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 $[D_a^{v_a}]$ — 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 $[D_a^{v_a}] \times [D_b^{v_b}]$[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 $\mathbf{d}(q)$ 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 высветиться, 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.

стоты, а не о вероятности в единицу времени. Вычислим эту вероятность прежде всего для случая перехода атома с некоторого возбужденного уровня

$$E_1 - \frac{i}{2}\Gamma_1$$

на основной уровень E_2, обладающий бесконечным временем жизни и потому строго дискретный.

Пусть Ψ — волновая функция атома и фотонного поля, $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$ — гамильтониан этой системы, причем $\hat{V}$ — оператор взаимодействия атома и фотонного поля. Будем искать решение уравнения Шредингера

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\hat{H}^{(0)} + \hat{V}\right)\Psi \tag{62,1}$$

в виде разложения по волновым функциям невозмущенных состояний системы

$$\Psi = \sum_{\nu} a_\nu(t)\Psi_\nu^{(0)} = \sum_{\nu} a_\nu(t)e^{-i\mathscr{E}_\nu t}\psi_\nu^{(0)}. \tag{62,2}$$

Для коэффициентов $a_\nu(t)$ получим систему уравнений

$$i\frac{\partial a_\nu}{\partial t} = \sum_{\nu'}\langle\nu|V|\nu'\rangle a_{\nu'}\exp\{i(\mathscr{E}_\nu - \mathscr{E}_{\nu'})t\}. \tag{62,3}$$

Пусть $|\nu\rangle$ — состояние с энергией $\mathscr{E}_\nu = E_2 + \omega$, в котором атом находится на основном уровне E_2, и имеется один квант с определенной частотой ω; обозначим это состояние символом $|\omega 2\rangle$. В начальный момент времени система находится в состоянии $|1\rangle$, в котором атом возбужден на уровне E_1, а фотоны отсутствуют. Другими словами, при $t = 0$ должно быть

$$a_1 = 1, \quad a_{\nu'} = 0 \text{ для } |\nu'\rangle \neq |1\rangle. \tag{62,4}$$

Найденное с этим начальным условием решение уравнения (62,3) даст (при надлежащей нормировке волновых функций) вероятность к моменту t перехода атома $1 \to 2$ с испусканием фотона в интервале частот $d\omega$:

$$|a_{\omega 2}(t)|^2 d\omega.$$

Нас будет интересовать вероятность при $t \to \infty$:

$$dw = |a_{\omega 2}(\infty)|^2 d\omega. \tag{62,5}$$

Для лучшего понимания постановки вопроса напомним, что при нахождении обычной вероятности излучения (в 1 с) с переходом $1 \to 2$ (без учета ширины уровня) уравнение (62,3) надо решать, заменив в первом приближении в его правой стороне все $a_{\nu'}(t)$ значениями (62,4). Полученное решение рассматривается затем при больших t (ср. III, § 42). Мы можем теперь уточнить смысл этой процедуры: она относится ко временам, малым по сравнению с продолжительностью жизни возбужденного уровня; большие t означают при этом времена, большие по сравнению с периодом $1/(E_1 - E_2)$, но все же малые по сравнению с $1/\Gamma_1$.

В нашем же случае, когда рассматриваются времена, сравнимые с $1/\Gamma_1$, функция $a_1(t)$ убывает со временем по закону

$$a_1(t) = e^{-\Gamma_1 t/2}. \tag{62,6}$$

Функции же $a_{\nu'}(t)$ для состояний $|\nu'\rangle$, которые могут возникнуть при высвечивании атома, со временем возрастают. Если высвечивание с данного уровня E_1 возможно на различные (помимо E_2) уровни атома, то будет много возрастающих функций $a_{\nu'}(t)$; каждая из них отвечает состоянию, в котором атом находится на одном из своих уровней и имеется один фотон соответствующей энергии. Тем не менее в правой стороне уравнения (62,3) по-прежнему останется всего один член — для $|\nu'\rangle = |1\rangle$. Действительно, поскольку матричные элементы могут быть отличны от нуля лишь для переходов с изменением на 1 числа фотонов какой-либо одной энергии, они заведомо равны нулю для переходов между состояниями, содержащими по одному фотону различных энергий.

Таким образом, имеем для $a_{\omega 2}(t)$ уравнение

$$i\frac{da_{\omega 2}}{dt} = \langle \omega 2 | V | 1 \rangle e^{i(E_2 + \omega - E_1)t} a_1 =$$
$$= \langle \omega 2 | V | 1 \rangle \exp\left\{ i(\omega - \omega_{12})t - \frac{\Gamma_1}{2}t \right\}, \tag{62,7}$$

где $\omega_{12} = E_1 - E_2$. Интегрируя с условием $a_{\omega 2}(0) = 0$, находим

$$a_{\omega 2} = \langle \omega 2 | V | 1 \rangle \frac{1 - \exp\{i(\omega - \omega_{12})t - \Gamma_1 t/2\}}{\omega - \omega_{12} + i\Gamma_1/2}. \tag{62,8}$$

Отсюда вероятность dw (62,5):

$$dw = |\langle \omega 2 | V | 1 \rangle|^2 \frac{d\omega}{(\omega - \omega_{12})^2 + \Gamma_1^2/4}.$$

Поскольку ширина $\Gamma_1 \ll \omega_{12}$, в множителе $|\langle \omega 2 | V | 1 \rangle|^2$ можно положить $\omega = \omega_{12}$. Тогда величина $2\pi |\langle \omega 2 | V | 1 \rangle|^2$ есть обычная вероятность излучения (в 1 с) фотона, обладающего частотой ω_{12}, а также другими (кроме частоты) характеристиками (направление движения, поляризация), от существования которых мы до сих пор для упрощения отвлекались. Отметим, что зависимость вероятности от этих характеристик полностью определяется множителем $|\langle\omega 2|V|1\rangle|^2$. Другими словами, учет ширины уровня не меняет поляризационных свойств и углового распределения излучения.

Сумма

$$\Gamma_{1\to 2}=2\pi\sum|\langle\omega 2|V|1\rangle|^2, \tag{62,9}$$

взятая по поляризациям и направлениям движения фотона, есть полная обычная вероятность излучения. Это есть в то же время та часть ширины уровня E_1 (парциальная ширина), которая связана с переходом $1\to 2$, в отличие от полной ширины Γ_1, составленной из вкладов от всех возможных способов «распада» данного квазистационарного состояния [1]).

Произведя такое же суммирование вероятности dw, получим следующую окончательную формулу для частотного распределения испускаемого света:

$$dw=w_t\frac{\Gamma_1}{2\pi}\frac{d\omega}{(\omega_{12}-\omega)^2+\Gamma_1^2/4}, \tag{62,10}$$

где $w_t=\Gamma_{1\to 2}/\Gamma_1$ — полная относительная вероятность перехода $1\to 2$. Это — распределение дисперсионного вида. Форма спектральной линии, описываемая формулой (62,10), свойственна изолированному неподвижному атому; ее называют *естественной* [2]).

Пусть теперь уровень E_2 атома — тоже возбужденный, с конечной шириной Γ_2. Для простоты будем предполагать, что эта ширина связана с переходом атома в основное состояние E_0 с испусканием одного фотона (окончательный ответ — формула (62,12) — от этого предположения не зависит). Тогда процесс распада состояния 1 можно рассматривать как процесс излучения двух фотонов, изучавшийся в § 59. Матричный элемент этого процесса — пока без учета конечности времени жизни состояния 2 — дается формулой

$$\langle\omega\omega'0|V^{(2)}|1\rangle=\frac{\langle\omega\omega'0|V|\omega 2\rangle\langle\omega 2|V|1\rangle}{E_0-E_2+\omega'+i0} \tag{62,11}$$

(в формуле (59,2) изменено обозначение состояния $2\to 0$, а в сумме по n оставлен лишь тот из членов, отвечающих нахожде-

[1]) Формулы (62,6), (62,9) можно, разумеется, получить и решая аналогичное (62,7) уравнение для $a_1(t)$.

Отметим, что переходы в состояния непрерывного спектра, обусловливающие конечную ширину уровня, не обязательно связаны с испусканием фотонов. Сильно возбужденные (рентгеновские) уровни могут распасться с испусканием электрона и образованием положительного иона в основном состоянии (эффект Оже).

[2]) В отличие от уширения, связанного со взаимодействием атома с другими атомами (уширение столкновениями) или с наличием в источнике атомов, движущихся с различными скоростями (доплеровское уширение).

нию атома в состоянии 2, который резонансно велик при значении ω', близком к $E_2 - E_0$). Если теперь учесть конечное время жизни состояния 2, то это приведет в (62,11) только к замене $E_2 \to E_2 - i\Gamma_2/2$, так что

$$\langle \omega\omega' 0 | V^{(2)} | 1 \rangle = \frac{\langle \omega\omega' 0 | V | \omega 2 \rangle \langle \omega 2 | V | 1 \rangle}{E_0 - E_2 + \omega' + i\Gamma_2/2}.$$

Подставив это значение матричного элемента в уравнение для $a_{\omega\omega' 2}(t)$ (отличающееся лишь обозначениями от (62,7)), получим после вывода, вполне аналогичного выводу (62,8):

$$a_{\omega\omega' 0}(\infty) = \frac{\langle \omega\omega' 0 | V | \omega 2 \rangle \langle \omega 2 | V | 1 \rangle}{(\omega' - \omega_{20} + i\Gamma_2/2)(\omega + \omega' - \omega_{10} + i\Gamma_1/2)}.$$

Вероятность испускания фотонов ω и ω' равна

$$dw = | a_{\omega\omega' 0}(\infty) |^2 d\omega\, d\omega' = \\ = \frac{\Gamma_{1\to 2}}{2\pi} \frac{\Gamma_{2\to 0}}{2\pi} \frac{d\omega\, d\omega'}{\left[(\omega' - \omega_{20})^2 + \Gamma_2^2/4\right]\left[(\omega + \omega' - \omega_{10})^2 + \Gamma_1^2/4\right]}. \qquad (62,12)$$

Как и должно было быть, это выражение имеет резкие максимумы при $\omega' \approx \omega_{20}$ и $\omega \approx \omega_{12}$.

Искомая форма спектральной линии, отвечающей переходу $1 \to 2$, получится интегрированием (62,12) по $d\omega'$ (которое может быть распространено на всю область от $-\infty$ до $+\infty$). Интеграл вычисляется проще всего путем замыкания пути интегрирования бесконечно удаленной полуокружностью в верхней полуплоскости комплексной переменной ω' и определяется суммой вычетов подынтегрального выражения в полюсах

$$\omega' = \omega_{20} + i\Gamma_2/2 \quad \text{и} \quad \omega' = \omega_{10} - \omega + i\Gamma_1/2.$$

В результате получим

$$dw = w_t \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2\pi} \frac{d\omega}{(\omega - \omega_{12})^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2/4}, \qquad (62,13)$$

где $w_t = \Gamma_{1\to 2}\Gamma_{2\to 0}/\Gamma_1\Gamma_2$ — полная вероятность двойного перехода $1 \to 2 \to 0$ [1]).

Форма линии (62,13) отличается от (62,10) лишь заменой Γ_1 на $\Gamma_1 + \Gamma_2$ — ширина линии равна сумме ширин начального и конечного состояний.

Отметим, что ширина линии оказывается, вообще говоря, не равной вероятности $\Gamma_{1\to 2}$ самого перехода $1 \to 2$, т. е. не пропорциональной интенсивности линии (как это было бы в классической теории). Поскольку $\Gamma_1 + \Gamma_2 > \Gamma_{1\to 2}$, линия может иметь большую ширину при сравнительно малой интенсивности.

[1]) В более сложных случаях w_t — полная вероятность всех каскадов, начинающихся с перехода $1 \to 2$ и заканчивающихся на уровне 0.