

# Теория возмущений

## 7.1 Общие положения

- Ранее были изложены основы теории излучения поля. Теперь рассмотрим методы, с помощью которых можно получить физические результаты.
- Поведение системы описывается волновой функцией или амплитудой состояния  $\Psi(t)$ , удовлетворяющей волновому уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi.$$

- Здесь  $H$  — полный гамильтониан, содержащий вклады от поля излучения  $H_{rad}$ , электронов  $H_{el}$ , и их взаимодействия с электромагнитным полем  $H_{int}$ .
- Внешнее поле или кулоновское взаимодействие между частицами включается в  $H_{el}$ , либо в член, описывающий взаимодействие  $H_{int}$ .
- Пусть  $H_0 = H_{rad} + H_{el}$  — энергия невзаимодействующих поля излучения и электронов.

## 7.1 Общие положения

- Если рассмотреть представление взаимодействия, то

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = H'_{int} \Psi', \quad H'_{int} = e^{iH_0 t/\hbar} H_{int} e^{-H_0 t/\hbar} \quad (7.1)$$

- Обозначим через  $\Psi_n$  собственное состояние оператора  $H_0$ , где индекс  $n$  включает все квантовые числа, описывающие систему фотонов и электронов, не взаимодействующих между собой.
- Пусть энергия системы в состоянии  $n$  будет  $E_n$ .
- Точное решение уравнения (7.1) можно разложить по функциям  $\Psi_n$ :

$$\Psi'(t) = \sum_n b_n(t) \Psi_n, \quad (7.2)$$

- $|b_n(t)|^2$  есть вероятность того, что система в момент времени  $t$  находится в невозмущенном состоянии  $n$ .
- Если подставить это разложение в (7.1), умножить на  $\Psi_n^*$  и проинтегрировать по всем переменным, от которых зависит  $\Psi_n$ , то можно получить

## 7.1 Общие положения

- $$i\hbar\dot{b}_n(t) = \sum_m H'_{int\ n|m} b_m(t)$$
- где  $H'_{int\ n|m}$  — матричный элемент  $H'_{int}$  для перехода  $m \rightarrow n$ .
- Так как оператор  $H_0$  диагонален, то действуя на функцию  $\Psi_n$ , умножает ее на  $E_n$ , поэтому

$$H'_{int\ n|m} = H_{n|m} e^{i(E_n - E_m)t/\hbar}$$

$$i\hbar\dot{b}_n(t) = \sum_m H_{n|m} e^{\frac{i(E_n - E_m)t}{\hbar}} b_m(t) \quad (7.3)$$

- Величина  $H_{n|m}$  не зависит от  $t$  и равна матричному элементу не зависящего от времени оператора  $H_{int}$ .

## 7.1 Общие положения

- Матричные элементы  $H_{n|m}$  отличны от нуля, если числа фотонов в состояниях  $m$  и  $n$  отличаются друг от друга на единицу.

$$i\hbar\dot{b}_n(t) = \sum_m H_{n|m} e^{\frac{i(E_n - E_m)t}{\hbar}} b_m(t) \quad (7.3)$$

- Если уравнение (7.3) выписать явно, то оно представит собой систему бесконечного числа уравнений — по одному на каждый стоящий в левой части коэффициент разложения  $b$ .
- Далее можно воспользоваться теорией возмущения, рассматривая взаимодействие с излучением  $H'_{int}$  как малую величину.

## 7.2 Вероятность перехода

- Большинство задач в теории излучения связано с вычислением вероятностей перехода.
- Пусть в момент времени  $t = 0$  система находится в определенном невозмущенном состоянии с индексом 0:

$$b_0(0) = 1, \quad b_n(0) = 0 \quad (n \neq 0) \quad (7.4)$$

- Под действием возмущения  $H'_{int}$  оно будет изменяться с течением времени, и некоторые из  $b_n$  станут отличными от нуля.
- В первом приближении будут отличны от нуля такие коэффициенты  $b_n$ , которые относятся к состояниям с числом фотонов, отличным от исходного на единицу.

## 7.2 Вероятность перехода

- Таким образом, в первом приближении

$$i\hbar\dot{b}_n = H_{n|0}b_0e^{i(E_n-E_0)t/\hbar}, \quad (7.5a)$$

$$i\hbar\dot{b}_0 = \sum_n H_{0|n}b_n e^{i(E_0-E_n)t/\hbar}, \quad (7.5b)$$

- Далее, в качестве  $b_0$  в (7.5a) можно подставить выражение (7.4):  $b_0(0) = 1$ .
- Это верно лишь для сравнительно малых времен  $t$ , пока  $b_0$  еще не изменилось заметно, но этого достаточно для вычисления вероятности перехода за единицу времени.
- Тогда решение, удовлетворяющее начальному условию (7.4), будет

$$b_n(t) = H_{n|0} \frac{e^{\frac{i(E_n-E_0)t}{\hbar}} - 1}{E_0 - E_n} \quad (7.6)$$

## 7.2 Вероятность перехода

- Вероятность обнаружить систему в момент  $t$  в состоянии  $n$ , если, при  $t = 0$  она была в невозмущенном состоянии  $0$ , равна

$$|b_n(t)|^2 = |H_{n|0}|^2 2 \frac{1 - \cos(E_n - E_0)t/\hbar}{(E_0 - E_n)^2}. \quad (7.7)$$

- Далее можно пренебречь очень короткими промежутками времени  $t$  (порядка одного периода  $\hbar/E_n$ ).
- Несмотря на предположение о достаточной малости  $t$  по сравнению с временем жизни исходного состояния  $0$  (за время  $t$  величина  $b_0$  не изменяется заметно), в равенстве (7.7) возможно перейти к пределу  $t \rightarrow \infty$ .
- Это означает, что  $t \gg \hbar/E_n$  или  $\hbar/E_0$ .
- При  $t \rightarrow \infty$  множитель, содержащий  $t$ , есть умноженное на  $t$  представление  $\delta$ -функции.
- Поэтому можно получить



## 7.2 Вероятность перехода

- $$\frac{1}{t} |b_n(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{n|0}|^2 \delta(E_n - E_0) \quad (7.8)$$
- Левая часть равенства (7.8) есть вероятность перехода за единицу времени из состояния 0 в состояние  $n$ .
- Наличие  $\delta$ -функции означает, что энергия сохраняется и переходы происходят лишь между состояниями с равной невозмущенной энергией.
- Формула (7.8) с  $\delta$ -функцией справа имеет определенный смысл, лишь тогда, когда можно интегрировать по  $E_n$  или  $E_0$ , т.е. если одно из двух состояний принадлежит непрерывному спектру.
- Далее можно умножить (7.8) на число состояний  $\rho_n dE_n$  с энергией в интервале  $dE_n$  и проинтегрировать по  $E_n$ .

## 7.2 Вероятность перехода

- $$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{n|0}|^2 \rho_n \quad (7.9)$$
- Последнее дает искомую вероятность перехода за единицу времени в первом приближении. Эта формула будет использована при изучении испускания и поглощения света.
- Рассмотрим рассеяние фотона электроном.
- Здесь должны измениться два числа заполнения  $n_\lambda$ : первичный фотон должен поглотиться, а вторичный (рассеянный) испуститься.
- В (7.9) допускается изменение лишь одного „фотонного“ числа заполнения. Чтобы описать этот процесс, необходимо перейти к следующему приближению, допуская появление двух сомножителей  $H$ .
- Напишем вместо (7.5)

## 7.2 Вероятность перехода

- $$i\hbar\dot{b}_{n'} = H_{n'|0}b_0e^{i(E_{n'}-E_0)t/\hbar}, \quad (7.10a)$$

$$i\hbar\dot{b}_n = \sum_n H_{n|n'}b_{n'}e^{i(E_n-E_{n'})t/\hbar}, \quad (7.10б)$$

- Состояния  $n'$  отличаются от исходного 0 на один фотон, а  $n'$  от  $n$  — также на один фотон. Таким образом,  $n$  отличается от 0 на два фотона.
- Нужно рассматривать лишь такие состояния  $n'$ , которые могут осуществить указанную связь между начальным и конечным состояниями 0 и  $n$ .
- Такие состояния называются промежуточными или виртуальными.
- По аналогии с предыдущим случаем решается (7.10) с подстановкой  $b_0 = 1$ .

## 7.2 Вероятность перехода

- $$b_{n'} = \frac{H_{n'|0}}{E_0 - E_{n'}} e^{\frac{i(E_{n'} - E_0)t}{\hbar}} \quad (7.11)$$

$$i\hbar \dot{b}_n = \sum_{n'} \frac{H_{n|n'} H_{n'|0}}{E_0 - E_{n'}} e^{i(E_n - E_0)t/\hbar}, \quad (7.12)$$

- Если заменить  $H_{n|0}$  составным матричным элементом

$$K_{n|0} = \sum_{n'} \frac{H_{n|n'} H_{n'|0}}{E_0 - E_{n'}}$$

- то из уравнения (7.12) можно получить вероятность перехода за единицу времени

$$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{H_{n|n'} H_{n'|0}}{E_0 - E_{n'}} \right|^2 \rho_n \quad (7.13)$$

- Этот способ можно продолжить, рассматривая все более сложные радиационные процессы, требующие еще большего числа шагов с большим количеством промежуточных состояний.

# **Радиационные процессы в первом приближении**

## 8.1 Общие положения

- Атом и поле излучения образуют две квантовомеханические системы с энергией взаимодействия  $H_{int}$ .
- Это взаимодействие (возмущение) является причиной следующих переходов невозмущенной системы (атом + излучение):
  - а) перехода атома из одного квантового состояния в другое
  - б) испускания или поглощения световых квантов.
- Поле излучения имеет непрерывный спектр. Если излучается или поглощается световой квант с импульсом  $\mathbf{k}$  ( $k = \hbar\nu$ ), его можно приписать на выбор какому-нибудь одному из очень большого числа радиационных осцилляторов:

$$\rho_k dk = \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi\hbar c)^3} \quad (8.1)$$

- имеющих одну и ту же частоту, одно и то же направление распространения и одинаковую поляризацию.
- Если пренебречь эффектами, связанными с шириной уровня, то энергия невозмущенной системы сохраняется во всех переходах, в которых испускаются или поглощаются световые кванты.

## 8.1 Общие положения

- Взаимодействие между атомом и полем излучения может вызвать радиационные переходы, когда в начальном состоянии нет световых квантов.
- Если атом возбужден в начальном состоянии, то при переходе в конечное состояние будет излучен световой квант. Такой процесс представляет собой спонтанное излучение света.
- В первом приближении испускается или поглощается лишь один световой квант. Такие переходы происходят прямо без промежуточных состояний. Вероятности переходов даются матричными элементами энергии взаимодействия  $H_{int}$  для прямого перехода из начального состояния в конечное.
- В теории излучения и поглощения можно ограничиться нерелятивистским приближением, поэтому будем использовать следующее взаимодействие:

$$H_{int} = -\frac{e}{\mu} (\mathbf{pA}) \quad (8.2)$$

- Второй член, пропорциональный  $A^2$ , приводит к переходам, в которых участвуют два кванта, поэтому этим членом можно пренебречь.

## 8.1 Общие положения

- Матричные элементы оператора (8.2) для излучения или поглощения кванта с импульсом  $\mathbf{k}_\lambda$  даются формулами:

$$H_{an_{\lambda+1}|bn_\lambda} = H_{an_{\lambda+1}|bn_\lambda}^* = -\frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2 c^2}{k_\lambda}} \sqrt{n_\lambda + 1} \int \psi_a^* p_e e^{-(\chi_\lambda \mathbf{r})i} \psi_b \quad (8.2')$$

- где  $p_e$  — компонента импульса электрона  $\mathbf{p}$  в направлении поляризации фотона  $\mathbf{k}_\lambda$ ;
- $\chi_\lambda = \mathbf{k}_\lambda / \hbar c$  — вектор направления распространения фотона.
- Для простоты ограничимся случаем одного электрона.



## 8.2 Излучение

- Вычислим сначала вероятность излучения света.
- Предположим, что имеются два невырожденных атомных состояния  $a, b$  с энергиями  $E_b > E_a$ .
- Согласно закону сохранения энергии, могут излучаться лишь световые кванты с энергией

$$k = \hbar\nu = E_b - E_a \quad (8.3)$$

- Уравнение (8.3) -- условие частот Бора.
- Вероятность перехода за единицу времени, согласно (7.9), будет равна

$$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_E |H|^2 \quad (8.4)$$

- где  $\rho_E$  -- число конечных состояний с энергиями между  $E$  и  $E + dE$ .  
В качестве  $\rho_E$  подставляется число радиационных осцилляторов  $\rho_k$ .
- Энергия конечного состояния равна  $k + E_a = E$ , и потому  $dE = dk$ ,  $\rho_E = \rho_k$ .
- Подставляя уравнение (8.1) и выражение для матричных элементов (8.2') в формулу (8.4), можно получить:

## 8.2 Излучение

- Вероятность излучения светового кванта за единицу времени:

$$wd\Omega = \frac{e^2}{\mu^2} \frac{v d\Omega}{2\pi\hbar c} \left| (p_e e^{-i(\chi\mathbf{r})})_{ab} \right|^2 (\bar{n}_\nu + 1). \quad (8.5)$$

- Можно предположить, что длина волны излученного света  $1/\chi$  велика по сравнению с размерами атома. Если обозначить энергию атома через  $E$ , то длина волны составит по порядку величины

$$\lambda \sim \frac{\hbar c}{E} \quad (8.6)$$

- С другой стороны, размеры атома  $a$  примерно равны

$$E \sim \frac{e^2}{a} \quad \text{или} \quad a \sim \frac{e^2}{E}. \quad (8.7)$$

- Поскольку  $\hbar c/e^2 = 137$ , то  $\lambda$  велико по сравнению с  $a$ .
- Поэтому множитель  $e^{-i(\chi\mathbf{r})}$  в формуле (8.5) можно опустить, так как он почти постоянен в области, где  $\psi_a$  или  $\psi_b$  отличны от нуля.
- Вводя обозначение  $\Theta$  для угла между направлением поляризации и вектором  $\mathbf{v}$ , можно найти для вероятности перехода

## 8.2 Излучение

- $$wd\Omega = \frac{e^2 v d\Omega}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{v}_{ab}|^2 \cos^2 \Theta (\bar{n}_\nu + 1) \quad (8.8)$$
- где  $|\mathbf{v}_{ab}|^2 = v_{xab}^2 + v_{yab}^2 + v_{zab}^2$ , причем  $v_{xab}$  — матричный элемент  $x$ -компоненты скорости  $v$ , соответствующий переходу  $b \rightarrow a$ .

- Так как в квантовой теории

$$v_{xab} \equiv \dot{x}_{ab} = -i\nu x_{ab},$$

- получаем

$$wd\Omega = \frac{e^2 v^3 d\Omega}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{x}_{ab}|^2 \cos^2 \Theta (\bar{n}_\nu + 1) \quad (8.9)$$

- Согласно формуле (8.9) вероятность излучения состоит из двух частей.
- Первая часть не зависит от интенсивности радиации, имевшейся до излучения. Она соответствует спонтанному излучению и отлична от нуля, даже если  $\bar{n}_\nu = 0$ .
- Вторая часть пропорциональна интенсивности радиации  $\bar{n}_\nu$  частоты  $\nu$ , имевшейся до процесса излучения. Она приводит к вынужденному излучению.

## 8.2 Излучение

- Полную интенсивность излучения за единицу времени можно получить из формулы (8.9), если умножить ее на  $\hbar\nu$  и проинтегрировать по всем углам.
- Суммируя сначала по направлениям поляризации, можно получить  $\sin^2 \theta$  вместо  $\cos^2 \theta$ , где  $\theta$  — угол между вектором  $\mathbf{x}$  (положение электрона по отношению к ядру) и направлением распространения  $\mathbf{k}$ .

- Для спонтанного излучения: 
$$S d\Omega = \frac{e^2 \nu^4 d\Omega}{2\pi c^3} |\mathbf{x}_{ab}|^2 \sin^2 \theta \quad (8.10)$$

- (8.10) дает интенсивность излучения за единицу времени в направлении  $\mathbf{k}$ .
- Полная интенсивность получается интегрированием (8.10) по всем углам

$$S = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^3} \nu^4 |\mathbf{x}_{ab}|^2 \quad (8.11)$$

- Формулы (8.10) и (8.11) почти тождественны с формулами классической теории. В последних следует заменить среднее по времени от координаты осциллятора  $\overline{x^2}$  матричным элементом той же величины, соответствующим переходу  $b \rightarrow a$ .

## 8.2 Излучение

- $$w d\Omega = \frac{e^2 v^3 d\Omega}{2\pi\hbar c^3} |\mathbf{x}_{ab}|^2 \cos^2 \Theta (\bar{n}_\nu + 1) \quad (8.9)$$
- Порядок величины вероятности перехода за единицу времени составит, согласно формулам (8.9), (8.6), (8.7) (полагая  $x_{ab} \sim a$ ),

$$w \sim \frac{e^2}{\hbar c^3} v^3 a^2 \sim \frac{1}{137} \left(\frac{va}{c}\right)^2 v \sim \frac{v}{(137)^3} \quad (8.12)$$

- т. е. порядка  $10^8 \text{ сек.}^{-1}$  для оптической области,
- $10^{11} \text{ сек.}^{-1}$  для рентгеновских лучей и  $10^{14} \text{ сек.}^{-1}$  для  $\gamma$ -лучей.
- Результат не зависит от массы излучающей частицы, однако зависит от заряда.

## 8.3 Поглощение

- Аналогично можно вычислить вероятность поглощения светового кванта.
- Рассмотрим пучок света интенсивности  $I_0(\nu)d\nu$ , проходящий из заданного направления внутри элемента телесного угла  $d\Omega$ .
- Поглощаемый световой квант может быть у любого радиационного осциллятора из интервала частот  $d\nu$ .
- Если в начальном состоянии среднее число квантов на осциллятор равно  $\bar{n}_\nu$  то интенсивность  $I_0(\nu)$  дается формулой

$$I_0(\nu)d\nu = \bar{n}_\nu \hbar \nu c \frac{k^2 dk d\Omega}{(2\pi \hbar c)^3} = \bar{n}_\nu \frac{\nu^3 d\Omega d\nu}{(2\pi)^3 c^2} \hbar \quad (8.13)$$

- Суммирование по всем таким радиационным осцилляторам дает для вероятности перехода за единицу времени снова формулу (8.4), где  $\rho_E$  — уже число начальных состояний.

$$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_E |H|^2 \quad (8.4)$$

## 8.3 Поглощение

- $$wd\Omega = \frac{e^2}{\mu^2} \frac{\nu d\Omega}{2\pi\hbar c} \left| (p_e e^{i(\chi\mathbf{r})})_{ba} \right|^2 \bar{n}_\nu \quad (8.14)$$

- Аналогично можно найти вероятность поглощения.
- Коэффициент пропорциональности в точности такой же, как и в случае испускания. Поэтому отношение обеих вероятностей равно

$$\frac{w_{rad}}{w_{abs}} = \frac{\bar{n}_\nu + 1}{\bar{n}_\nu} \quad (8.15)$$

- На том же основании, что и в случае излучения, можно опустить множитель  $e^{i(\chi\mathbf{r})}$  в формуле (8.14).
- Усредняя по всем ориентациям атома (т. е. по направлениям  $x$ ,  $\overline{\cos^2 \Theta} = 1/3$ ) по отношению к падающему пучку и вводя вместо  $\bar{n}_\nu$  первичную интенсивность  $I_0(\nu)$  по формуле (8.13), найдем энергию, поглощенную за единицу времени:

$$S = \frac{4\pi^2}{3} \frac{e^2}{\hbar c} \nu |\mathbf{x}_{ba}|^2 I_0(\nu) \quad (8.16)$$

## 9.1 Теория естественной ширины линии. Основные понятия

- При классическом рассмотрении процессов испускания и поглощения света линия, излученная осциллятором, не являлась бесконечно узкой.
- Она имела естественную ширину  $\gamma$  соответствующую распределению интенсивности

$$I(\nu) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4}, \quad (9.1)$$

- где  $\nu_0$  — частота осциллятора. Своим происхождением эта естественная ширина обязана силе самодействия электрона.



## 9.2 Атом с двумя состояниями

- Рассмотрим случай, когда атом может находиться только в двух состояниях  $a, b$  ( $E_b > E_a$ ). Учтем лишь те состояния, в которые возможны прямые переходы из начального состояния (первое приближение по  $H$ ).
- Предположим, что в момент  $t = 0$  атом возбужден и световые кванты отсутствуют. Тогда можно ограничиться рассмотрением таких состояний, из которых атом перескакивает в низшее состояние, испуская один световой квант  $\hbar\nu$  с частотой, примерно равной  $E_b - E_a$ .
- Обозначая амплитуды вероятности через  $b_{b0}$  и  $b_{a1\lambda}$  найдем

$$i\hbar\dot{b}_{b0} = \sum_{\lambda} H_{b0|a1\lambda} b_{a1\lambda} e^{i(E_b - E_a - k_{\lambda})t/\hbar}, \quad (9.2a)$$

$$i\hbar\dot{b}_{a1\lambda} = H_{a1\lambda|b0} b_{b0} e^{i(E_a - E_b + k_{\lambda})t/\hbar}, \quad (9.2б)$$

- Начальными условиями будут

$$b_{b0}(0) = 1, \quad b_{a1\lambda}(0) = 0. \quad (9.3)$$

- Попытаемся решить уравнения (9.2), полагая

## 9.2 Атом с двумя состояниями

- $$b_{b0}(t) = e^{-\gamma t/2}, \quad (9.4)$$
- т. е. предполагая, что вероятность нахождения атома в возбужденном состоянии убывает экспоненциально со временем жизни  $1/\gamma$ .
- Если подставить выражение (9.4) в (9.2б), то можно получить дифференциальное уравнение, решение которого можно подставить в уравнение (9.2а), и провести дополнительные вычисления, в результате которых можно получить действительную часть  $\gamma$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int \rho_k |H|^2 d\Omega = w_{ab} \quad (9.5)$$

- Согласно (8.4),  $\gamma$  как раз равна полной вероятности спонтанного излучения  $b \rightarrow a$  за единицу времени.

$$w_{n|0} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_E |H|^2 \quad (8.4)$$

## 9.2 Атом с двумя состояниями

- Распределение интенсивности излученной линии дается функцией вероятности конечного состояния  $b_{a1\lambda}$ .
- По истечении промежутка времени  $t \gg 1/\gamma$ , когда атом скорее всего перейдет вниз, вероятность испускания кванта с энергией  $\hbar\nu_\lambda$  будет:

$$|b_{a1\lambda}(\infty)|^2 = \frac{|H|^2}{\hbar^2} \frac{1}{(\nu_\lambda - \nu_0)^2 + \gamma^2/4}, \quad (9.6)$$

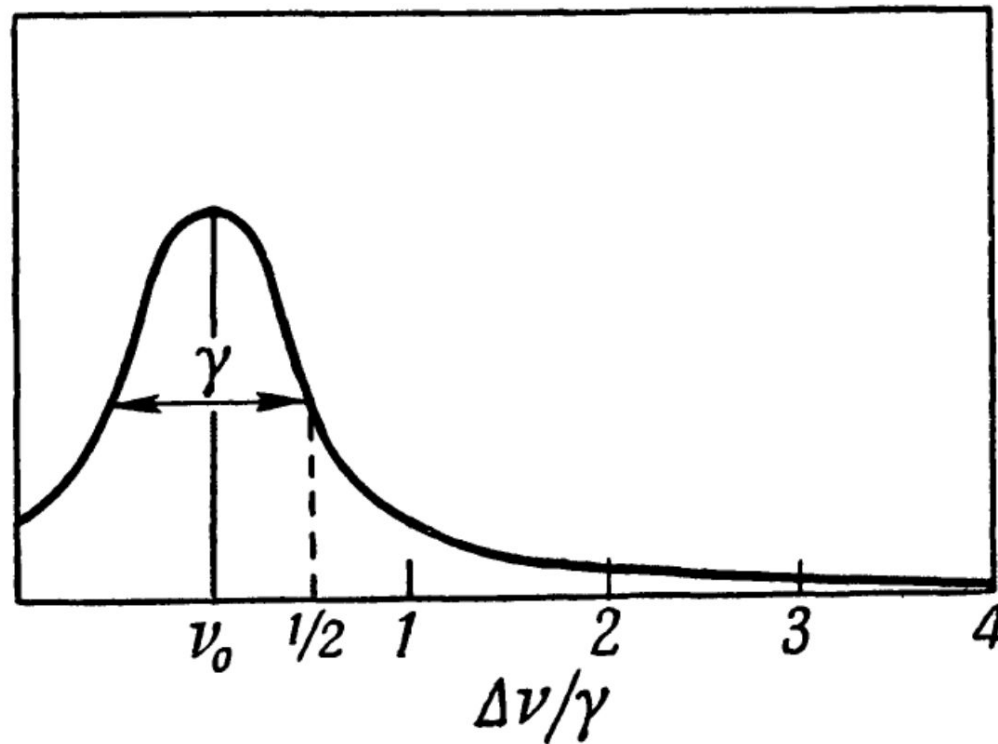
- или, интегрируя по всем направлениям распространения, согласно (9.5), получаем

$$I(\nu)d\nu = \hbar\nu\rho_k dk \int |b_{a1\lambda}(\infty)|^2 d\Omega = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{\hbar\nu d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4}. \quad (9.7)$$

- Полная интенсивность есть  $\hbar\nu = I_0$ . Формула (9.7) тождественна классической, и  $\gamma$  означает вероятность перехода за единицу времени.

## 9.2 Атом с двумя состояниями

- Поэтому в квантовой теории спектральная линия имеет то же распределение интенсивности, что и в классической теории. Ширина линии в точке, где интенсивность достигает половины своего максимального значения, равна полной вероятности перехода за единицу времени. Максимум интенсивности падает на частоту  $\nu_0$ , даваемую разностью энергий двух состояний атома.



## 9.2 Атом с двумя состояниями

- Связь между полушириной и вероятностью перехода можно получить из соотношения неопределенностей для энергии и времени:

$$\Delta E \Delta t = \hbar$$

- которое утверждает, что энергия системы известна лишь с точностью  $\Delta E$ , если на ее измерение затрачено время  $\Delta t$ .
- В данном случае возбужденное состояние имеет время жизни  $1/\gamma$  благодаря отличию от нуля вероятности радиационного перехода.
- Поэтому энергия возбужденного состояния определена лишь в пределах интервала  $\Delta E = \hbar\gamma$ , а это означает, что уровень энергии  $E_b$  имеет ширину  $\Delta E_b \approx \hbar\gamma$ .
- Тогда частота излученной линии будет иметь такую же ширину  $\Delta\nu \sim \gamma$ .

## 9.3 Несколько атомных состояний

- Случай, когда атом имеет несколько состояний  $a, b, c, \dots$ , более сложен.
- Если обозначать атомные уровни в порядке возрастания их энергий через  $a_1, a_2, \dots$ , то можно, согласно формуле (9.6), приписать каждому уровню  $a_i$  некоторую ширину, даваемую суммой вероятностей всех переходов из  $a_i$  на все низшие уровни

$$\frac{\Delta E_{a_i}}{\hbar} \equiv \gamma_i = \sum_{j < i} w_{a_j | a_i}, \quad (9.8)$$

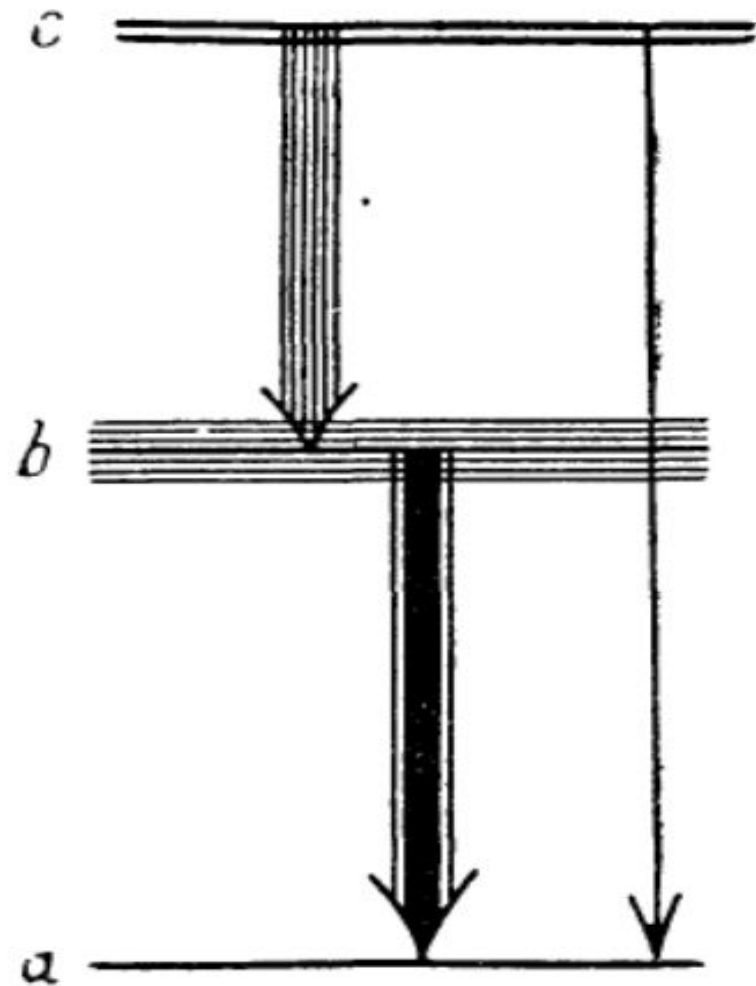
- где  $w_{a_j | a_i}$  — вероятность перехода  $a_i \rightarrow a_j$ .
- Ширина некоторой линии  $a_i \rightarrow a_k$ , дается суммой ширин двух уровней  $a_i$  и  $a_k$

$$\gamma_{ki} = \gamma_i + \gamma_k. \quad (9.9)$$

- Распределение интенсивности снова классическое с  $\gamma = \gamma_{ki}$ .

## 9.3 Несколько атомных состояний

- Однако, в квантовой теории может получиться, что даже слабая линия довольно широка.
- Рассмотрим, например, случай с тремя уровнями  $a, b, c$ ,
- Вероятности всех переходов из высшего уровня  $c$  малы, а потому  $c$  — узкий уровень. Из  $b$  к основному уровню  $a$  (всегда резкому) ведет сильная линия, поэтому уровень  $b$  — широкий.
- Согласно (9.9), линия  $c \rightarrow b$  должна также быть широкой, хотя вероятность перехода очень мала. Линия  $c \rightarrow a$ , с другой стороны, узкая, поскольку она соединяет два узких уровня.



## 9.4 Поглощение

- Форма линии поглощения должна совпадать с формой линии испускания, если падающий пучок света имеет постоянную интенсивность в области ширины линии. Это следует из общих соображений о равновесии (закон Кирхгофа).
- Пусть  $I_0(\nu) = I_0(\nu_0)d\nu$  обозначает интенсивность первичного пучка.
- Тогда за единицу времени в переходе  $a \rightarrow b$  будет поглощена энергия из интервала от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , равная

$$S(\nu)d\nu = w_{ab} \frac{\pi^2 c^2}{\nu_0^2} \frac{\gamma}{2\pi} \frac{I_0(\nu_0)d\nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4} \quad (\gamma = \gamma_a + \gamma_b) \quad (9.10)$$

- где  $w_{ab}$  — вероятность спонтанного излучения при переходе  $b \rightarrow a$ .



## 9.4 Поглощение

- Рассматривая слой толщины  $\Delta x$ , содержащий  $N$  атомов на  $1 \text{ см}^2$  в поглощающем состоянии  $a$ , можно определить коэффициент поглощения на  $1 \text{ см}$  первичного светового пучка  $\tau(\nu)$ :

$$\tau(\nu) = \frac{S(\nu)}{I_0(\nu_0)} N = N w_{ab} \frac{\pi^2 c^2}{\nu_0^2} \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2/4} \quad (9.11)$$

- Если частоты сильно удалены от максимума, то  $(\nu - \nu_0)^2 \gg \gamma^2$  и коэффициент поглощения убывает как квадрат разности частот  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ . (Эта разность связана с длиной волны соотношением  $2\pi\Delta\lambda = 2\pi c\Delta\nu/\nu^2$ ).
- В этом случае отношение поглощенной интенсивности к первичной определяется соотношением

$$\tau(\lambda)\Delta x = N\Delta x w_{ab} \gamma \frac{\pi\lambda^6}{2c^2\Delta\lambda^2}. \quad (9.12)$$

- (Здесь длина волны равна  $2\pi\lambda$ .)

## 9.5 Другие причины уширения линий

- Помимо затухания, связанного с испусканием излучения, имеется несколько механизмов, которые приводят к уширению линий.
- а) В газе при температуре  $T$  атомы (массы  $M$ ) движутся со скоростями, распределенными по закону Максвелла:  $e^{-v_x^2 M/2kT}$ .
- Если наблюдается свет, испущенный в  $x$ -направлении, то линия будет смещена вследствие эффекта Доплера на величину:

$$\Delta\nu = \frac{v_0 v_x}{c}. \quad (9.13)$$

- Усредняя, получаем в силу этого широкую линию с распределением интенсивности

$$I(\nu) = \text{const } d\nu e^{-Mc^2 \Delta\nu^2 / 2\nu_0^2 kT} \quad (9.14)$$

- и с шириной на половине максимума

$$\delta = \nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2}. \quad (9.15)$$

## 9.5 Другие причины уширения линий

- 

$$\delta = \nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2}. \quad (9.15)$$

- Допплеровская ширина  $\delta$  намного больше естественной ширины  $\gamma$ .
- Однако распределение интенсивности экспоненциальное, а потому быстро убывающее с ростом расстояния от максимума  $\Delta\nu$  в отличие от естественной ширины, которая имеет очень длинный хвост, убывающий лишь как  $1/\Delta\nu^2$ .
- Поэтому интенсивность, наблюдаемая на большом расстоянии от максимума (т. е. если  $\Delta\nu \gg \delta$ ), соответствует естественной ширине.

## 9.5 Другие причины уширения линий

- 
- б) В газе конечной плотности возбужденный атом испытывает столкновения с соседними атомами. Эти столкновения могут привести к переходу на основной уровень.
- Действие таких столкновений на ширину линии можно описать следующим образом:
- если число эффективных столкновений за 1 с есть  $\Gamma$ , то время жизни возбужденного состояния  $b$  укорачивается. Общее число переходов за 1 с (радиационные переходы + переходы, обусловленные столкновениями) равно теперь  $\gamma + \Gamma$ . Поэтому ширина уровня  $b$  будет равна

$$\frac{\Delta E_b}{\hbar} = \gamma + \Gamma \quad (9.16)$$

- Испущенная линия имеет такое же распределение интенсивности, как и естественная линия (9.10), с той лишь разницей, что  $\gamma$  теперь следует заменить на  $\gamma + \Gamma$ .
- При очень малых плотностях эффект уширения, вызванный столкновениями,

## Заключение

- Изложенные приложения теории возмущения к различным процессам поглощения и излучения основаны на разложении в ряд по степеням электрического заряда  $e$ , играющего роль константы связи между заряженными частицами и полем излучения.
- Рассмотрены члены первого порядка по  $e$ . Такой подход позволил получить соответствие между классической и квантовой теорией. Учет членов разложения более высоких порядков приводит к возникновению радиационных поправок.