ГЛАВА VI

# РАССЕЯНИЕ СВЕТА

## § 59. Тензор рассеяния

Рассеяние фотона электронной системой (будем для определенности говорить об атоме) представляет собой поглощение начального фотона **k** с одновременным испусканием другого фотона **k**$'$. При этом атом может остаться либо на начальном, либо на каком-то другом дискретном уровне энергии. В первом случае частота фотона не меняется (*рэлеевское*, или *несмещенное рассеяние*), а во втором — меняется на величину

$$\omega' - \omega = E_1 - E_2, \qquad (59,1)$$

где $E_1$, $E_2$ — начальная и конечная энергии атома (*комбинационное*, или *смещенное рассеяние*) [1]). Если начальное состояние атома является основным, то при комбинационном рассеянии $E_2 > E_1$, так что $\omega' < \omega$ — рассеяние происходит с уменьшением частоты (так называемый *стоксов* случай). При рассеянии же на возбужденном атоме возможен как стоксов, так и *антистоксов* ($\omega' > \omega$) случай.

Поскольку оператор электромагнитного возмущения не имеет матричных элементов для переходов с одновременным изменением двух фотонных чисел заполнения, эффект рассеяния появляется лишь во втором приближении теории возмущений. Его надо рассматривать как происходящий через определенные промежуточные состояния, которые могут быть двух типов:

I. Фотон **k** поглощается, атом переходит в одно из своих возможных состояний $E_n$; при последующем переходе в конечное состояние испускается фотон **k**$'$.

II. Испускается фотон **k**$'$, атом переходит в состояние $E_n$; при переходе в конечное состояние поглощается фотон **k**.

Роль матричного элемента для рассматриваемого процесса играет сумма (см. III (43,7))

$$V_{21} = \sum_n{}' \left( \frac{V'_{2n} V_{n1}}{\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_n^{\mathrm{I}}} + \frac{V_{2n} V'_{n1}}{\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_n^{\mathrm{II}}} \right), \qquad (59,2)$$

[1]) В этой главе величины, относящиеся к начальному и конечному состояниям рассеивающей системы, отмечены индексами 1 и 2.

где начальная энергия системы «атом + фотоны» $\mathscr{E}_1 = E_1 + \omega$, а энергии промежуточных состояний

$$\mathscr{E}_n^{\mathrm{I}} = E_n, \quad \mathscr{E}_n^{\mathrm{II}} = E_n + \omega + \omega',$$

$V_{..}$ — матричные элементы поглощения фотона $\mathbf{k}$, $V'_{..}$ — матричные элементы испускания фотона $\mathbf{k}'$; начальное состояние из суммирования по $n$ исключается (что отмечено штрихом у знака суммы). Сечение рассеяния

$$d\sigma = 2\pi |V_{21}|^2 \frac{\omega'^2 \, do'}{(2\pi)^3}, \tag{59,3}$$

где $do'$ — элемент телесного угла для направлений $\mathbf{k}'$. Энергия света $dI'$, рассеянного (в 1 с) в телесный угол $do'$, выражается через интенсивность $I$ (плотность потока энергии) падающего света формулой

$$dI' = I \frac{\omega'}{\omega} d\sigma.$$

Будем считать, что длины волн начального и конечного фотонов велики по сравнению с размерами $a$ рассеивающей системы. Соответственно этому рассматриваем все переходы в дипольном приближении. Если описывать состояния фотонов плоскими волнами, то этому приближению отвечает замена множителей $e^{i\mathbf{kr}}$ единицей. Тогда волновые функции фотонов (в трехмерно поперечной калибровке)

$$\mathbf{A}_{\mathbf{e}\omega} = \sqrt{4\pi} \frac{\mathbf{e}}{\sqrt{2\omega}} e^{-i\omega t}, \quad \mathbf{A}_{\mathbf{e}'\omega'} = \sqrt{4\pi} \frac{\mathbf{e}'}{\sqrt{2\omega'}} e^{-i\omega' t}.$$

В рассматриваемых условиях оператор электромагнитного взаимодействия может быть написан в виде

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}}\hat{\mathbf{E}}, \tag{59,4}$$

где $\hat{\mathbf{E}} = -\dot{\hat{\mathbf{A}}}$ — оператор напряженности поля, $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента атома (аналогично классическому выражению энергии системы малых размеров в электрическом поле — см. II, § 42). Его матричные элементы:

$$V_{n1} = -i\sqrt{2\pi\omega}\,(\mathbf{e}\mathbf{d}_{n1}), \quad V'_{2n} = i\sqrt{2\pi\omega'}\,(\mathbf{e}'^*\mathbf{d}_{2n}).$$

Подставив эти выражения в (59,2—3), получим сечение рассеяния (пишем его в обычных единицах) [1]:

$$d\sigma = \left| \sum_n \left\{ \frac{(\mathbf{d}_{2n}\mathbf{e}'^*)(\mathbf{d}_{n1}\mathbf{e})}{\omega_{n1} - \omega - i0} + \frac{(\mathbf{d}_{2n}\mathbf{e})(\mathbf{d}_{n1}\mathbf{e}'^*)}{\omega_{n1} + \omega' - i0} \right\} \right|^2 \frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2 c^4} do', \tag{59,5}$$

$$\hbar\omega_{n1} = E_n - E_1, \quad \omega' - \omega = \omega_{12}.$$

---

[1]) Эта формула была впервые получена *Крамерсом* и *Гейзенбергом* (*H. A. Kramers*, *W. Heisenberg*, 1925) еще до создания квантовой механики.

Суммирование производится по всем возможным состояниям атома, включая состояния непрерывного спектра (при этом состояния 1 и 2 автоматически выпадают из суммирования, поскольку диагональные матричные элементы $\mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = 0$). Бесконечно малые мнимые добавки в знаменателях соответствуют обычному правилу обхода полюса в теории возмущений (см. III, § 43): к энергиям промежуточных состояний $E_n$, по которым происходит суммирование, добавляется бесконечно малая отрицательная мнимая часть. Правило обхода существенно, когда полюсы выражения (59,5) по переменной $E_n$ попадают в область непрерывного спектра (так, если состояние 1 — основное состояние атома, то для этого $\hbar\omega$ должно превышать порог ионизации атома) [1]).

Введем обозначение (обычные единицы) [2])

$$(c_{ik})_{21} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \left[ \frac{(d_i)_{2n} (d_k)_{n1}}{\omega_{n1} - \omega - i0} + \frac{(d_k)_{2n} (d_i)_{n1}}{\omega_{n1} + \omega' - i0} \right] \tag{59,6}$$

($i, k = x, y, z$ — трехмерные векторные индексы). С его помощью формула (59,5) перепишется в виде

$$d\sigma = \frac{\omega (\omega + \omega_{12})^3}{c^4} \left| (c_{ik})_{21} e_i'^* e_k \right|^2 do'. \tag{59,7}$$

Обозначение (59,6) оправдано тем, что эту сумму действительно можно представить как матричный элемент некоторого тензора. В этом проще всего убедиться, введя векторную величину $\mathbf{b}$, оператор которой удовлетворяет уравнению

$$i\hat{\dot{\mathbf{b}}} + \omega\hat{\mathbf{b}} = \hat{\mathbf{d}}.$$

Ее матричные элементы

$$\mathbf{b}_{n1} = \frac{\mathbf{d}_{n1}}{\omega - \omega_{n1}}, \quad \mathbf{b}_{2n} = \frac{\mathbf{d}_{2n}}{\omega + \omega_{n2}},$$

так что

$$(c_{ik})_{21} = (b_k d_i - d_i b_k)_{21}. \tag{59,8}$$

Матричные элементы $(c_{ik})_{21}$ будем называть *тензором рассеяния* света.

Из сказанного следует, что правила отбора для рассеяния совпадают с правилами отбора для матричных элементов произвольного тензора второго ранга. Сразу же отметим, что если система имеет центр симметрии (так что ее состояния могут

---

[1]) Для молекулы роль порога ионизации в данном аспекте играет порог диссоциации на атомы.

[2]) Большинство результатов, излагаемых в § 59—61, принадлежит *Плачеку* (*G. Placzek*, 1931—1933).

классифицироваться по четности), то переходы возможны лишь между состояниями одинаковой четности (в том числе без изменения состояния). Это правило противоположно правилу отбора по четности при излучении (электрически-дипольном), так что имеет место альтернативный запрет: переходы, разрешенные в излучении, запрещены в рассеянии, а разрешенные в рассеянии — запрещены в излучении.

Разложим тензор $c_{ik}$ на неприводимые части:

$$c_{ik} = c^0\delta_{ik} + c^s_{ik} + c^a_{ik}, \tag{59,9}$$

где

$$c^0 = \frac{1}{3}c_{ii}, \quad c^s_{ik} = \frac{1}{2}\left(c_{ik} + c_{ki}\right) - c^0\delta_{ik}, \quad c^a_{ik} = \frac{1}{2}\left(c_{ik} - c_{ki}\right) \tag{59,10}$$

— соответственно скаляр, симметричный тензор (с равным нулю следом) и антисимметричный тензор. Их матричные элементы:

$$(c^0)_{21} = \frac{1}{3}\sum_n \frac{\omega_{n1} + \omega_{n2}}{(\omega_{n1} - \omega)(\omega_{n2} + \omega)}(d_i)_{2n}(d_i)_{n1}, \tag{59,11}$$

$$\left(c^s_{ik}\right)_{21} = \frac{1}{2}\sum_n \frac{\omega_{n1} + \omega_{n2}}{(\omega_{n1} - \omega)(\omega_{n2} + \omega)}\left[(d_i)_{2n}(d_k)_{n1} + (d_k)_{2n}(d_i)_{n1}\right] - (c^0)_{21}\delta_{ik}, \tag{59,12}$$

$$\left(c^a_{ik}\right)_{21} = \frac{2\omega + \omega_{12}}{2}\sum_n \frac{(d_i)_{2n}(d_k)_{n1} - (d_k)_{2n}(d_i)_{n1}}{(\omega_{n1} - \omega)(\omega_{n2} + \omega)} \tag{59,13}$$

(знаки обхода полюсов для краткости опускаем).

Рассмотрим некоторые свойства тензора рассеяния в предельных случаях малых и больших частот фотона [1]).

Для несмещенного рассеяния ($\omega_{12} = 0$) антисимметричная часть тензора при $\omega \to 0$ обращается в нуль (из-за множителя $\omega$ перед суммой в (59,13)). Скалярная же и симметричная части тензора рассеяния стремятся при $\omega \to 0$ к конечным пределам. Соответственно сечение при малых $\omega$ пропорционально $\omega^4$.

В обратном случае, когда частота $\omega$ велика по сравнению со всеми существенными в (59,6) частотами $\omega_{n1}$, $\omega_{n2}$ (но, конечно, по-прежнему длина волны $\gg a$), мы должны вернуться к формулам классической теории. Первый член разложения тензора рассеяния по степеням $1/\omega$ равен

$$\frac{1}{\omega}\sum_n \left[(d_k)_{2n}(d_i)_{n1} - (d_i)_{2n}(d_k)_{n1}\right] = \frac{1}{\omega}(d_k d_i - d_i d_k)_{21}$$

---

[1]) Случай резонанса (когда $\omega$ близко к одной из частот $\omega_{n1}$ или $\omega_{2n}$) будет рассмотрен в § 63.

и обращается в нуль в силу коммутативности $\hat{d}_i$, $\hat{d}_k$. Следующий член разложения

$$(c_{ik})_{21} = \frac{1}{\omega^2} \sum_n [\omega_{2n} (d_k)_{2n} (d_i)_{n1} - (d_i)_{2n} \omega_{n1} (d_k)_{n1}] =$$
$$= \frac{1}{i\omega^2} (\dot{d}_k d_i - d_i \dot{d}_k)_{21}.$$

Используя определение $\mathbf{d} = \sum e\mathbf{r}$ (сумма по всем электронам в атоме) и правила коммутации между импульсами и координатами, получаем

$$(c_{ik})_{11} = -\frac{Ze^2}{m\omega^2} \delta_{ik}, \quad (c_{ik})_{21} = 0, \tag{59,14}$$

где $Z$ — общее число электронов в системе, $m$ — масса электрона. Таким образом, в пределе больших частот в тензоре рассеяния остается лишь скалярная часть, причем рассеяние происходит без изменения состояния системы (т. е. рассеяние целиком когерентно — см. ниже). Сечение рассеяния в этом случае

$$d\sigma = r_e^2 Z^2 |\mathbf{e}'^* \mathbf{e}|^2 \, do', \tag{59,15}$$

где $r_e = e^2/m$. После суммирования по поляризациям конечного фотона получим формулу

$$d\sigma = r_e^2 Z^2 \{1 - (\mathbf{e}\mathbf{n}')^2\} \, do' = r_e^2 Z^2 \sin^2\theta \cdot do', \tag{59,16}$$

действительно совпадающую с классической формулой Томсона II (80,7) ($\theta$ — угол между направлением рассеяния и вектором поляризации падающего фотона).

Рассмотрим рассеяние света совокупностью $N$ одинаковых атомов, расположенных в объеме, размеры которого малы по сравнению с длиной волны. Тензор рассеяния такой совокупностью будет равен сумме тензоров рассеяния каждым из атомов. При этом, однако, надо учесть, что волновые функции (с помощью которых вычисляются матричные элементы дипольного момента) для нескольких одинаковых атомов, рассматриваемых одновременно, нельзя считать просто одинаковыми. Волновые функции по самому своему существу определены лишь с точностью до произвольного фазового множителя, и эти множители у каждого атома свои. Сечение рассеяния должно быть усреднено по фазовым множителям каждого атома независимо.

Тензор рассеяния $(c_{ik})_{21}$ каждого атома содержит множитель $e^{i(\varphi_1 - \varphi_2)}$, где $\varphi_1$, $\varphi_2$ — фазы волновых функций начального и конечного состояний. Для смещенного рассеяния состояния 1 и 2 различны, и этот множитель отличен от единицы. В квадрате модуля

$$\left| e_i'^* e_k \sum (c_{ik})_{21} \right|^2$$

(сумма — по всем $N$ атомам) произведения членов суммы, относящихся к различным атомам, будут содержать фазовые множители, которые обратятся в нуль при независимом усреднении по фазам атомов; останутся лишь квадраты модулей каждого из членов. Это значит, что полное сечение рассеяния $N$ атомами получится умножением на $N$ сечения рассеяния на одном атоме (рассеяние некогерентно).

Если же начальное и конечное состояния атома совпадают, то множители $e^{i(\varphi_1-\varphi_2)}=1$. Множителем $N$ будет отличаться в этом случае амплитуда рассеяния совокупностью атомов от амплитуды рассеяния на одном атоме, сечение же рассеяния — соответственно множителем $N^2$ (рассеяние когерентно)[1]. Если уровень энергии атома не вырожден, то несмещенное рассеяние будет, таким образом, полностью когерентным. Если же уровень энергии вырожден, то будет иметься также некогерентное несмещенное рассеяние, происходящее от переходов атома между различными взаимно вырожденными состояниями. Отметим, что последнее представляет собой чисто квантовый эффект: в классической теории рассеяние без изменения частоты всегда когерентно.

Тензор когерентного рассеяния дается диагональным матричным элементом $(c_{ik})_{11}$; обозначим его $\alpha_{ik}$ (опустив для упрощения обзначений индекс, который должен был бы указывать состояние атома). Согласно (59,6)

$$\alpha_{ik}(\omega)\equiv(c_{ik})_{11}=\sum_n\left[\frac{(d_i)_{1n}(d_k)_{n1}}{\omega_{n1}-\omega-i0}+\frac{(d_k)_{1n}(d_i)_{n1}}{\omega_{n1}+\omega-i0}\right]. \quad (59,17)$$

Это выражение можно представить также в виде

$$\alpha_{ik}(\omega)=\frac{e^2}{m\omega^2}\left\{-Z\delta_{ik}+\frac{1}{m}\sum_n\left[\frac{(p_i)_{1n}(p_k)_{n1}}{\omega_{n1}-\omega-i0}+\frac{(p_k)_{1n}(p_i)_{n1}}{\omega_{n1}+\omega-i0}\right]\right\}, \quad (59,18)$$

где выделено предельное выражение (59,14). Здесь $\mathbf{p}$ — суммарный импульс электронов атома; в эквивалентности этих формул легко убедиться, заметив, что матричные элементы импульса и дипольного момента связаны друг с другом соотношениями

$$e\mathbf{p}_{1n}/m=i\omega_{1n}\mathbf{d}_{1n},$$

и учтя соотношения, использованные при выводе (59,14).

Если сумма или разность $E_1\pm\omega$ не совпадают ни с одним из уровней энергии атома $E_n$ (в том числе в области непре-

[1] Заметим, что множитель $Z^2$ в формулах (59,15—16) имеет ту же природу: сечение когерентного рассеяния на $Z$ электронах одного атома в $Z^2$ раз больше сечения рассеяния на одном электроне.

рывного спектра), можно опустить члены $i0$ в знаменателях. Заметив, что $p^*_{1n} = p_{n1}$, найдем тогда, что тензор $\alpha_{ik}$ эрмитов[1]:

$$\alpha_{ik} = \alpha^*_{ki}. \tag{59,19}$$

Это означает, что его скалярная и симметричная части вещественны, а антисимметричная — мнима. Отметим, что антисимметричная часть заведомо обращается в нуль, если атом находится в невырожденном состоянии; волновая функция такого состояния вещественна, а тем самым вещественны и диагональные матричные элементы.

Тензор $\alpha_{ik}$ связан с поляризуемостью атома во внешнем электрическом поле. Чтобы установить эту связь, вычислим поправку к среднему значению дипольного момента системы, если система помещена во внешнее электрическое поле

$$\frac{1}{2}(\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^* e^{i\omega t}). \tag{59,20}$$

Это можно сделать, воспользовавшись известной формулой теории возмущений (см. III, § 40): если на систему действует возмущение

$$\hat{V} = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^+ e^{i\omega t},$$

то поправка первого порядка к диагональным матричным элементам некоторой величины $f$ равна

$$f^{(1)}_{11}(t) = -\sum_n \left\{ \left[ \frac{f^{(0)}_{1n} F_{n1}}{\omega_{n1} - \omega - i0} + \frac{f^{(0)}_{n1} F_{1n}}{\omega_{n1} + \omega + i0} \right] e^{-i\omega t} + \right.$$
$$\left. + \left[ \frac{f^{(0)}_{1n} F^*_{1n}}{\omega_{n1} + \omega - i0} + \frac{f^{(0)}_{n1} F^*_{n1}}{\omega_{n1} - \omega + i0} \right] e^{i\omega t} \right\}$$

(возмущение $\hat{V}$ должно рассматриваться как бесконечно медленно включающееся от $t = -\infty$, так что в первом члене $\omega$ должно пониматься как $\omega + i0$, а во втором — как $\omega - i0$; в соответствии с этим и написаны мнимые добавки в знаменателях).

В данном случае $\hat{F} = -\mathbf{d}\mathbf{E}/2$ и поправка к диагональному матричному элементу дипольного момента оказывается равной

$$\mathbf{d}^{(1)}_{11} = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{d}} e^{-i\omega t} + \bar{\mathbf{d}}^* e^{i\omega t}), \tag{59,21}$$

где $\bar{\mathbf{d}}$ — вектор с компонентами

$$\bar{d}_i = \alpha^{(\text{п})}_{ik} E_k, \tag{59,22}$$

[1]) Этот результат связан с пренебрежением естественной шириной линии, а тем самым и с возможностью поглощения падающего света (см. § 62).

причем выражение для тензора $\alpha_{ik}^{(\text{п})}(\omega)$ отличается от выражения (59,17) для $\alpha_{ik}$ обратным знаком мнимой добавки в знаменателе второго члена. По определению, $\alpha_{ik}^{(\text{п})}(\omega)$ есть тензор поляризуемости атома в поле с частотой $\omega$. Для частот, при которых мнимые добавки в знаменателях могут быть опущены и тензор $\alpha_{ik}$ эрмитов, тензоры $\alpha_{ik}$ и $\alpha_{ik}^{(\text{п})}$ просто совпадают друг с другом. В частности, при $\omega=0$ формула (59,22) переходит в формулу III (76,4), причем выражение для тензора статической поляризуемости III (76,5) совпадает с $\alpha_{ik}(0)$ из (59,17). Отметим также, что если состояние 1 — основное[1]), то все $\omega_{n1}>0$ и правило обхода в первом члене в (59,17) существенно только при $\omega>0$, а во втором — при $\omega<0$. В таком случае

$$\alpha_{ik}(\omega)=\alpha_{ik}^{(\text{п})}(|\omega|). \tag{59,23}$$

По смыслу формул теории рассеяния в них подразумевается, что $\omega>0$; тогда тензор $\alpha_{ik}$ совпадает с тензором поляризуемости.

В дальнейшем нам понадобится наряду с сечением еще и амплитуда рассеяния фотона $f$. Как обычно в теории возмущений, она совпадает, с точностью до нормировочного множителя, со взятым с обратным знаком матричным элементом (59,2). Подобрав этот множитель так, чтобы представить сечение (59,7) в виде $d\sigma=|f|^2do'$, найдем для амплитуды упругого рассеяния

$$f=\omega^2\alpha_{ik}e_i'^*e_k. \tag{59,24}$$

Согласно оптической теореме (см. ниже формулу (71,10)) мнимая часть амплитуды рассеяния вперед (т. е. без изменения импульса и поляризации) определяет полное сечение $\sigma_t$ всех возможных упругих и неупругих процессов для данного начального состояния фотона:

$$\sigma_t=\frac{4\pi}{\omega}\,\mathrm{Im}\left(\omega^2\alpha_{ik}e_i^*e_k\right)=4\pi\omega\,\frac{\alpha_{ik}-\alpha_{ki}^*}{2i}\,e_i^*e_k. \tag{59,25}$$

Таким образом, полное сечение определяется антиэрмитовой частью тензора рассеяния.

Формула (59,25) имеет простой классический смысл. Электрическое поле $\mathbf{E}$ производит в единицу времени над системой зарядов работу, равную $\sum e\mathbf{v}\mathbf{E}=\mathbf{E}\dot{\mathbf{d}}$. Представив поле в виде (59,20), а дипольный момент в виде (59,21—22) и усреднив эту работу по времени, получим

$$\frac{1}{2}\omega|E|^2e_i^*e_k\,\frac{\alpha_{ik}-\alpha_{ki}^*}{2i}$$

[1]) Только такой случай (который мы и будем иметь в виду в последующих рассуждениях) допускает вполне строгое рассмотрение из-за конечности времени жизни возбужденных состояний (см. § 62).

$(\mathbf{E}=\mathbf{e}E)$. С другой стороны, если $\mathbf{E}$ — поле падающего света, то средняя плотность потока энергии в нем равна $|E|^2/8\pi$, а поглощаемая атомом энергия равна

$$\frac{1}{8\pi}|E|^2\sigma_t.$$

Приравняв друг другу полученные выражения, получим формулу (59,25).

Если момент $J$ основного состояния атома равен нулю, то в силу сферической симметрии $\alpha_{ik}=\alpha\delta_{ik}$. Тогда

$$\sigma_t=4\pi\omega\,\mathrm{Im}\,\alpha. \tag{59,26}$$

Для системы с моментом такое же соотношение верно для величин, усредненных по его направлениям в пространстве (см. § 60).

Для энергий фотона выше порога ионизации атома главный вклад в полное сечение $\sigma_t$ вносит процесс ионизации — поглощение фотона при фотоэффекте. Сечение же рассеяния является величиной более высокого порядка по $e^2$ (ср., например, (56,13) с (59,16)).

Если же энергия фотона лежит ниже порога ионизации (но не близко к резонансу, т. е. к какой-либо из дискретных частот возбуждения атома), то сечение, сводящееся в этом случае к сечению рассеяния, а вместе с ним и мнимая часть амплитуды, оказывается более высокого порядка малости, чем ее вещественная часть. Пренебрегая мнимой частью, мы снова получаем (59,19). Положение дел меняется вблизи резонанса, где сечение возрастает; эта ситуация будет рассмотрена в § 63.

Наряду с рассеянием, к двухфотонным процессам, появляющимся во втором порядке теории возмущений, относится также и *двойное испускание* — одновременное испускание атомом двух квантов.

Выражение для вероятности этого процесса отличается от формулы (59,5) только заменой $\omega\to-\omega$, $\mathbf{e}\to\mathbf{e}^*$ (испускание фотона $\omega$ вместо поглощения) и лишним множителем

$$\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=\frac{\omega^2\,d\omega\,do}{(2\pi)^3}$$

— числом квантовых состояний испускаемого фотона в заданных интервалах частоты $\omega$ и направлений $\mathbf{k}$; частота же второго фотона определяется по $\omega$ равенством $\omega+\omega'=\omega_{12}$. Таким образом, вероятность излучения (в единицу времени)[1])

$$dw=\left|(b_{ik})_{21}e_i'^*e_k^*\right|^2\frac{\omega^3\omega'^3}{(2\pi)^3c^6\hbar^2}\,do\,do'\,d\omega, \tag{59,27}$$

[1]) Здесь и ниже в этом параграфе — обычные единицы.

где

$$(b_{ik})_{21}=\sum_n\left[\frac{(d_i)_{2n}(d_k)_{n1}}{\omega_{n1}+\omega-i0}+\frac{(d_k)_{2n}(d_i)_{n1}}{\omega_{n1}+\omega'-i0}\right]$$

отличается от $(c_{ik})_{21}$ (59,6) лишь знаком перед $\omega$. Просуммировав это выражение по поляризациям фотонов и проинтегрировав по направлениям их вылета [1]), получим

$$dw=\frac{8\omega^3\omega'^3}{9\pi\hbar^2c^6}|(b_{ik})_{21}|^2\,d\omega. \qquad (59,28)$$

Вероятность испускания двух фотонов $\omega$ и $\omega'$ обычно очень мала по сравнению с вероятностью испускания одного фотона с частотой $\omega+\omega'$. Исключение составляют случаи, когда правила отбора, запрещая второй процесс, допускают первый. Таковы, например, переходы между двумя состояниями с $J=0$, для которых всякие процессы излучения одного фотона запрещены строго. Другим примером является переход из первого возбужденного состояния атома водорода ($2s_{1/2}$) в основное состояние ($1s_{1/2}$), запрещенный как для $E1$-, так и для $M1$-излучения (см. задачу 2, § 52) [2]).

Если атом находится в поле падающего на него потока фотонов $\omega$, $\mathbf{k}$, то наряду со спонтанным двойным испусканием, вероятность которого есть (59,27), существует также и вынужденное двойное испускание: под влиянием поля испускается еще один такой же фотон и с ним фотон $\omega'$, $\mathbf{k}'$. Вероятность этого процесса отличается от вероятности спонтанного испускания множителем $N_{\mathbf{k}e}$ — плотностью числа фотонов падающего света с заданными $\mathbf{k}$, $\mathbf{e}$. Плотность потока падающих фотонов есть

$$dI=cN_{\mathbf{k}e}\frac{d^3k}{(2\pi)^3}=N_{\mathbf{k}e}\frac{\omega^2}{8\pi^3c^2}\,d\omega do.$$

Выразив отсюда $N_{\mathbf{k}e}$ через $dI$ и разделив на $dI$ вероятность процесса, получим его сечение

$$d\sigma=\frac{\omega\omega'^3}{\hbar^2c^4}\left|(b_{ik})_{12}e'^*_ie^*_k\right|^2do'. \qquad (59,29)$$

Аналогичным образом, если атом находится в поле фотонов $\omega'$, $\mathbf{k}'$, то при падении на него фотона $\omega$, $\mathbf{k}$ происходит *вынужденное комбинационное рассеяние*, сечение которого пропорционально плотности числа фотонов $\omega'$, $\mathbf{k}'$.

---

[1]) Эта операция сводится к полному усреднению по направлениям $\mathbf{e}$ согласно $\overline{e_ie_k^*}=\delta_{ik}/3$ и последующему умножению на $2\cdot2\cdot4\pi\cdot4\pi$.

[2]) Время жизни уровня $2s_{1/2}$, обусловленное двойным испусканием, составляет 0,15 с.

Вычисление тензоров $(c_{ik})_{12}$ или $(b_{ik})_{12}$ для конкретных атомов требует вычисления сумм вида

$$(M_{ik}^{(2)})_{21} = \sum_n \frac{(d_i)_{2n}(d_k)_{n1}}{E_n - E - i0}, \tag{59,30}$$

причем $E$ принимает значения $E_1 \pm \hbar\omega$ или $E_1 \pm \hbar\omega'$. Пусть, для упрощения записи, речь идет об атоме водорода. Запишем сумму (59,30) в виде интеграла

$$(M_{ik}^{(2)})_{21} = \int \psi_2^*(\mathbf{r})\, d_i G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)\, d_k' \psi_1(r')\, d^3x\, d^3x', \tag{59,31}$$

где

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E_n - E - i0}. \tag{59,32}$$

Подействуем на функцию $G$ оператором $\hat{H} - E$, где $\hat{H}$ — гамильтониан атома. Поскольку $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, получим

$$(\hat{H} - E)\, G = \sum_n \psi_n(\mathbf{r})\, \psi_n^*(\mathbf{r}').$$

Но стоящая здесь сумма есть, в силу полноты системы функций $\psi_n$, $\delta$-функция $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Таким образом, функция $G$ удовлетворяет уравнению

$$(\hat{H} - E)\, G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{59,33}$$

т. е. является функцией Грина уравнения Шредингера (правило обхода в (59,32) определяет, какое из решений этого уравнения следует выбрать). Тем самым задача о вычислении суммы (59,30) сводится к нахождению функции Грина атома. Точное решение уравнения (59,33) возможно, однако, лишь если известны точные решения однородного уравнения Шредингера, т. е. фактически — лишь для атома водорода[1]).

### Задача

Вычислить вероятность упругого рассеяния электрона (нерелятивистского) на почти монохроматической стоячей световой волне (*П. Л. Капица, П. А. М. Дирак*, 1933).

Решение. Стоячую волну можно рассматривать как совокупность фотонов с импульсами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ (и одинаковыми поляризациями). Рассеяние же электрона — как поглощение фотона с импульсом $\mathbf{k}$ и вынужденное испускание фотона с импульсом $-\mathbf{k}$, в результате чего импульс $\mathbf{p}$ электрона получает приращение $2\hbar\mathbf{k}$, поворачиваясь (без изменения величины) на

[1]) См. *Hostler L.*//J. Math. Phys. — 1964. — Vol. 5. — P. 591. Применение этой функции Грина к вычислению амплитуды рассеяния на атоме водорода — см. *Грановский Я. И.*//ЖЭТФ. — 1969. — Т. 56. — С. 605.

угол $\theta$: $|\mathbf{p}|\sin(\theta/2) = \hbar\omega/c$. Вероятность этого процесса можно получить из сечения томсоновского рассеяния (59,15)

$$d\sigma = r_e^2 |\mathbf{e}'^*\mathbf{e}|^2 do' = r_e^2 do'$$

путем умножения на плотность потока фотонов с импульсом $\mathbf{k}$ и число фотонов с импульсом $-\mathbf{k}$.

Плотность потока фотонов с частотами в интервале $d\omega$ равна

$$cU_\omega d\omega/2\hbar\omega,$$

где $U_\omega d\omega$ — плотность энергии в стоячей волне в спектральном интервале $d\omega$ (множитель $^1/_2$ учитывает, что энергия волны разделена поровну между фотонами противоположных направлений). Импульсы $\mathbf{k}$ всех фотонов, образующих стоячую волну, параллельны определенному направлению $\mathbf{n}$ («направление» стоячей волны). Другими словами, плотность энергии как функция частоты и направления фотонов $\mathbf{n}'$: $U_{\omega\mathbf{n}'} = U_\omega \delta^{(2)}(\mathbf{n}' - \mathbf{n})$. Соответственно этому число фотонов с импульсом $-\mathbf{k}$ равно (ср. (44,8)):

$$\int N_{-\mathbf{k}} do' = \frac{8\pi^3 c^3}{\hbar\omega^3} \frac{U_\omega}{2}.$$

В результате получаем для вероятности рассеяния электрона (в 1 с)

$$w = \frac{2\pi^3 e^4}{m^2\hbar^2\omega^4} \int U_\omega^2 d\omega.$$

Множитель $\omega^{-4}$ вынесен за знак интеграла, поскольку степень немонохроматичности $\Delta\omega$ предполагается малой. Значение интеграла обратно пропорционально $\Delta\omega$ (при заданной полной интенсивности).

## § 60. Рассеяние свободно ориентирующимися системами

Если уровень энергии атома не вырожден, то поляризуемость и интенсивность когерентного рассеяния определяются одним и тем же тензором $\alpha_{ik} \equiv (c_{ik})_{11}$. Если же уровень вырожден, то наблюдаемые значения указанных величин получаются усреднением по всем состояниям, относящимся к данному уровню. Поляризуемость должна быть определена как среднее значение

$$\alpha_{ik} = \overline{(c_{ik})_{11}}.$$

Наблюдаемая же интенсивность рассеяния определяется средними значениями произведений

$$\overline{(c_{ik})_{11} (c_{lm})_{11}}.$$

Поэтому связь между поляризуемостью и рассеянием становится менее прямой.

Отметим, что хотя каждая из величин $(c_{ik})_{11}$ может быть комплексной, их средние значения вещественны (предполагается, что поглощение отсутствует и $\alpha_{ik}$ — эрмитов тензор). Действительно, при усреднении можно произвольным образом выбрать совокупность независимых волновых функций (отвечающих данному вырожденному уровню), а при этом можно всегда добиться того, чтобы все функции были вещественными.