a_{i\to f}|^2 = |a_{f\to i}|^2$, som de skal være i følge prinsippet om detaljbalanse.

Dersom f.eks. $E_f > E_i$, så kaller vi prosessen $i \to f$ for *absorpsjon*, og prosessen $f \to i$ for *indusert* eller *stimulert emisjon*. De fotonene som sendes ut ved stimulert emisjon har samme polarisasjon og retning som den innkommende strålingen. Dette er grunnprinsippet for laseren: LASER er en forkortelse for "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation".

Fordi overgangssannsynligheten,

$$|a_{i\to f}|^2 = |A(\omega)|^2\, \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2}\, |M_{fi}|^2\ , \tag{21}$$

inneholder faktoren $|A(\omega)|^2$, er den proporsjonal med antallet fotoner pr. areal og vinkelfrekvensintervall, $\mathrm{d}N_s/(\mathrm{d}A_s\,\mathrm{d}\omega)$. Proporsjonalitetsfaktoren kan vi kalle $\kappa$, den er en størrelse som karakteriserer atomet, uavhengig av intensiteten av den innfallende strålingen. Vår definisjon på $\kappa$ er relasjonen

$$|a_{i\to f}|^2 = \kappa\, \frac{\mathrm{d}N_s}{\mathrm{d}A_s\,\mathrm{d}\omega} = \kappa\, \frac{4\pi\epsilon_0 c|\omega|}{\hbar}\, |A(\omega)|^2\ . \tag{22}$$

Vi ser at $\kappa$ har dimensjon av areal ganger frekvens, dvs. areal pr. tid. Det er strengt tatt ikke korrekt å kalle denne størrelsen for et tverrsnitt, siden et tverrsnitt burde ha dimensjon av areal. Et navn som brukes, er *integrert tverrsnitt*, dvs. tverrsnitt integrert over et frekvensintervall. I virkeligheten er nemlig ikke absorpsjonsfrekvensen (eller emisjonsfrekvensen) fullstendig skarp, enhver spektrallinje har en såkalt *naturlig linjebredde*, fordi ethvert eksitert energinivå i et atom er ustabilt, det har en endelig levetid og dermed en litt uskarp energi. Her har vi antatt at spredningen i frekvens av den innfallende strålingen er mye større enn den naturlige linjebredden. Hvis den i stedet var mye mindre, så ville overgangssannsynligheten $|a_{i\to f}|^2$ være proporsjonal med et frekvensavhengig tverrsnitt $\sigma(\omega)$. Sammenhengen mellom $\sigma(\omega)$ og den størrelsen $\kappa$ som vi har beregnet her, er at

$$\kappa = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \mathrm{d}\omega\, \sigma(\omega)\ . \tag{23}$$

Vinkelfrekvensintervallet $[\omega_1, \omega_2]$ skal bare være stort nok til å inkludere alle vinkelfrekvenser $\omega$ der $\sigma(\omega)$ er vesentlig forskjellig fra null. Vi kunne også kalle $\kappa$ for et *generalisert tverrsnitt*, eller også for en *tverrsnittsrate*, siden dimensjonen er areal pr. tid.

Den fysiske tolkningen er at $\kappa$ forteller hvor lett eller vanskelig det er å få atomet til å absorbere eller sende ut elektromagnetisk stråling. Skal et foton absorberes, må det treffe atomet, men samtidig må det treffe den rette frekvensen. Når vi skyter på blink, så er det størrelsen på blinken som avgjør hvor lett det er å treffe. Størrelsen på en konkret blink er arealet av blinken, men her snakker vi om atomet som en mer abstrakt "blink" som har en størrelse som er et areal multiplisert med et vinkelfrekvensintervall.

Definisjonen gir, uansett hvilket navn vi velger, at

$$\kappa = \frac{\pi e^2}{\epsilon_0 \hbar c m^2 \, |\omega_{fi}|} \, |M_{fi}|^2 = \frac{4\pi^2 \alpha}{m^2 \, |\omega_{fi}|} \, |M_{fi}|^2 \; , \tag{24}$$

der $\alpha$ er finstrukturkonstanten,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \; , \tag{25}$$

mens $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, og matriseelementet $M_{fi}$ er definert i ligning (17).

For å oppsummere: Vi har beregnet en størrelse $\kappa$ som karakteriserer en prosess som er enten absorpsjon eller stimulert emisjon. $\kappa$ avhenger av start-tilstanden $\psi_i$ og slutt-tilstanden $\psi_f$ for atomet, og spesielt av energidifferensen $|E_f - E_i| = \hbar|\omega_{fi}|$ (vi skriver ofte $\omega = \omega_{fi}$ eller $\omega = |\omega_{fi}|$). $\kappa$ avhenger dessuten av bevegelsesretningen $\boldsymbol{n}$ og polarisasjonsretningen $\boldsymbol{\epsilon}$ for den elektromagnetiske strålingen. Når vi multipliserer $\kappa$ med antallet fotoner pr. areal og pr. vinkelfrekvensintervall, får vi overgangssannsynligheten for prosessen.

## 3 Spontan emisjon

Dersom $E_f < E_i$ i regningene ovenfor, er det snakk om stimulert emisjon. Disse regningene sier ikke umiddelbart noe om spontan emisjon, det kan vi strengt tatt ikke gjøre på en helt god måte uten å beskrive også det elektromagnetiske feltet kvantemekanisk. Men et argument som Einstein la fram i 1916, gir en eksakt relasjon mellom spontan og stimulert emisjon, og den kan vi bruke her til å utlede sannsynligheten for spontan emisjon, ut fra sannsynligheten for stimulert emisjon, som vi har beregnet ovenfor.

Einstein brukte argumentet opprinnelig i motsatt retning, altså for å utlede at i tillegg til de spontane emisjonsprosessene må det finnes stimulerte emisjonsprosesser. Hvis ikke begge prosessene eksisterer, kan det ikke eksistere termisk likevekt mellom et antall atomer, på den ene siden, og den elektromagnetiske strålingen, på den andre siden.

Elektromagnetisk stråling i termodynamisk likevekt beskrives av Plancks strålingslov, som vi kan utlede på følgende måte. Antallet kvantetilstander for en fri partikkel i et volum $V_0$ i konfigurasjonsrommet, med impuls innenfor et volumelement $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ i impulsrommet, er

$$\mathrm{d}N_t = \frac{gV_0}{(2\pi\hbar)^3} \, \mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \; . \tag{26}$$

Se avsnittene 5.2.2 og 5.2.3 i læreboka. Her er $g$ en degenerasjonsfaktor som teller opp antallet indre frihetsgrader, som f.eks. antallet mulige verdier av spinnkomponenten langs en gitt akse. Det vil si at $g = 2s + 1$ for partikler med spinn $s$, unntatt dersom partiklene har masse null.

For fotoner er $g = 2$, idet et foton med en gitt bevegelsesretning har to mulige polarisasjonstilstander. Klassisk sett kan en elektromagnetisk bølge ha en hvilken som helst polarisasjonsretning vinkelrett på bevegelsesretningen, men kvantiseringen av det elektromagnetiske feltet gir, som eksempel, at et foton som beveger seg i $z$-retningen generelt er i en kvantemekanisk tilstand som er en lineærkombinasjon av to ortogonale basistilstander. Som basistilstander kan en da velge f.eks. de to tilstandene der fotonet er polarisert i $x$-retning og i $y$-retning, eller de to tilstandene der fotonet er sirkulært polarisert.

De to sirkulære polarisasjonstilstandene er kvantemekaniske tilstander der fotonet har spinnkomponent langs $z$-aksen lik $\pm\hbar$. Det svarer til at fotonet har spinn $s = 1$. Når $s = 1$, så skulle vi normalt ha $g = 2s+1 = 3$, men for fotoner er likevel $g = 2$. Den tredje spinntilstanden, med spinnkomponent langs $z$-aksen lik 0, eksisterer ikke for fotonet, det har å gjøre med at fotonet har masse (dvs. hvilemasse) lik null. Den ikke-eksisterende spinntilstanden svarer til longitudinell polarisasjon. Partikler med masse null har alltid enten $g = 1$ (eksempler er muligens nøytrinoene) eller $g = 2$.

For et foton er $p = \hbar k = \hbar\omega/c$, med den notasjonen vi har brukt ovenfor, og her definerer vi $\omega$ til å være positiv. Det gir at

$$\mathrm{d}N_t = \frac{gV_0}{(2\pi\hbar)^3}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = \frac{gV_0}{(2\pi\hbar)^3}\,p^2\,\mathrm{d}p\,\mathrm{d}\Omega = \frac{gV_0\omega^2}{8\pi^3c^3}\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega\ , \tag{27}$$

der $\mathrm{d}\Omega$ er romvinkelelementet i impulsrommet.

Fotonene er bosoner, og i følge den statistiske mekanikken er det gjennomsnittlige okkupasjonstallet for en fotontilstand med energi $\hbar\omega$, når fotongassen er i termodynamisk likevekt ved absolutt temperatur $T$,

$$f(\omega) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\ . \tag{28}$$

Vi kan godt ha $f(\omega) > 1$, fordi det er mulig å ha mer enn en partikkel i en kvantemekanisk tilstand, når partiklene er bosoner. I termodynamisk likevekt er antallet fotoner i volumet $V_0$, med vinkelfrekvens innenfor intervallet $[\omega, \omega + \mathrm{d}\omega]$ og med retning innenfor en romvinkel $\mathrm{d}\Omega$,

$$\mathrm{d}N_\gamma = f(\omega)\,\mathrm{d}N_t = \frac{gV_0\omega^2}{8\pi^3c^3}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega\ . \tag{29}$$

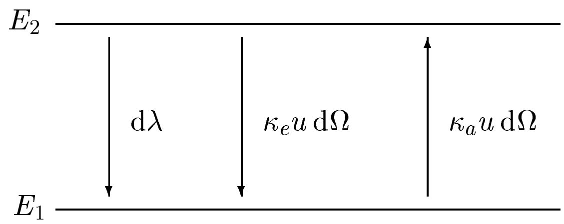
Fotonene kalles også $\gamma$-partikler, fordi den såkalte $\gamma$-strålingen fra radioaktive atomkjerner består av fotoner.

Vi er interessert i strømtettheten av fotoner, dvs. antallet fotoner som passerer atomet pr. areal og tid, og den er lik fotontettheten — antallet fotoner pr. volum — multiplisert med lyshastigheten $c$. Vi definerer

$$u = \frac{c}{gV_0}\,\frac{\mathrm{d}N_\gamma}{\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\Omega} = \frac{\omega^2}{8\pi^3c^2}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\ . \tag{30}$$

Vi dividerer med faktoren $g = 2$ her fordi vi har fiksert polarisasjonsretningen $\boldsymbol{\epsilon}$ i utregningene ovenfor. Denne relasjonen er en form av Plancks strålingslov.

Einsteins argument er illustrert i figur 1. Vi tar for oss utelukkende fotoner med bevegelsesretning innenfor romvinkelelementet $\mathrm{d}\Omega$, og med den gitte polarisasjonsretningen $\boldsymbol{\epsilon}$. Sannsynligheten pr. tid for absorpsjon av et foton er $\kappa_a u\,\mathrm{d}\Omega$, der $\kappa_a$, med indeks “$a$” for “absorpsjon”, er den samme størrelsen $\kappa$ som vi beregnet ovenfor.




Figur 1: Einsteins argument.

Sannsynligheten pr. tid for stimulert emisjon er tilsvarende lik $\kappa_e u\,\mathrm{d}\Omega$, med indeks "$e$" for "emisjon". Vår beregning ga at $\kappa_e = \kappa_a$, men Einstein utledet denne relasjonen uten å forutsette den på forhånd. Endelig betegner vi sannsynligheten for spontan emisjon med $\mathrm{d}\lambda$.

Hvis antallet atomer i de to energinivåene $E_1$ og $E_2$ er henholdsvis $N_1$ og $N_2$, og hvis vi ser bort fra alle andre energinivå i atomet og alle andre mulige fotontilstander, så varierer $N_1$ og $N_2$ med tiden $t$ i følge ligningen

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = (\mathrm{d}\lambda + \kappa_e u\,\mathrm{d}\Omega)N_2 - \kappa_a u\,\mathrm{d}\Omega\,N_1\ . \tag{31}$$

I termodynamisk likevekt er

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = 0\ , \tag{32}$$

og det gir at

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\kappa_a u\,\mathrm{d}\Omega}{\mathrm{d}\lambda + \kappa_e u\,\mathrm{d}\Omega}\ . \tag{33}$$

Det samme forholdet er dessuten gitt av Boltzmannfaktoren,

$$\frac{N_2}{N_1} = \mathrm{e}^{-\frac{E_2-E_1}{kT}} = \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\ . \tag{34}$$

Disse to ligningene gir tilsammen at

$$u = \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega}\,\frac{1}{\kappa_a \mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - \kappa_e}\ . \tag{35}$$

Når $T \to \infty$, må $u \to \infty$, og det impliserer at $\kappa_a = \kappa_e = \kappa$, som vi visste fra før. Det gir at

$$u = \frac{\mathrm{d}\lambda}{\kappa\,\mathrm{d}\Omega}\,\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\ . \tag{36}$$

Sammenliging med ligningene (30) og (24) gir da at

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\omega^2}{8\pi^3 c^2}\,\kappa = \frac{\alpha\omega}{2\pi m^2 c^2}\,|M_{fi}|^2\ . \tag{37}$$

For å få $\lambda$, den totale sannsynligheten pr. tid for spontan stråling, må vi summere $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}\Omega$ over de to ortogonale polarisasjonsretningene, dernest multiplisere med romvinkelelementet $\mathrm{d}\Omega$ og til slutt integrere over hele romvinkelen.

Vinkelintegrasjonen forutsetter at vi kjenner vinkelfordelingen av strålingen. I den elektriske dipolapproksimasjonen, som vi behandler i neste avsnitt, er strålingsfeltet det samme som fra en oscillerende elektrisk dipol, og da kan vi utføre vinkelintegrasjonen.

# 4 Dipolapproksimasjonen

En typisk lengdeskala for et atom er Bohrradien for hydrogenatomet,

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m} = \frac{\hbar}{\alpha m c} \, . \tag{38}$$

$m$ er elektronmassen (eller egentlig den reduserte massen, som er litt mindre enn elektronmassen). Størrelsen $\hbar/(mc) = 3,86\ 10^{-13}$ m kalles Comptonbølgelengden for elektronet, og $\alpha = 1/137$ er finstrukturkonstanten. En typisk energiskala er $mc^2\alpha^2$, for eksempel er energinivåene i hydrogenatomet med god tilnærming lik

$$E_n = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} \qquad \text{for} \qquad n = 1, 2, \ldots \, . \tag{39}$$

En typisk skala for vinkelfrekvensen til stråling som absorberes og emitteres fra atomer, er derfor $\omega = mc^2\alpha^2/\hbar$, som tilsvarer et bølgetall $k = \omega/c = mc\alpha^2/\hbar = \alpha/a_0$.

Det betyr at i eksponensialfunksjonen $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$ i integralet i ligning (17) er eksponenten $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ typisk av orden $ka_0 = \alpha = 1/137$. Da er det en god tilnærming å rekkeutvikle eksponensialfunksjonen,

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 1 + \mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r} + \frac{1}{2!}\,(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})^2 + \cdots \, , \tag{40}$$

og ta med bare ett, eventuelt to eller tre, ledd i rekken. Tar vi med bare ett ledd, $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} = 1$, kalles det *dipolapproksimasjonen*, eller mer presist: den elektriske dipolapproksimasjonen. I denne tilnærmingen er

$$M_{fi} = M_{fi}^{(0)} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \, . \tag{41}$$

Dette matriseelementet er det vanlig å omskrive litt ved å skrive impulsoperatoren $\boldsymbol{p}$ som en kommutator mellom posisjonsoperatoren $\boldsymbol{r}$ og den uperturberte Hamiltonoperatoren

$$H_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + U(\boldsymbol{r}) \, . \tag{42}$$

Vi har nemlig at

$$[H_0, \boldsymbol{r}] = \frac{1}{2m}\,[\boldsymbol{p}^2, \boldsymbol{r}] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}m}\,\boldsymbol{p} \, . \tag{43}$$

Merk at $\boldsymbol{p}/m$ er hastigheten til elektronet. For å vise hvordan vi beregner kommutatoren $[\boldsymbol{p}^2, \boldsymbol{r}]$, som opptrer her, kan vi ta den ene koordinaten $x$ som eksempel:

$$[\boldsymbol{p}^2, x] = [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, x] = [p_x^2, x] = [p_x, x]\,p_x + p_x\,[p_x, x] = -2\mathrm{i}\hbar p_x \, . \tag{44}$$

Vi bruker her den generelle formelen for kommutatoren mellom et produkt av to operatorer med en tredje, at

$$[AB, C] = [A, C]\,B + A\,[B, C] \, , \tag{45}$$

som kan verifiseres ved at en skriver ut kommutatorene eksplisitt. Vi får at

$$M_{fi} = \frac{\mathrm{i}m}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\ (H_0\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}) - (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,H_0)\ \psi_i \, . \tag{46}$$

Her kan vi bruke direkte egenverdiligningen $H_0\psi_i = E_i\psi_i$. I produktet $\psi_f^* H_0$ kan vi likeså bruke egenverdiligningen $H_0\psi_f = E_f\psi_i$, det ser vi når vi utnytter at $H_0$ er Hermitesk og skriver

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\, H_0\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ (H_0\psi_f)^*\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i\ . \tag{47}$$

Det gir da at

$$M_{fi} = \frac{\mathrm{i}m(E_f - E_i)}{\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i = \mathrm{i}m\omega_{fi}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i\ . \tag{48}$$

I dipolapproksimasjonen får vi av ligning (24) at

$$\kappa = 4\pi^2\alpha\omega\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i\right|^2\ , \tag{49}$$

der $\omega = |\omega_{fi}|$, og av ligning (37) at

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\alpha\omega^3}{2\pi c^2}\left|\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i\right|^2\ . \tag{50}$$

Når vi definerer en vektor

$$\boldsymbol{d} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,\boldsymbol{r}\,\psi_i\ , \tag{51}$$

som i alminnelighet vil være kompleks, så har vi i den elektriske dipolapproksimasjonen at

$$\kappa = 4\pi^2\alpha\omega\,|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2\ ,\qquad \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\alpha\omega^3}{2\pi c^2}\,|\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2\ . \tag{52}$$

Så lenge vi ikke observerer polarisasjonen til fotonet, må vi summere over de to polarisasjonsretningene $\boldsymbol{\epsilon}_1$ og $\boldsymbol{\epsilon}_2$, som begge er vinkelrett på forplantningsretningen $\boldsymbol{n}$ til den elektromagnetiske bølgen. Siden de tre reelle enhetsvektorene $\boldsymbol{\epsilon}_1$, $\boldsymbol{\epsilon}_2$ og $\boldsymbol{n}$ er ortogonale, og rommet er tredimensjonalt, er

$$|\boldsymbol{\epsilon}_1\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 + |\boldsymbol{\epsilon}_2\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 + |\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 = |\boldsymbol{d}\,|^2\ . \tag{53}$$

Denne relasjonen gjelder selv om vektoren $\boldsymbol{d}$ er kompleks, idet den gjelder for realdelen og imaginærdelen av $\boldsymbol{d}$ hver for seg, og

$$|\boldsymbol{d}\,|^2 = |\,\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d}\,|^2 + |\,\mathrm{Im}\,\boldsymbol{d}\,|^2\ . \tag{54}$$

Summen over polarisasjonsretningene gir derfor

$$|\boldsymbol{\epsilon}_1\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 + |\boldsymbol{\epsilon}_2\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 = |\boldsymbol{d}\,|^2 - |\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2\ , \tag{55}$$

og dermed

$$\kappa = 4\pi^2\alpha\omega\,\Big(|\boldsymbol{d}\,|^2 - |\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2\Big)\ ,\qquad \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\alpha\omega^3}{2\pi c^2}\,\Big(|\boldsymbol{d}\,|^2 - |\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2\Big)\ . \tag{56}$$

Den eneste vinkelavhengigheten sitter i det siste leddet,

$$|\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{d}\,|^2 = |\boldsymbol{n}\cdot(\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d})|^2 + |\boldsymbol{n}\cdot(\mathrm{Im}\,\boldsymbol{d})|^2\ . \tag{57}$$

For å integrere over romvinkelen, kan vi ta realdelen først og imaginærdelen etterpå. Velger vi polarkoordinater med polaraksen langs $\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d}$, så får vi vinkelintegralet

$$\int \mathrm{d}\Omega \; |\boldsymbol{n}\cdot(\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d})|^2 = \int_{-1}^{1} \mathrm{d}(\cos\theta) \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \; |\,\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d}\,|^2 \cos^2\theta = \frac{4\pi}{3} \, |\,\mathrm{Re}\,\boldsymbol{d}\,|^2 \; . \tag{58}$$

Samme faktor $4\pi/3$ får vi for imaginærdelen.

Den totale raten, sannsynligheten pr. tid, for spontan stråling, i den elektriske dipolapproksimasjonen, blir dermed

$$\lambda = \int \mathrm{d}\Omega \; \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{\alpha\omega^3}{2\pi c^2} \left(4\pi - \frac{4\pi}{3}\right) |\,\boldsymbol{d}\,|^2 = \frac{4\alpha\omega^3}{3c^2} \, |\,\boldsymbol{d}\,|^2 \; . \tag{59}$$

## 4.1 Utvalgsregler

### Paritet

I mange tilfeller kan vi si uten videre at integralet i ligning (51) blir null, bare ut fra såkalte utvalgsregler, uten at vi gjør noen utregning. Den aller enkleste utvalgsregelen, som eliminerer omtrent halvparten av tilfellene, går på pariteten til tilstandene $\psi_i$ og $\psi_f$.

Som regel er den uperturberte Hamiltonoperatoren $H_0$ symmetrisk under paritetstransformasjonen $\boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$, og det betyr at hver egentilstand $\psi$ til $H_0$ er enten symmetrisk eller antisymmetrisk under denne transformasjonen: enten er $\psi(-\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r})$, eller så er $\psi(-\boldsymbol{r}) = -\psi(\boldsymbol{r})$.

Hvis $H_0$ har en egentilstand som ikke er enten symmetrisk eller antisymmetrisk under $\boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$, så må den tilhøre et energinivå som er degenerert, og ved å lage lineærkombinasjoner av de degenererte tilstandene kan vi lage nye tilstander som har samme energi og som er enten symmetriske eller antisymmetriske.

For å si det samme på en litt mer formell måte definerer vi paritetsoperatoren $P$ ved at

$$[P\psi](\boldsymbol{r}) = \psi(-\boldsymbol{r}) \; . \tag{60}$$

Den har den egenskapen at $P^2 = I =$ enhetsoperatoren, dvs. at $P^2\psi = \psi$ for enhver $\psi$,

$$[P^2\psi](\boldsymbol{r}) = [P\psi](-\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}) \; . \tag{61}$$

Derfor har den bare to mulige egenverdier $\pm 1$: hvis $\psi$ er en egentilstand for $P$, så må enten $P\psi = \psi$ eller $P\psi = -\psi$. Mer generelt, hvis $\psi$ ikke er en egentilstand for $P$, så kan vi definere

$$\psi_+ = \frac{1}{2}\,(I + P)\psi \; , \qquad \psi_- = \frac{1}{2}\,(I - P)\psi \; , \tag{62}$$

og dermed har vi at $\psi = \psi_+ + \psi_-$, med $P\psi_+ = \psi_+$ og $P\psi_- = -\psi_-$.

At $H_0$ er symmetrisk under transformasjonen $\boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$, betyr at $H_0$ og $P$ kommuterer, og når de kommuterer, kan de kvantiseres samtidig.

Vi valgte tilstandene $\psi_i$ og $\psi_f$ som egentilstander for $H_0$, og som vi har sett kan vi velge dem slik at de også er egentilstander for $P$, slik at $P\psi_i = \eta_i\psi_i$ og $P\psi_f = \eta_f\psi_f$, med $\eta_i = \pm 1$ og $\eta_f = \pm 1$. Nå kan vi bytte integrasjonsvariabel i integralet i ligning (51), fra $\boldsymbol{r}$ til $\boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$. For dette variabelbyttet gjelder at $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}' = \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$, og vi får at

$$\begin{aligned} \boldsymbol{d} \;&=\; \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{r}\,\psi_i(\boldsymbol{r}) = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}'\;\psi_f^*(\boldsymbol{r}')\,\boldsymbol{r}'\,\psi_i(\boldsymbol{r}') \\ &=\; \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\psi_f^*(-\boldsymbol{r})\,(-\boldsymbol{r})\,\psi_i(-\boldsymbol{r}) = -\eta_i\eta_f \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\;\psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{r}\,\psi_i(\boldsymbol{r}) = -\eta_i\eta_f\,\boldsymbol{d} \; . \end{aligned} \tag{63}$$

Denne ligningen, $\boldsymbol{d} = -\eta_i \eta_f \boldsymbol{d}$, har bare to mulige løsninger, enten $\eta_f = -\eta_i$ eller $\boldsymbol{d} = 0$.

Med andre ord: Overgangssannsynligheten for elektrisk dipolstråling er null når tilstandene $\psi_i$ og $\psi_f$ har samme paritet, og en slik overgang er mulig bare dersom $\psi_i$ og $\psi_f$ har motsatt paritet.

### Dreieimpuls

Mye sterkere utvalgsregler får vi ved å se på kvantetallene for dreieipmulsen til elektronet, $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$, som også er en bevart størrelse når $H_0$ er rotasjonssymmetrisk, dvs. når potensialet $U(\boldsymbol{r})$ i $H_0$ er sentralsymmetrisk. Vi ser hele tiden bort fra egenspinnet til elektronet, dvs. at vi ser bort fra den koplingen som faktisk eksisterer mellom banedreieimpulsen $\boldsymbol{L}$ og egenspinnet $\boldsymbol{S}$.

Under de nevnte forutsetningene er som sagt $\boldsymbol{L}$ bevart, dvs. at $[H_0, \boldsymbol{L}] = 0$. Paritetstransformasjonen $\boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$ gir at $\boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \mapsto \mathrm{i}\hbar\nabla = -\boldsymbol{p}$ og $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \mapsto (-\boldsymbol{r}) \times (-\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = \boldsymbol{L}$. Med andre ord: $\boldsymbol{r}$ og $\boldsymbol{p}$ er odde og $\boldsymbol{L}$ er like under rominversjon, og derfor kommuterer operatorene $P$ og $\boldsymbol{L}$. Dermed kan vi plukke ut fire observable som alle kommuterer innbyrdes og følgelig kan kvantiseres samtidig, nemlig (for eksempel) $H_0$, $P$, $\boldsymbol{L}^2$ og $L_z$. Det er altså mulig å velge et fullstendig sett av tilstander $\psi_i$ og $\psi_f$ som oppfyller følgende egenverdiligninger,

$$\begin{aligned} H_0\psi_i &= E_i\psi_i \;, \quad P\psi_i = \eta_i\hbar\psi_i \;, \quad \boldsymbol{L}^2\psi_i = \ell_i(\ell_i+1)\hbar^2\psi_i \;, \quad L_z\psi_i = m_i\hbar\psi_i \;, \\ H_0\psi_f &= E_f\psi_f \;, \quad P\psi_f = \eta_f\hbar\psi_f \;, \quad \boldsymbol{L}^2\psi_f = \ell_f(\ell_f+1)\hbar^2\psi_f \;, \quad L_z\psi_f = m_f\hbar\psi_f \;. \end{aligned} \tag{64}$$

Det mest generelle tilfellet er at tilstandene $\psi_i$ og $\psi_f$ er lineærkombinasjoner av tilstander med bestemte kvantetall $E$, $\ell$ og $m$.

Paritetskvantetallet $\eta$ og dreieimpulskvantetallet $\ell$ henger sammen ved at $\eta = (-1)^\ell$. Egentilstandene for $\boldsymbol{L}^2$ og $L_z$ er nemlig de sfærisk harmoniske funksjonene $Y_{\ell m} = Y_{\ell m}(\vartheta, \phi)$. At $\boldsymbol{r} \mapsto -\boldsymbol{r}$ betyr at $\vartheta \mapsto \pi - \vartheta$ og $\phi \mapsto \phi \pm \pi$, og vi har generelt at

$$Y_{\ell m}(\pi - \vartheta, \phi \pm \pi) = (-1)^\ell \, Y_{\ell m}(\vartheta, \phi) \;. \tag{65}$$

For eksempel har vi at $Y_{11}(\pi - \vartheta, \phi \pm \pi) = -Y_{11}(\vartheta, \phi)$, fordi

$$Y_{11}(\vartheta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \, \sin\vartheta \, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} \;. \tag{66}$$

Og relasjonen $\eta = (-1)^\ell$, ligning (65), følger da av at

$$Y_{\ell m} = \text{konstant} \, (L_-)^{\ell - m} (Y_{11})^\ell \;. \tag{67}$$

Her er $Y_{11}$ odde under paritetstransformasjonen, mens $L_- = L_x - \mathrm{i}L_y$ er like.

Utvalgsregelen for paritet som vi utledet ovenfor, at $\eta_f = -\eta_i$ for en elektrisk dipolovergang, gir da at

$$(-1)^{\ell_f} = -(-1)^{\ell_i} \;. \tag{68}$$

Spesielt kan vi ikke ha $\ell_f = \ell_i$, men vi må ha

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \ldots \;. \tag{69}$$

Som vi nå skal se, må vi faktisk ha

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = \pm 1 \;. \tag{70}$$

Integralet i ligning (51) kan vi se på som et skalarprodukt mellom to bølgefunksjoner $\psi_f$ og $\boldsymbol{r}\psi_i$. Riktignok er $\boldsymbol{r}\psi_i$ en vektor, men vi kan ta for oss den ene komponenten av vektoren, f.eks. $x$-komponenten $x\psi_i$.

Nå har vi et generelt teorem som sier at hvis $A$ er en Hermitesk operator, med egentilstander $\psi_1$ og $\psi_2$ slik at $A\psi_1 = a_1\psi_1$ og $A\psi_2 = a_2\psi_2$, der $a_1$ og $a_2$ er egenverdier, dvs. reelle eller komplekse tall, så må for det første $a_1$ og $a_2$ være reelle tall, og for det andre må enten $a_1 = a_2$ eller

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_2^*\,\psi_1 = 0\ . \tag{71}$$

Beviset bruker direkte definisjonen på en Hermitesk operator, nemlig at

$$0 = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ (A\psi_2)^*\,\psi_1 - \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_2^*\,(A\psi_1) = (a_2^* - a_1)\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_2^*\,\psi_1\ . \tag{72}$$

To spesialtilfeller av denne identiteten er at

$$0 = (a_1^* - a_1)\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ |\psi_1|^2 = (a_2^* - a_2)\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ |\psi_2|^2\ , \tag{73}$$

som viser at $a_1^* = a_1$ og $a_2^* = a_2$. Dermed følger det at hvis $a_1 \neq a_2$, så må

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_2^*\,\psi_1 = 0\ . \tag{74}$$

I det integralet som interesserer oss her,

$$d_x = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\,(x\psi_i) = 0\ , \tag{75}$$

har vi forutsatt at $\psi_f$ er en egentilstand for $\boldsymbol{L}^{\,2}$ og $L_z$ med egenverdier henholdsvis $\ell_f(\ell_f+1)\hbar^2$ og $m_f\hbar$. Vi kan da si uten videre at integralet blir null dersom ikke bølgefunksjonen $x\psi_i$ inneholder en komponent som er en egentilstand for $\boldsymbol{L}^{\,2}$ og $L_z$ med egenverdier $\ell_f(\ell_f+1)\hbar^2$ og $m_f\hbar$. Følgelig må vi studere hvordan dreieimpulsoperatoren $\boldsymbol{L}$ virker på $x\psi_i$, for å se hvilke verdier av $\ell$ og $m$ som kan forekomme.

Fordi $\boldsymbol{L} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r}\times\nabla$ er en derivasjonsoperator, har vi at

$$\boldsymbol{L}(x\psi_i) = (\boldsymbol{L}x)\,\psi_i + x\,(\boldsymbol{L}\psi_i)\ . \tag{76}$$

Men det betyr at vi rent formelt kan se på $\boldsymbol{L}$ som en sum, $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2$, av to dreieimpulsoperatorer $\boldsymbol{L}_1$ og $\boldsymbol{L}_2$, der $\boldsymbol{L}_1$ virker på den første faktoren og $\boldsymbol{L}_2$ virker på den andre faktoren i produktet $x\psi_1$. Vi har også at

$$\boldsymbol{L}^{\,2}(x\psi_i) = (\boldsymbol{L}^{\,2}x)\,\psi_i + 2(\boldsymbol{L}x)\cdot(\boldsymbol{L}\psi_i) + x\,(\boldsymbol{L}^{\,2}\psi_i)\ , \tag{77}$$

som tilsvarer at $\boldsymbol{L}^{\,2} = (\boldsymbol{L}_1 + \boldsymbol{L}_2)^2 = \boldsymbol{L}_1^2 + 2\boldsymbol{L}_1\cdot\boldsymbol{L}_2 + \boldsymbol{L}_2^2$. Når vi skal undersøke innholdet av $\ell$ og $m$ i funksjonen $x\psi_i$, så kan vi altså bruke teorien for addisjon av dreieimpulser. Vi vet fra den teorien at når vi multipliserer sammen to bølgefunksjoner med kvantetall henholdsvis $\ell_1, m_1$ og $\ell_2, m_2$, så får vi et totalt kvantetall $m = m_1 + m_2$, simpelthen fordi $L_z = L_{1z} + L_{2z}$, og vi får flere mulige verdier av det totale kvantetallet $\ell$. Nærmere bestemt får vi en tilstand for hver verdi av $\ell$ slik at $|\ell_1 - \ell_2| \le \ell \le \ell_1 + \ell_2$.

Spørsmålet blir nå hvilke verdier av kvantetallene $\ell$ og $m$ som funksjonen $x$, eller mer generelt alle de tre funksjonene $x$, $y$ og $z$, har. Svaret er at de alle har $\ell = 1$, mens $z = r\cos\vartheta$ har $m = 0$, og $x \pm \mathrm{i}y = r\sin\vartheta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi}$ har $m = \pm 1$. Helt eksplisitt har vi nemlig at

$$\begin{aligned} rY_{1,0}(\vartheta,\phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,r\cos\vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,z\ , \\ rY_{1,\pm 1}(\vartheta,\phi) &= \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,r\sin\vartheta\,\mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,(x \pm \mathrm{i}y)\ . \end{aligned} \tag{78}$$

Alternativt kan vi sjekke eksplisitt at f.eks. $\boldsymbol{L}^2 x = 2\hbar^2 x$, ved hjelp av de eksplisitte formlene

$$L_x = -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\ ,\quad L_y = -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\ ,\quad L_z = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\ . \tag{79}$$

Vi har spesielt at $L_x x = 0$, $L_y^2 x = L_y(-\mathrm{i}\hbar z) = \hbar^2 x$, $L_z^2 x = L_z(\mathrm{i}\hbar y) = \hbar^2 x$, og dermed at

$$\boldsymbol{L}^2 x = L_x^2 x + L_y^2 x + L_z^2 x = 2\hbar^2 x\ . \tag{80}$$

Av dette slutter vi at en elektrisk dipolovergang er mulig bare dersom $\ell_f$ er enten $\ell_i - 1$, $\ell_i$ eller $\ell_i + 1$. Siden muligheten $\ell_f = \ell_i$ er utelukket på grunn av paritetsargumentet ovenfor, er det bare to muligheter igjen, nemlig $\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = \pm 1$.

Her har vi bare sett på utvalgsreglene for elektrisk dipolstråling. I de tilfellene der den er tillatt, vil den som regel dominere. I de tilfellene der den er forbudt, i følge utvalgsreglene, må en se på andre mulige mekanismer. Vi kan ta for oss på lignende måte neste ledd i rekkeutviklingen i ligning (40), eventuelt neste ledd igjen, og så videre. Vi kan også gå helt tilbake til ligning (1) og ta med det kvadratiske leddet $|\boldsymbol{A}|^2$.

## $N$ elektroner

Så langt har vi, i hvert fall rent formelt, regnet med bare ett elektron, men mange av idéene kan overføres uten videre til det regnestykket vi får med $N$ elektroner. La oss se litt nærmere på den elektriske dipolapproksimasjonen, som et eksempel på overgangen fra ett til $N$ elektroner. Alt vi trenger gjøre, er å modifisere ligning (51), og skrive

$$\boldsymbol{d} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*\left(\sum_{j=1}^{N}\boldsymbol{r}_j\right)\psi_i\ . \tag{81}$$

Dessuten må vi huske at hver av bølgefunksjonene $\psi_i$ og $\psi_f$ avhenger av $N$ elektronposisjoner $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N$.

Her kan vi stadig velge bølgefunksjonene $\psi_i$ og $\psi_f$ som egentilstander for $H_0$, $P$, $\boldsymbol{L}^2$ og $L_z$, bare med den forskjellen at $\boldsymbol{L}$ er den totale dreieimpulsen, som er summen av bidragene fra alle $N$ elektronene,

$$\boldsymbol{L} = \sum_{j=1}^{N}\boldsymbol{L}_j\ . \tag{82}$$

Fremdeles vil det gjelde at pariteten til en tilstand er $(-1)^\ell$. Dermed får vi nøyaktig samme utvalgsregel $\Delta\ell = \pm 1$ for en elektrisk dipolovergang.

# 5 Magnetisk dipol- og elektrisk kvadrupolstråling

Den elektriske dipolstrålingen vil dominere for en overgang mellom to tilstander i et atom så sant den er tillatt i følge utvalgsreglene. Når den er forbudt, må vi ta i betraktning de neste leddene i rekkeutviklingen i ligning (40), og da står førsteordensleddet $\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ for tur. Det gir et bidrag til matriseelementet $M_{fi}$ som er

$$M_{fi}^{(1)} = \mathrm{i}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\,\psi_i(\boldsymbol{r})\ . \tag{83}$$

Siden $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\epsilon} = 0$, vil koordinaten $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ alltid kommutere med impulskomponenten $\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p}$.

Det er enklest her å ta et konkret eksempel, ettersom det generelle tilfellet behandles helt tilsvarende. La oss anta f.eks. at bølgetallsvektoren $\boldsymbol{k}$ peker langs $z$-aksen, mens polarisasjonsvektoren $\boldsymbol{\epsilon}$ peker langs $y$-aksen. Det gir at

$$M_{fi}^{(1)} = \mathrm{i}k\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,zp_y\,\psi_i(\boldsymbol{r})\ . \tag{84}$$

Her kan vi prøve på et lignende knep som vi brukte ovenfor, nemlig å skrive $zp_y$ som en kommutator. Vi lykkes ikke helt med det, men vi har i hvert fall at

$$[H_0, zy] = [H_0, z]\,y + z\,[H_0, y] = \frac{\hbar}{\mathrm{i}m}\,(p_z y + zp_y)\ . \tag{85}$$

Derfor er

$$zp_y = \frac{1}{2}(zp_y + yp_z + zp_y - yp_z) = \frac{\mathrm{i}m}{2\hbar}\,[H_0, zy] - \frac{1}{2}\,L_x\ . \tag{86}$$

På tilsvarende måte som tidligere får vi at

$$\begin{aligned} M_{fi}^{(1)} &= -\frac{km}{2\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,[H_0, zy]\,\psi_i(\boldsymbol{r}) - \frac{\mathrm{i}k}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,L_x\,\psi_i(\boldsymbol{r}) \\ &= -\frac{km(E_f - E_i)}{2\hbar}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,zy\,\psi_i(\boldsymbol{r}) - \frac{\mathrm{i}k}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,L_x\,\psi_i(\boldsymbol{r})\ . \end{aligned} \tag{87}$$

Det er da ikke så vanskelig å gjette på at den generelle formelen er

$$M_{fi}^{(1)} = -\frac{m\omega_{fi}}{2}\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})\,\psi_i(\boldsymbol{r}) + \frac{\mathrm{i}}{2}\,(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\epsilon})\cdot\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{L}\,\psi_i(\boldsymbol{r})\ . \tag{88}$$

Det første integralet representerer elektrisk kvadrupolstråling, mens det andre representerer magnetisk dipolstråling. Grunnen til disse betegnelsene blir klar når en ser på vinkelfordelingen av strålingen: den er lik strålingen fra henholdsvis en oscillerende elektrisk kvadrupol og en oscillerende magnetisk dipol, altså en liten strømsløyfe.

## 5.1 Utvalgsregler

Utvalgsreglene finner vi her på tilsvarende måte som for elektrisk dipolstråling.

Begge operatorene $(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})$ og $\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ i ligning (88) bevarer pariteten til den bølgefunksjonen de opererer på. Derfor har vi med en gang den utvalgsregelen at starttilstanden $\psi_i$ og slutt-tilstanden $\psi_f$ må ha samme paritet for at en elektrisk kvadrupolovergang eller en magnetisk dipolovergang skal være mulig. Det følger da at

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \ldots\ . \tag{89}$$

Som for elektrisk dipolstråling får vi enda sterkere restriksjoner fra bevaring av dreieimpuls. For en magnetisk dipolovergang må faktisk

$$\Delta\ell = 0 \; . \tag{90}$$

For en elektrisk kvadrupolovergang finnes to muligheter til, idet de tillatte verdiene er

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = 0, \pm 2 \; . \tag{91}$$

I begge tilfellene er en overgang fra $\ell_i = 0$ til $\ell_f = 0$ forbudt.

Disse restriksjonene beviser vi på tilsvarende måte som før. Vi må ha

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = 0, \pm 1, \pm 2 \tag{92}$$

for elektrisk kvadrupolstråling, fordi operatoren $(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r})$ har dreieimpuls $\ell = 2$. Anta f.eks. som ovenfor at $(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{r}) = kyz$. Fra ligning (79) har vi da at

$$\begin{aligned} \boldsymbol{L}^2(yz) &= L_x(L_x(yz)) + L_y(L_y(yz)) + L_z(L_z(yz)) \\ &= -\mathrm{i}\hbar(L_x(y^2 - z^2) + L_y(-yx) + L_z(xz)) = 6\hbar^2 yz \; . \end{aligned} \tag{93}$$

Og, som vi vet, $6 = \ell(\ell+1)$ med $\ell = 2$. Eller vi kan observere at

$$\begin{aligned} r^2 Y_{2,0}(\vartheta,\phi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\, r^2(3\cos^2\vartheta - 1) &&= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3z^2 - r^2) \; , \\ r^2 Y_{2,\pm 1}(\vartheta,\phi) &= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\, r^2 \sin\vartheta\, \cos\vartheta\, \mathrm{e}^{\pm\mathrm{i}\phi} &&= \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,(x \pm \mathrm{i}y)z \; , \\ r^2 Y_{2,\pm 2}(\vartheta,\phi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\, r^2 \sin^2\vartheta\, \mathrm{e}^{\pm 2\mathrm{i}\phi} &&= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,(x \pm \mathrm{i}y)^2 \; , \end{aligned} \tag{94}$$

og derfor er f.eks.

$$yz = \mathrm{i}\sqrt{\frac{2\pi}{15}}\, r^2\,(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) \; . \tag{95}$$

Endelig må vi ha

$$\Delta\ell = \ell_f - \ell_i = 0, \pm 1 \tag{96}$$

for magnetisk dipolstråling, fordi operatoren $\boldsymbol{L}$ har dreieimpuls $\ell = 1$, med andre ord: den er en vektor. Hvis vi f.eks. ser på hvordan operatoren $L_x$ opererer på bølgefunksjonen $L_z\psi_i$, har vi at

$$L_x(L_z\psi_i) = (L_xL_z - L_zL_x + L_zL_x)\psi_i = [L_x, L_z]\,\psi_i + L_z(L_x\psi_i) \; . \tag{97}$$

Videre har vi at

$$\begin{aligned} L_x^2(L_z\psi_i) &= L_x([L_x, L_z]\,\psi_i + L_z(L_x\psi_i)) \\ &= [L_x, [L_x, L_z]]\,\psi_i + 2[L_x, L_z](L_x\psi_i) + L_z(L_x^2\psi_i)) \; . \end{aligned} \tag{98}$$

Vi kan altså si at $L_x$ virker på operatoren $L_z$ en gang ved at

$$L_z \mapsto [L_x, L_z] = -\mathrm{i}\hbar L_y \; , \tag{99}$$

og to ganger ved at

$$L_z \mapsto [L_x, [L_x, L_z]] = [L_x, -\mathrm{i}\hbar L_y] = \hbar^2 L_z \; . \tag{100}$$

At operatoren $L_z$ har spinn 1, betyr pr. definisjon at

$$[L_x, [L_x, L_z]] + [L_y, [L_y, L_z]] + [L_z, [L_z, L_z]] = 2\hbar^2 L_z \; . \tag{101}$$

# 6 Fotoelektrisk effekt

Formel (21) for overgangssannsynligheten gjelder like godt om slutt-tilstanden for elektronet ikke er bundet, dersom vi gjør de frie elektrontilstandene diskrete ved å innføre et endelig hjelpevolum $V_0$, f.eks. en terning med sider $L$ og volum $V_0 = L^3$. Forskjellen i dette tilfellet er at det vil være mange mulige slutt-tilstander $\psi_f$ som vi ikke vil være i stand til å se forskjell på, og som dessuten har praktisk talt samme matriseelement $M_{fi}$. Følgelig må vi summere overgangssannsynligheten over mange slutt-tilstander for å få noe som kan måles eksperimentelt.

Forutsetningen for å bruke tidsavhengig perturbasjonsteori, som vi har gjort, er at både start-tilstanden og slutt-tilstanden er egentilstander for den uperturberte Hamilton-operatoren $H_0$. Men hvis vi nå antar at fotonenergien $\hbar\omega$ er mye større enn bindingsenergien $E_i$ i start-tilstanden for elektronet, så er det en rimelig god tilnærming å anta at slutt-tilstanden er en planbølge, av formen

$$\psi_f(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_0}}\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_f\cdot\boldsymbol{r}} \; . \tag{102}$$

Elektronet i slutt-tilstanden har impuls $\boldsymbol{p}_f = \hbar\boldsymbol{k}_f$, der $\boldsymbol{k}_f$ er bølgetallsvektoren, og energien, når vi regner ikke-relativistisk og ser bort fra den potensielle energien, er

$$E_f = \frac{p_f^2}{2m} \; . \tag{103}$$

Vi antar at $\psi_f$ er periodisk med periode $L$ i hver av koordinatene $x, y, z$, slik at

$$k_{fx} = \frac{2\pi}{L}\, n_{fx} \; , \qquad k_{fy} = \frac{2\pi}{L}\, n_{fy} \; , \qquad k_{fz} = \frac{2\pi}{L}\, n_{fz} \; , \tag{104}$$

med heltallige $n_{fx}, n_{fy}, n_{fz}$. Antallet elektrontilstander med impuls mellom $p_f$ og $p_f + \mathrm{d}p_f$, og med retning innenfor en infinitesimal romvinkel $\mathrm{d}\Omega_f$, er

$$\mathrm{d}N_f = \mathrm{d}^3\boldsymbol{n}_f = \frac{V_0}{(2\pi\hbar)^3}\, p_f^2\, \mathrm{d}p_f\, \mathrm{d}\Omega_f = \frac{mV_0}{(2\pi\hbar)^3}\, p_f\, \mathrm{d}E_f\, \mathrm{d}\Omega_f = \frac{m\hbar V_0}{(2\pi\hbar)^3}\, p_f\, \mathrm{d}\omega\, \mathrm{d}\Omega_f \; , \tag{105}$$

idet fotonenergien er $\hbar\omega = E_f - E_i$. Når vi teller tilstander, ser vi bort fra elektronspinnet, fordi vi her regner med at det er bevart, altså det samme i slutt-tilstanden som i start-tilstanden.

Nå bruker vi ligning (21) til å beregne overgangssannsynligheten, summert over de aktuelle slutt-tilstandene,

$$\sum_f |a_{i\to f}|^2 = |a_{i\to f}|^2\, \mathrm{d}N_f = |A(\omega)|^2\, \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 m^2}\, |M_{fi}|^2\, \frac{m\hbar V_0}{(2\pi\hbar)^3}\, p_f\, \mathrm{d}\omega\, \mathrm{d}\Omega_f \; . \tag{106}$$

Dette uttrykket dividerer vi med antallet fotoner pr. areal, som i følge ligning (11) er

$$\frac{\mathrm{d}N_s}{\mathrm{d}A_s} = \frac{4\pi\epsilon_0 c\omega}{\hbar}\, |A(\omega)|^2\, \mathrm{d}\omega \; . \tag{107}$$

Resultatet blir tverrsnittet for den fotoelektriske effekten,

$$\mathrm{d}\sigma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\, \frac{p_f}{2\pi\hbar^2 m\omega}\, V_0 |M_{fi}|^2\, \mathrm{d}\Omega_f = \frac{\alpha p_f}{2\pi\hbar^2 m\omega}\, V_0 |M_{fi}|^2\, \mathrm{d}\Omega_f \; . \tag{108}$$

Det står igjen å beregne matriseelementet $M_{fi}$. Da antar vi at start-tilstanden er grunntilstanden i Coulomb-potensialet $-Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, nemlig

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\, \mathrm{e}^{\frac{-r}{a}} \ , \tag{109}$$

der $Za = a_0$ er Bohr-radien. Det gir at

$$M_{fi} = \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \psi_f^*(\boldsymbol{r})\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\, (\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{p})\, \psi_i(\boldsymbol{r}) = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{\sqrt{V_0\pi a^3}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_f-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\nabla)\, \mathrm{e}^{\frac{-r}{a}} \ . \tag{110}$$

Vi definerer $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}$, det betyr at $\hbar\boldsymbol{q}$ er impulsoverføringen fra fotonet til elektronet. Delvis integrasjon gir at

$$\begin{aligned} M_{fi} &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{\sqrt{V_0\pi a^3}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \mathrm{e}^{\frac{-r}{a}}(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\nabla)\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{\hbar\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{q}}{\sqrt{V_0\pi a^3}} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\ \mathrm{e}^{\frac{-r}{a}}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \\ &= \frac{\hbar\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{q}}{\sqrt{V_0\pi a^3}}\, 4\pi \int_0^\infty r^2\mathrm{d}r\ \frac{\mathrm{e}^{\frac{-r}{a}}\sin(qr)}{qr} = -\frac{\hbar\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{q}}{\sqrt{V_0\pi a^3}}\, \frac{8\pi a^3}{(1+q^2a^2)^2} \ . \end{aligned} \tag{111}$$

Det gir det differensielle tverrsnittet

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega_f} = \frac{\alpha p_f}{2\pi\hbar^2 m\omega}\, V_0|M_{fi}|^2 = \frac{32\alpha p_f a^3(\boldsymbol{\epsilon}\cdot\boldsymbol{q})^2}{m\omega(1+q^2a^2)^4} \ . \tag{112}$$