

Угловое распределение излучения

$$d\sigma = \sigma \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \theta) \frac{d\theta}{4\pi},$$

где θ — угол рассеяния. Определив амплитуду рассеяния согласно (59,24), будем иметь

$$\text{Im } f(0) = \frac{2e^2}{3Mc^2} \frac{(\gamma - 1)^{3/2}}{\gamma^2}, \quad \gamma > 1.$$

Согласно оптической теореме (59,26) эта величина совпадает с $\omega \sigma_t / 4\pi$, где σ_t — полное сечение фотодиссоциации (58,4). Напомним, что сечение упругого рассеяния — более высокого порядка ($\sim e^4$), чем сечение диссоциации ($\sim e^2$, см. (58,4)), так что σ_t совпадает с сечением диссоциации. По той же причине в рассмотренном приближении амплитуда рассеяния при $\gamma < 1$ (ниже порога диссоциации) оказалась вещественной.

§ 61. Рассеяние на молекулах

Специфика молекулярного рассеяния связана с теми же свойствами молекул, которые лежат вообще в основе теории их спектров, — с возможностью отдельного рассмотрения электронного состояния при неподвижных ядрах и движения ядер в заданном эффективном поле электронов.

Пусть частота падающего света ω меньше энергии ω_e первого электронного возбуждения. Тогда при рассеянии электронные термы не могут возбудиться. Рассеяние будет либо несмещенным, либо смещенным за счет возбуждения вращательных или колебательных уровней.

Предположим далее, что основной электронный терм молекулы не вырожден (и не имеет тонкой структуры). Другими словами, предполагается, что равны нулю полный спин электронов и проекция их полного орбитального момента на ось молекулы (для молекул типа симметричного волчка). Так, для двухатомных молекул это значит, что основной электронный терм должен быть $^1\Sigma$. Как известно, эти условия выполняются для основных состояний большинства молекул¹⁾.

Наконец, будем предполагать частоту ω большей по сравнению с интервалами ядерной (вращательной и колебательной) структуры основного терма, а разность $\omega_e - \omega$ находящейся в таком же отношении к ядерной структуре возбужденного электронного терма. Другими словами, частота падающего света дол-

¹⁾ Излагаемые ниже результаты могут, однако, быть справедливы (с определенной точностью) также и в случаях, когда вырождение основного электронного терма связано с отличным от нуля спином, а спин-орбитальное взаимодействие мало (так что вызываемой им тонкой структурой можно пренебречь). В этом приближении состояния с различными направлениями спина не комбинируются и в этом смысле ведут себя как невырожденные. Таков, например, случай молекулы O_2 с основным термом $^3\Sigma$.

жна быть достаточно далека от резонансов. Именно эти условия позволяют при вычислении тензора рассеяния отвлечься сначала от движения ядер, рассматривая задачу при заданной ядерной конфигурации.

В такой задаче тензор рассеяния совпадает с тензором поляризуемости $\alpha_{ik} \equiv (c_{ik})_{11}$ и вычисляется в принципе по общей формуле (59,17), в которой суммирование производится по всем возбужденным электронным термам. Полученные таким образом величины α_{ik} будут функциями координат q ядерной конфигурации (от которых как от параметров зависят энергии и волновые функции электронных термов). Ввиду невырожденности состояния тензор $\alpha_{ik}(q)$ будет вещественным, а потому и симметричным.

Тензор $\alpha_{ik}(q)$ представляет собой электронную поляризуемость заданной ядерной конфигурации молекулы. Для решения реальной задачи о рассеянии надо еще учесть движение ядер в начальном и конечном состояниях. Пусть $\psi_{s_1}(q)$ и $\psi_{s_2}(q)$ — ядерные волновые функции этих состояний (так что s_1, s_2 — наборы колебательных и вращательных квантовых чисел). Искомый тензор рассеяния представляет собой матричный элемент тензора $\alpha_{ik}(q)$, вычисленный по этим функциям:

$$\langle s_2 | \alpha_{ik} | s_1 \rangle = \int \psi_{s_2}^*(q) \alpha_{ik}(q) \psi_{s_1}(q) dq. \quad (61,1)$$

Ввиду симметричности тензора $\alpha_{ik}(q)$ будет симметричным (как при совпадающих, так и при различных s_1, s_2) также и тензор (61,1). Таким образом, мы приходим к выводу, что в рассматриваемых условиях антисимметричная часть будет отсутствовать как в несмещенном, так и в смещенном рассеянии. Рассеяние будет содержать в себе лишь скалярную и симметричную части.

Скалярная часть поляризуемости $\alpha^0(q)$ не зависит от ориентации молекулы, а зависит лишь от внутреннего расположения атомов в ней. Обозначим посредством ν совокупность колебательных квантовых чисел молекулы, а r совокупность вращательных чисел, за исключением магнитного числа m . Тогда матричные элементы

$$\langle \nu_2 r_2 m_2 | \alpha^0 | \nu_1 r_1 m_1 \rangle = \langle \nu_2 | \alpha^0 | \nu_1 \rangle \delta_{r_1 r_2} \delta_{m_1 m_2}. \quad (61,2)$$

Диагональность по числам r, m — общее свойство всякого скаляра. Специфическим в (61,2) является то, что матричные элементы в данном случае вообще не зависят от этих чисел. Таким образом, скалярное рассеяние имеется только для чисто колебательных переходов и не зависит от вращательного состояния.

Симметричное рассеяние определяется матричными элементами тензора α_{ik}^s . Его компоненты относительно неподвиж-

ной системы координат $x y z$ выражаются через компоненты $\bar{\alpha}_{i'k}^s$ в связанной с молекулой системе $\xi \eta \zeta$ согласно

$$\alpha_{ik}^s = \sum_{i'k'} \bar{\alpha}_{i'k'}^s D_{i'i} D_{k'k}, \quad (61,3)$$

где $D_{i'i}$ — направляющие косинусы новых осей относительно старых. Величины $\bar{\alpha}_{i'k'}^s$ не зависят от ориентации молекулы, а $D_{i'i}$ не зависят от ее внутренних координат. Поэтому

$$\langle v_2 r_2 m_2 | \alpha_{ik}^s | v_1 r_1 m_1 \rangle = \sum_{i'k'} \langle v_2 | \bar{\alpha}_{i'k'}^s | v_1 \rangle \langle r_2 m_2 | D_{i'i} D_{k'k} | r_1 m_1 \rangle.$$

Сумма по $r_2 m_2$, ik квадратов модулей этих величин равна, как легко убедиться¹⁾,

$$\sum_{r_2 m_2} \sum_{ik} |\langle v_2 r_2 m_2 | \alpha_{ik}^s | v_1 r_1 m_1 \rangle|^2 = \sum_{i'k'} |\langle v_2 | \bar{\alpha}_{i'k'}^s | v_1 \rangle|^2. \quad (61,4)$$

Это значит, что полная интенсивность рассеяния с переходами с данного колебательно-вращательного уровня $v_1 r_1$ на все вращательные уровни колебательного состояния v_2 не зависит от r_1 .

Для молекул типа симметричного волчка можно пойти дальше и установить зависимость интенсивности рассеяния от вращательных квантовых чисел для каждого перехода $v_1 r_1 \rightarrow v_2 r_2$. Числами r являются в этом случае момент J и его проекция k на ось молекулы. Введем вместо декартовых компонент α_{ik}^s соответствующий сферический тензор второго ранга, компоненты которого обозначим α_λ ($\lambda = 0, \pm 1, \pm 2$). Согласно III (110,7) квадраты модулей его матричных элементов

$$\begin{aligned} & |\langle v_2 J_2 k_2 m_2 | \alpha_\lambda | v_1 J_1 k_1 m_1 \rangle|^2 = \\ & = (2J_1 + 1) (2J_2 + 1) \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -k_2 & \lambda' & k_1 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -m_2 & \lambda & m_1 \end{pmatrix}^2 |\langle v_2 | \bar{\alpha}_\lambda | v_1 \rangle|^2, \end{aligned}$$

где $\bar{\alpha}_\lambda(q)$ — сферический тензор поляризации, отнесенный к связанной с молекулой осям, $\lambda' = k_2 - k_1$. Просуммировав по m_2 и $\lambda = m_2 - m_1$ (при заданном m), получим (ср. III (110,8))

$$\begin{aligned} & \sum_{m_2 \lambda} |\langle v_2 J_2 k_2 m_2 | \alpha_\lambda | v_1 J_1 k_1 m_1 \rangle|^2 = \\ & = (2J_2 + 1) \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -k_2 & \lambda' & k_1 \end{pmatrix}^2 |\langle v_2 | \bar{\alpha}_\lambda | v_1 \rangle|^2. \quad (61,5) \end{aligned}$$

¹⁾ При преобразовании суммы используется равенство, выражающее унитарность матрицы D_{ik} :

$$\begin{aligned} & \sum_{i'k'} \sum_{r_2 m_2} \langle r_1 m_1 | D_{i'i} D_{k'k} | r_2 m_2 \rangle \langle r_2 m_2 | D_{i'i'} D_{k'k'} | r_1 m_1 \rangle = \\ & = \langle r_1 m_1 | \sum_{i'k'} D_{i'i} D_{k'k} D_{i'i'} D_{k'k'} | r_1 m_1 \rangle = \langle r_1 m_1 | \delta_{i'i'} \delta_{k'k} | r_1 m_1 \rangle = \delta_{i'i'} \delta_{k'k}. \end{aligned}$$

Этой величиной определяется интенсивность рассеяния с колебательно-вращательным переходом $v_1 J_1 k_1 \rightarrow v_2 J_2 k_2$. Поскольку матричные элементы $\langle v_2 | \bar{a}_\lambda | v_1 \rangle$ от вращения молекулы вообще не зависят, тем самым определяется зависимость интенсивности как от чисел J_1, J_2 , так и от k_1, k_2 . Отметим, что в правую сторону (61,5) входит всего одна сферическая компонента тензора поляризуемости.

Если просуммировать равенство (61,5) по J_2 и k_2 , то получим¹⁾

$$\sum_{\lambda} \sum_{J_2 k_2 m_2} |\langle v_2 J_2 k_2 m_2 | \alpha_\lambda | v_1 J_1 k_1 m_1 \rangle|^2 = \sum_{\lambda'} |\langle v_2 | \bar{a}_{\lambda'} | v_1 \rangle|^2,$$

т. е. мы возвращаемся к правилу сумм (61,4).

Особым случаем симметричного волчка является ротатор — линейная молекула (в частности, двухатомная). Проекция момента на ось такой молекулы равна нулю (в невырожденном электронном состоянии с равным нулю электронным орбитальным моментом)²⁾. Поэтому в (61,5) в этом случае надо положить $k_1 = k_2 = 0$.

Наконец, рассмотрим вопрос о правилах отбора в колебательном комбинационном рассеянии вместе с аналогичным вопросом для колебательных спектров испускания (или поглощения) молекулы³⁾.

Для рассеяния вопрос сводится к нахождению условий, при которых отличны от нуля матричные элементы тензора $\alpha_{ik}(q)$, вычисленные по колебательным волновым функциям $\psi_v(q)$; при этом следует рассматривать отдельно скаляр α^0 (для скалярного рассеяния) и неприводимый симметричный тензор α_{ik}^s (для симметричного рассеяния). Аналогичную роль в излучении (или поглощении) играют матричные элементы вектора $\mathbf{d}(q)$ — дипольного момента молекулы, усредненного по электронному состоянию при заданном положении ядер (для двухатомных молекул это было уже указано в § 54).

Колебания многоатомной молекулы классифицируются по типам симметрии — неприводимым представлениям соответствующим

¹⁾ При суммировании по J_2 при заданных k_1 и λ' (а потому и $k_2 = k_1 + \lambda'$) имеем

$$\sum_{J_2} (2J_2 + 1) \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ -k_2 & \lambda' & k_1 \end{pmatrix}^2 = 1$$

(в силу III (106,13)). После этого производится суммирование по k_2 (или, что то же, по $\lambda' = k_2 - k_1$) при заданном k_1 .

²⁾ Мы не рассматриваем здесь эффектов, связанных со взаимодействием колебаний и вращения молекулы (см. III, § 104).

³⁾ Эти спектры относятся к инфракрасной области и наблюдаются обычно в поглощении.

щей точечной группы: D_a , a — номер представления (см. III, § 100). По этим представлениям определяется также и симметрия волновых функций колебательных состояний молекулы (см. III, § 101). Симметрия волновых функций первого колебательного состояния (квантовое число $v_a = 1$) совпадает с симметрией D_a типа колебания. Симметрия же высших состояний ($v_a > 1$) дается представлением $[D_a^v]$ — симметричным произведением представления D_a само на себя v_a раз. Наконец, симметрия состояний с одновременно возбужденными различными колебаниями a и b дается прямым произведением $[D_a^v] \times [D_b^v]$ ¹⁾. Способ нахождения правил отбора различных величин (скаляра, вектора, тензора) по типам симметрии изложен в III, § 97.

Правила отбора, основанные на свойствах симметрии молекулы, являются строгими. Наряду с ними существуют также и приближенные правила, связанные с предположением о гармоничности колебаний и с разложением функций $\alpha_{ik}(q)$ или $d(q)$ по степеням колебательных координат q . Они возникают как следствие известного правила отбора для гармонического осциллятора, согласно которому матричные элементы его координаты q отличны от нуля лишь для переходов с изменением колебательного квантового числа $\Delta v = \pm 1$.

§ 62. Естественная ширина спектральных линий

До сих пор при изучении испускания и рассеяния света мы рассматривали все уровни системы (скажем, атома) как строго дискретные. Между тем возбужденные уровни, имея вероятность выветиться, обладают конечным временем жизни. Согласно общим принципам квантовой механики это приводит к тому, что уровни становятся квазидискретными, приобретая конечную (малую) ширину (см. III, § 134); они записываются в виде $E - i\Gamma/2$, где $\Gamma (= \Gamma/\hbar)$ — полная вероятность (в 1 с) всех возможных процессов «распада» данного состояния.

Рассмотрим вопрос о том, каким образом это обстоятельство сказывается на процессе излучения (*V. Weisskopf, E. Wigner, 1930*). Заранее ясно, что ввиду конечности ширины уровня испущенный свет окажется не строго монохроматическим: частоты будут разбросаны в интервале $\Delta\omega \sim \Gamma (= \Gamma/\hbar)$. При этом в силу конечности времени жизни начального состояния излучающей системы более естественной является постановка задачи о нахождении полной вероятности испускания фотона данной ча-

¹⁾ Свойства симметрии колебательных волновых функций, разумеется, не зависят от конкретного вида колебательной потенциальной энергии; они не зависят, в частности, от сделанного в III, § 101 предположения о гармоничности колебаний.