Тогда предыдущее соотношение перепишется как

$$1+\frac{q^2a^2}{\hbar^2Z^2}=\frac{a^2}{\hbar^2Z^2}\varkappa(2mc+\varkappa-2p\cos\vartheta)=\frac{a^2}{\hbar^2Z^2}2m\hbar\omega(1-\beta\cos\vartheta), \tag{107,9}$$

где $\beta=\frac{v}{c}$.

Здесь мы использовали условие $\varkappa c=\hbar\omega\ll mc^2$. Абсолютную величину импульса p, входящего в (107,5), можно заменить, согласно (107,1) и (107,2), на величину $\sqrt{2m\hbar\omega}$. Учитывая соотношения (107,9) (107,8), получаем для дифференциального эффективного сечения (107,7) следующее выражение:

$$d\sigma=4\sqrt{2}\,\frac{Z^5}{137^4}r_0^2\left(\frac{mc^2}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}}\frac{\sin^2\vartheta\cos^2\varphi}{(1-\beta\cos\vartheta)^4}d\Omega. \tag{107,10}$$

Поскольку выражение (107,10) получено в нерелятивистском приближении, оно имеет смысл лишь с точностью до членов первого порядка по β. Поэтому окончательно имеем:

$$d\sigma=4\sqrt{2}\,\frac{Z^5}{137^4}r_0^2\left(\frac{mc^2}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}}\sin^2\vartheta\cos^2\varphi(1+4\beta\cos\vartheta)\,d\Omega. \tag{107,11}$$

Из выражения (107,11) следует, что фотоэлектроны испускаются в основном в направлении поляризации фотона $\vartheta=\frac{\pi}{2}$; $\varphi=0$. В направлении распространения кванта ($\vartheta=0$) фотоэлектроны не вылетают. С увеличением энергии кванта максимум сильно смещается в направлении вперед. Чтобы получить полное эффективное сечение фотоэффекта на K-оболочке, нужно проинтегрировать (107,11) по всем углам ϑ, φ и кроме того, ввести коэффициент 2, так как на K-оболочке имеются два электрона:

$$\sigma=\frac{32\sqrt{2}}{3}\pi\frac{Z^5}{137^4}r_0^2\left(\frac{mc^2}{\hbar\omega}\right)^{\frac{7}{2}}. \tag{107,12}$$

Мы видим, что полное сечение быстро растет с увеличением заряда ядра (как Z^5) и уменьшается с увеличением частоты кванта $\left(\text{как } \frac{1}{\omega^{7/2}}\right)$.

§ 108. Рассеяние света атомами

В качестве важного примера процесса, идущего с участием двух фотонов, рассмотрим квантовую теорию рассеяния света атомами. Пусть на атом падает фотон с волновым вектором $\boldsymbol{k}_1$, а испускается фотон с волновым вектором $\boldsymbol{k}_2$. Соответствующие частоты обозначим через ω_1 и ω_2, а векторы поляризации —

через $\boldsymbol{e}_1$ и $\boldsymbol{e}_2$. Если частота падающего кванта и частота уходящего равны между собой, т. е. $\omega_1 = \omega_2$, то атом после рассеяния возвращается в исходное состояние. Такое рассеяние без изменения частоты называется когерентным. Мы видели в ч. I, что с точки зрения классической теории излучения когерентное рассеяние является единственно возможным. С квантовомеханической точки зрения столь же естественным процессом является рассеяние с изменением частоты, экспериментально обнаруженное Раманом и независимо от него Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и получившее название комбинационного рассеяния.

Для общности мы будем считать, что состояние атома в акте рассеяния изменяется. Будем считать, что энергия падающего фотона меньше энергии связи электрона в атоме, что отвечает области спектра видимого света. При энергиях фотона, больших по сравнению с этой величиной, электрон можно считать свободным. Однако рассмотрение рассеяния фотона на свободном электроне (эффекта Комптона) мы отложим до § 127.

Если энергия атома в начальном состоянии E_1, а в конечном — E_2, то закон сохранения энергии дает:

$$\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 + E_1 - E_2. \qquad (108,1)$$

Выпишем матричные элементы оператора взаимодействия $\hat{H}'$ (102,2) для процесса рассеяния. Так как в процессе принимают участие два фотона, то нужно учитывать вклад в матричный элемент оператора $\hat{\boldsymbol{A}}^2$. Обозначим оператор $-\frac{e}{mc}(\hat{\boldsymbol{p}}\hat{\boldsymbol{A}})$ через $\hat{H}_1'$, а оператор $\frac{e^2}{2mc^2}\hat{\boldsymbol{A}}^2$ через $\hat{H}_2'$. Тогда полный оператор возмущения равен

$$\hat{H}' = \hat{H}_1' + \hat{H}_2'. \qquad (108,2)$$

Из (102,4) с учетом (102,5) следует, что оператор $\hat{\boldsymbol{A}}^2$ дает вклад в исследуемый процесс в первом приближении теории возмущения

$$(\hat{H}_2')_{21} = \frac{2\pi e^2}{mV}\frac{\hbar}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}\int \psi_2^* e^{i(\boldsymbol{k}_1-\boldsymbol{k}_2)\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2)\psi_1\,dV. \qquad (108,3)$$

При рассматриваемых частотах длина волны света значительно больше размеров атома. В соответствии с этим экспоненциальную функцию в (108,3) можно положить равной единице. Учитывая также ортогональность функции ψ_1 и ψ_2, имеем

$$(\hat{H}_2')_{21} = \frac{2\pi e^2}{mV}\frac{\hbar}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}(\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2)\,\delta_{12}. \qquad (108,4)$$

Оператор $\hat{H}_1'$ имеет отличные от нуля матричные элементы только для процессов, идущих с участием одного фотона. В случае рассеяния оператор $\hat{H}'_1$ может давать вклад в вероятность перехода лишь во втором приближении теории возмущений. В § 56 было показано, что для определения вероятности процесса во втором приближении нужно найти матричные элементы оператора $\hat{H}'_1$, соответствующие переходам в промежуточные состояния.

В процессе рассеяния возможны два типа промежуточных состояний, по которым надо произвести суммирование. 1) При переходе из начального в промежуточное состояние первого типа происходит поглощение фотона $\boldsymbol{k}_1$ и атом переходит в некоторое состояние, которое мы будем характеризовать индексом i (энергия E_i). При последующем переходе из промежуточного состояния в конечное испускается фотон $\boldsymbol{k}_2$. Матричные элементы для перехода из начального состояния в промежуточное и из промежуточного состояния в конечное, согласно (103,1), и (103,2) имеют вид

$$\left.\begin{aligned}(\hat{H}'_1)_{i1} &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_1}}\int \psi_i^*(\hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{e}_1)\,e^{i\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}}\psi_1\,dV,\\ (\hat{H}'_1)_{2i} &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_2}}\int \psi_2^*(\hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{e}_2)\,e^{-i\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}}\psi_i\,dV.\end{aligned}\right\} \qquad (108,5)$$

2) При переходе в промежуточное состояние второго типа сперва происходит излучение фотона $\boldsymbol{k}_2$. Затем фотон $\boldsymbol{k}_1$ поглощается, а атом переходит из промежуточного состояния в конечное. Напомним, что закон сохранения энергии имеет место только для начального и конечного состояний. Матричные элементы перехода через второе промежуточное состояние запишутся как

$$\left.\begin{aligned}(\hat{H}'_1)_{\text{II}\,1} &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_2}}\int \psi_{\text{II}}^*(\hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{e}_2)\,e^{-i\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}}\psi_1\,dV,\\ (\hat{H}'_1)_{2\,\text{II}} &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_1}}\int \psi_2^*(\hat{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{e}_1)\,e^{i\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}}\psi_{\text{II}}\,dV.\end{aligned}\right\} \qquad (108,6)$$

Составной матричный элемент Λ дается формулой (56,19)

$$\Lambda_{21} = \sum_i\left(\frac{(\hat{H}'_1)_{2i}(\hat{H}'_1)_{i1}}{E_{\text{нач}}-E_i} + \frac{(\hat{H}'_1)_{2\,\text{II}}(\hat{H}'_1)_{\text{II}\,1}}{E_{\text{нач}}-(E_i+\hbar\omega_1+\hbar\omega_2)}\right). \qquad (108,7)$$

Энергия начального состояния складывается из энергии атома E_1 и энергии падающего кванта $\hbar\omega_1$, т. е.

$$E_{\text{нач}} = E_1 + \hbar\omega_1. \qquad (108,8)$$

Энергия промежуточного состояния второго типа включает в себя, помимо энергии атома, также суммарную энергию двух фотонов.

Подставляем выражения (108,5) и (108,6) в (108,7), получаем

$$\Lambda_{21} = \frac{e^2 2\pi\hbar}{m^2 V\sqrt{\omega_1\omega_2}} \sum_i \left(\frac{(e_2\hat{p})_{2i}(e_1\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{(e_1\hat{p})_{2i}(e_2\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2} \right). \quad (108,9)$$

При этом мы заменили экспоненциальные выражения e^{ik_1r} и e^{-ik_2r} на единицы. В суммирование по энергетическим состояниям атома должно быть включено и интегрирование по состояниям, принадлежащим сплошному спектру. Полный матричный элемент для рассматриваемого процесса получится прибавлением к (108,9) матричного элемента (108,4)

$$M_{21} = \frac{2\pi e^2}{mV} \frac{\hbar}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left[\frac{1}{m} \sum_i \left(\frac{(p_2\hat{p})_{2i}(e_1\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{(e_1\hat{p})_{2i}(e_2\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2} \right) + \delta_{12}(e_1 e_2) \right]. \quad (108,10)$$

Вероятность перехода в единицу времени дается, как всегда, формулой

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} \mid M_{21} \mid^2 \rho(\omega_2)\, d\Omega. \quad (108,11)$$

Здесь $\rho(\omega_2)$, как и в § 103, означает число осцилляторов поля в объеме V, приходящихся на единичный энергетический интервал [см. (103,4)]. Элемент телесного угла $d\Omega$ характеризует направление импульса рассеянного фотона.

Разделив вероятность перехода в единицу времени (108,11) на плотность потока падающих квантов, равную, как и в предыдущем параграфе $\frac{c}{V}$, получим выражение для дифференциального эффективного сечения процесса

$$d\sigma = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} \left| \left[\frac{1}{m} \sum_i \left(\frac{(e_2\hat{p})_{2i}(e_1\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{(e_1\hat{p})_{2i}(e_2\hat{p})_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2} \right) + \delta_{12}(e_1 e_2) \right] \right|^2 d\Omega. \quad (108,12)$$

Ясно, что в случае точного резонанса $\hbar\omega_1 = E_1 - E_i$ формула (108,12) неприменима.

Формула (108,12) характеризует рассеивающую способность атома как функцию частоты падающего света, и поэтому называется, как и в классической электродинамике, дисперсионной формулой. Последний член в (108,12) отличен от нуля только для когерентного рассеяния $\omega_1 = \omega_2$, при котором начальное и конечное состояния атома совпадают. Если начальное и конечное состояния атома не идентичны, то частота рассеянного излучения сдвинута по отношению к частоте падающего на величину, соответствующую разности энергетических состояний атома (108,1). Рассеяние такого типа называется комбинационным или раман-эффектом.

Формулу (108,12) можно переписать в несколько ином виде, если выразить матричные элементы импульса через матричные элементы координаты электрона. Прежде всего удобно представить последний член в квадратных скобках в (108,12) в той же форме, что и два предыдущих.

Для этого заметим [1]), что скалярное произведение (e_1e_2) может быть выражено как результат коммутации соответствующих проекций операторов $\hat{p}$ и $\hat{r}$

$$(e_1e_2) = \frac{i}{\hbar}\left[(e_1\hat{p})(e_2r) - (e_2r)(e_1\hat{p})\right]. \qquad (108,13)$$

То обстоятельство, что скалярное произведение (e_1e_2) входит в (108,12) только для когерентного рассеяния, мы учтем, если возьмем от (108,13) матричный элемент перехода из начального состояния в конечное. Этот матричный элемент в силу ортогональности соответствующих волновых функций будет отличен от нуля только при условии, что начальное состояние атома совпадает с конечным

$$\delta_{21}(e_1e_2) = \frac{i}{\hbar}\left[(e_1\hat{p})(e_2r) - (e_2r)(e_1\hat{p})\right]_{21} =$$
$$= \frac{i}{\hbar}\sum_i \left((e_1\hat{p})_{2i}(e_2r)_{i1} - (e_2r)_{2i}(e_1\hat{p})_{i1}\right). \qquad (108,14)$$

Полученное выражение подставим в (108,12). Матричные элементы импульса, согласно (49,5), выражаются через матричные элементы координаты

$$(p)_{21} = \frac{i}{\hbar} m(E_2 - E_1)(r)_{21}. \qquad (108,15)$$

Складывая в (108,12) соответствующие матричные элементы в квадратных скобках и учитывая закон сохранения энергии (108,1), получаем следующее выражение для квадратной скобки, входящей в (108,12):

$$[\ldots] = \frac{m}{\hbar}\sum_i \left(\frac{\omega_2(E_i - E_1)(e_2r)_{2i}(e_1r)_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{\omega_2(E_2 - E_i)(e_1r)_{2i}(e_2r)_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2}\right). \qquad (108,16)$$

Это выражение можно упростить, если прибавить к нему следующее, равное нулю, слагаемое:

$$\frac{m\omega_2}{\hbar}\left[(e_1r)(e_2r) - (e_2r)(e_1r)\right]_{21} = \frac{m\omega_2}{\hbar}\sum_i \left((e_2r)_{2i}(e_1r)_{i1} - (e_1r)_{2i}(e_2r)_{i1}\right).$$

[1]) См. цитированную монографию А. И. Ахиезера и В. Б. Берестецкого, стр. 385.

Тогда получаем:

$$[\ldots] = m\omega_1\omega_2 \sum_i \left(\frac{(e_2r)_{2i}(e_1r)_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{(e_1r)_{2i}(e_2r)_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2} \right). \quad (108,17)$$

Подставляя (108,17) в (108,12), находим окончательное выражение для дифференциального эффективного сечения рассеяния

$$d\sigma = \frac{e^4}{c^4}\,\omega_1\omega_2^3 \left| \sum_i \left(\frac{(e_2r)_{2i}(e_1r)_{i1}}{E_1 - E_i + \hbar\omega_1} + \frac{(e_1r)_{2i}(e_2r)_{i1}}{E_1 - E_i - \hbar\omega_2} \right) \right|^2 d\Omega. \quad (108,18)$$

Замечательной особенностью полученных формул является то, что при когерентном рассеянии они совпадают с классической формулой § 36 ч. I. Формула (108,18) широко применяется на практике, поскольку изучение комбинационного рассеяния оказалось весьма эффективным методом исследования уровней энергии и других свойств сложных молекул.

Отметим также, что из полученных соотношений можно выразить матричные элементы атомного дипольного момента, индуцируемого светом. В свою очередь, как это было показано в § 34 ч. IV, в разреженном газе легко найти связь между диэлектрической проницаемостью и индуцируемым дипольным моментом. Поэтому формула (108,18) является основной для квантовомеханического расчета диэлектрической проницаемости ε и соответственно показателя преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$. В частности, при когерентном рассеянии для величины n^2 получается следующее выражение:

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_{i1}^2 - \omega^2}, \quad (108,19)$$

где величина $f_i = \frac{2m\omega_{i1}}{\hbar} |x_{i1}|^2$ носит название силы осциллятора, $\hbar\omega_{i1} = E_i - E_1$, N — число атомов в единице объема. За ось x мы выбрали направление поляризации фотонов. Для сил осцилляторов f_i справедливо соотношение [1])

$$\sum_i f_i = 1.$$

Как отмечалось выше, полученные выражения теряют смысл вблизи резонанса. Исследование этого явления, носящего название резонансной флуоресценции, невозможно без введения понятия ширины линии, которому будет посвящен следующий параграф. Там же будут приведены формулы теории рассеяния с учетом ширины линии.

---

[1]) См., например, Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960, стр. 401.