§ 109. Теория естественной ширины линий

В § 103—105 была найдена полная вероятность излучения фотона атомной системой. Более точное исследование соответствующих уравнений дает возможность найти и распределение интенсивности излучения по частоте, т. е. определить форму спектральной линии излучения. Напомним, что подобная задача была решена и в рамках классических представлений (см. ч. I). При этом для получения естественной формы линии нужно было учесть затухание амплитуды радиационного осциллятора.

Хотя взаимодействие заряженных частиц с электромагнитным полем является слабым, мы не можем при рассмотрении формы линии ограничиться обычным приближением теории возмущений. Действительно, получение формы линии связано с необходимостью учесть затухание начального состояния атомной системы. Такое затухание проявляется за достаточно большое время t и, естественно, не может быть учтено методами теории возмущений (см. § 56).

Будем исходить из общей системы уравнений (55,5) для амплитуд c_m невозмущенных состояний (атом и поле излучения). Амплитуду начального состояния системы обозначим через $\varphi'(t)$. В этом состоянии фотонов нет, а атом находится в возбужденном состоянии с энергией E_2. В системе уравнений (55,5) достаточно учесть лишь такие состояния, энергия которых приближенно совпадает с энергией исходного состояния. Именно эти состояния играют основную роль. Будем считать для простоты, что состояние с энергией E_2 является первым возбужденным состоянием атома, а энергия основного состояния равна E_1:

$$E_2 - E_1 = \hbar\omega_0.$$

При излучении испускается фотон с частотой ω, близкой к частоте ω_0. Амплитуду состояния, возникающего при переходе $2 \rightarrow 1$ (атом переходит в основное состояние и испускается фотон с волновым вектором $\boldsymbol{k}_\lambda$, частотой ω_λ, поляризацией $\boldsymbol{e}_\lambda$), обозначим через $f'_\lambda(t)$.

Система уравнений (55,5) в данном случае будет иметь вид

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{f}'_\lambda(t) &= \langle 1,\ 1_\lambda \,|\, H' \,|\, 2,\ 0\rangle \exp[-i(\omega_\lambda - \omega_0)t]\,\varphi'(t), \\ i\hbar\dot{\varphi}'(t) &= \sum_\lambda \langle 2,\ 0 \,|\, H' \,|\, 1,\ 1_\lambda\rangle \exp[i(\omega_\lambda - \omega_0)t]\, f'_\lambda(t). \end{aligned} \qquad (109,1)$$

Из начальных условий следует

$$f'_\lambda(0) = 0, \qquad \varphi'(0) = 1.$$

Введем обозначения

$$f_\lambda(t) = f'_\lambda(t)\exp(-i\omega_\lambda t), \qquad \langle 1, 1_\lambda | H' | 2, 0\rangle = H'_{12},$$
$$\varphi(t) = \varphi'(t)\exp(-i\omega_0 t), \qquad \langle 2, 0 | H' | 1, 1_\lambda\rangle = H'_{21} = H'^*_{12}. \tag{109,2}$$

Гамильтониан взаимодействия $\hat{H}'$ заряженных частиц с электромагнитным полем дается выражением (102,2). Форма линии определяется величиной $|f'_\lambda(t)|^2 = |f_\lambda(t)|^2$ при $t \to \infty$.

Подставляя выражение (109,2) в (109,1), получаем систему уравнений для амплитуд $f_\lambda(t)$ и $\varphi(t)$:

$$i\hbar\dot{f}_\lambda(t) = H'_{12}\varphi(t) + \hbar\omega_\lambda f_\lambda(t),$$
$$i\hbar\dot{\varphi}_\lambda(t) = \hbar\omega_0\varphi(t) + \sum_\lambda H'^*_{12} f_\lambda(t). \tag{109,3}$$

Систему уравнений (109,3) удобно решать с помощью преобразования Лапласа. Амплитуды в представлении Лапласа обозначим через $f_\lambda(p)$:

$$f_\lambda(p) = \int_0^\infty f_\lambda(t)\exp(-pt)\,dt, \qquad f_\lambda(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty+\delta}^{i\infty+\delta} f_\lambda(p)\exp(pt)\,dp. \tag{109,4}$$

С учетом начальных условий, имеем

$$ipf_\lambda(p) = \frac{1}{\hbar}H'_{12}\varphi(p) + \omega_\lambda f_\lambda(p), \quad ip\varphi(p) = i + \omega_0\varphi(p) + \frac{1}{\hbar}\sum_\lambda H'^*_{12} f_\lambda(p). \tag{109,5}$$

Исключая из этой системы амплитуду $\varphi(p)$, получим уравнение для функции $f_\lambda(p)$:

$$(ip - \omega_\lambda)(ip - \omega_0) f_\lambda(p) = \frac{i}{\hbar} H'_{12} + \frac{H'_{12}}{\hbar^2}\sum_\lambda H'^*_{12} f_\lambda(p). \tag{109,6}$$

Умножая левую и правую части уравнения на функцию H'^*_{12} и суммируя по λ, находим выражение для суммы $\frac{1}{\hbar}\sum_\lambda H'^*_{12} f_\lambda(p)$:

$$\frac{1}{\hbar}\sum_\lambda H'^*_{12} f_\lambda(p) = \frac{1}{2}\,\frac{\gamma}{ip - \omega_0 + \frac{i\gamma}{2}}, \tag{109,7}$$

где γ определяется соотношением

$$\frac{1}{\hbar^2}\sum_\lambda \frac{|H'_{12}|^2}{ip - \omega_\lambda} = -i\frac{\gamma}{2}. \tag{109,8}$$

Переходим от дискретного к непрерывному распределению частот и заменяем суммирование интегрированием. Знаменатель левой части выражения (109,8) содержит бесконечно малую мнимую положительную добавку. Интегрирование по частоте ω сводится к взятию интеграла в смысле главного значения и полувычету в точке $\omega_\lambda = ip$,

$$\int \frac{F(\omega)\, d\omega}{ip-\omega} = P \int \frac{F(\omega)\, d\omega}{ip-\omega} - i\pi F(ip), \tag{109,9}$$

где F — произвольная функция.

Интегралом, взятым в смысле главного значения, мы пренебрегаем. (Он дает малый действительный сдвиг спектра частот излучения.) Так как при интегрировании по переменной Лапласа p основной вклад вносит область, где $ip \approx \omega_0$, мы можем при нахождении величины γ брать вычет сразу в этой точке. Окончательно имеем

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum \int d\Omega\, |H'_{12}|^2\, \omega_0^2 V/(2\pi c)^3. \tag{109,10}$$

В правой части проводится суммирование по поляризациям и интегрирование по направлениям вектора $\boldsymbol{k}$ испущенного фотона. Из сравнения (109,10) с выражениями, полученными в § 103, следует, что величина γ является полной вероятностью излучения в единицу времени фотона атомом.

Подставляя выражение (109,7) в (109,6), находим амплитуду $f_\lambda(p)$:

$$f_\lambda(p) = \frac{iH'_{12}}{\hbar\,(ip-\omega_0+i\gamma/2)\,(ip-\omega_\lambda)}. \tag{109,11}$$

По изображению (109,11) находим оригинал, функцию $f_\lambda(t)$ [см. (109,4)]. Замыкая контур интегрирования в левой полуплоскости комплексного переменного p и определяя вычеты, находим

$$f_\lambda(t) = \frac{H'_{12} \exp(-i\omega_\lambda t)}{\hbar\,(\omega_\lambda-\omega_0+i\gamma/2)} \left[\exp\left(i\,(\omega_\lambda-\omega_0)\,t - \frac{\gamma}{2}\,t\right) - 1\right]. \tag{109,12}$$

Выражение $|f_\lambda(t)|^2$, взятое по истечении достаточно большого времени $t \gg 1/\gamma$, определяет вероятность испускания атомом фотона с данной поляризацией и данным волновым вектором $\boldsymbol{k}_\lambda$, т. е. определяет форму линии излучения

$$|f_\lambda(\infty)|^2 = \frac{|H'_{12}|^2}{\hbar^2}\, \frac{1}{(\omega_\lambda-\omega_0)^2+\gamma^2/4}. \tag{109,13}$$

Интенсивность излучения атомом фотона данной частоты ω, $I(\omega)$ получается из (109,13) умножением $|f_\lambda(\infty)|^2$ на $\hbar\omega\rho(\omega)$ [см. (103,4)] и суммированием и интегрированием по поляризациям и направлениям испущенного фотона. Учитывая (109,10), имеем

$$I(\omega)\,d\omega = \frac{\gamma}{2\pi}\,\frac{\hbar\omega\,d\omega}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma^2/4}. \tag{109,14}$$

Распределение интенсивности излучения имеет дисперсионный характер, причем ширина распределения γ равна полной вероятности излучения в единицу времени. Полученная связь ширины распределения с вероятностью перехода находится в соответствии с общим соотношением неопределенности Гейзенберга для времени и энергии $\Delta E\,\Delta t \gtrsim \hbar$ (см. § 34). Здесь ΔE — неопределенность энергии возбужденного состояния, $\Delta E \sim \hbar\Delta\omega$, $\Delta\omega$ — ширина распределения и Δt — среднее время жизни атома в возбужденном состоянии, причем $\Delta t \sim 1/\gamma$, так как излучение происходит за время порядка $1/\gamma$. Отсюда следует, что $\Delta\omega \sim \gamma$, в соответствии с полученным результатом.

В том случае, когда переход происходит не между первым и основным уровнем, а между произвольными i-м и k-м уровнями, ширина линии перехода γ_{ik} равна сумме ширин γ_i и γ_k уровней

$$\gamma_{ik} = \gamma_i + \gamma_k. \tag{109,15}$$

Каждая из ширин уровней γ_i и γ_k равна сумме вероятностей перехода с данного уровня на все ниже лежащие уровни.

Рассмотренная ширина носит название «естественной», поскольку она обусловлена самим процессом излучения, реакцией излучения. Помимо этого существуют и другие механизмы уширения спектральных линий, приводящие обычно к более заметным эффектам. Так, например, в газовой системе существенным является ударное и доплеровское уширение[1]). Ударное уширение обусловлено столкновениями между молекулами. Действительно, столкновение прерывает процесс излучения. Поэтому, если τ — время жизни атома по отношению к столкновениям (среднее время между столкновениями), то, как следует из соотношения неопределенности для времени и энергии, ширина линии порядка $\frac{1}{\tau}$.

При учете ширины линии результаты, полученные в предыдущем параграфе, могут быть распространены на области вблизи резонанса, когда

$$\hbar\omega \approx E_n - E_1,$$

где E_n — энергия одного из атомных уровней. В этом случае основной вклад при суммировании вносят лишь состояния с «резонансной» энергией E_n. Так, для дифференциального эффективного сечения когерентного рассеяния вместо (108,18)

[1]) Подробно этот вопрос рассмотрен, например, в книге И. И. Собельмана, Введение в теорию атомных спектров, Физматгиз, 1963.

имеем

$$d\sigma = \frac{e^4\omega^4}{c^4} \frac{\left| \sum\limits_i (\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{r})_{2i} (\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{r})_{i1} \right|^2}{(E_1 - E_n + \hbar\omega)^2 + \Gamma_n^2/4} d\Omega, \tag{109,16}$$

где Γ_n — полная ширина n-го уровня. Суммирование ведется по всем состояниям с энергией E_n.

Выполняя суммирование и усредняя по начальным состояниям системы и суммируя по конечным, получаем

$$\sigma = \pi\lambda\!\!\!^{-2} \frac{2j_n + 1}{2j_1 + 1} \frac{\gamma_n^2}{(E_1 - E_n + \hbar\omega)^2 + \Gamma_n^2/4}, \tag{109,17}$$

где γ_n — естественная ширина n-го уровня, $\lambda\!\!\!^- = c/\omega$, j_1, j_n — полные моменты начального и n-го — атомных состояний. Сечение достигает максимальной величины, равной $4\pi\lambda\!\!\!^{-2} \frac{2j_n + 1}{2j_1 + 1}$ при точном резонансе и $\gamma_n = \Gamma_n$.