

как и следовало ожидать на основании соотношения Кирхгофа — Планка [формула (2.5)].

Выражение (4.14) неявно содержит в себе решение уравнений статистического равновесия (см. гл. 5), поскольку в него входит отношение населенностей рассматриваемых уровней. Это отношение удастся выразить через одну термодинамическую переменную T только в случае ЛТР. В общем же случае оно будет зависеть от температуры, плотности и *поля излучения* (на частотах *всех* переходов атома). Поэтому выражение (4.14) мы будем называть *неявной формой* функции источников. Альтернативный подход состоит в том, чтобы явно, *в аналитической форме*, подставить в функцию источников решение уравнений статистического равновесия. Получающийся результат мы будем называть *явной формой* функции источников. Как будет показано в гл. 7 и 11 — 14, эта последняя форма гораздо эффективнее и удобнее.

4.2. Вычисление вероятностей переходов

Обратимся теперь к вычислению эйнштейновских коэффициентов. Точнее говоря, выведем лишь выражение для вероятности поглощения V_{ij} , так как коэффициенты V_{ji} и A_{ji} можно найти по V_{ij} при помощи соотношений (4.8) и (4.9). Этот расчет можно произвести на трех последовательно более высоких уровнях приближения, состоящих в следующем.

1) Классический атом и классическое электромагнитное поле. Электрон считается затухающим гармоническим осциллятором, возбуждаемым электромагнитным полем. Для коэффициента поглощения получается *универсальное* значение, которое имеет правильную размерность и для сильных линий оказывается достаточно точным. Для слабых линий оно может давать ошибки на несколько порядков.

2) Квантовомеханический атом и классическое электромагнитное поле. Здесь можно получить правильные выражения для V_{ij} и V_{ji} , величина же A_{ji} в этой теории вообще не появляется (хотя она все же верно определяется при помощи соотношений Эйнштейна).

3) Квантовомеханический атом и квантованное электромагнитное поле. Здесь для всех трех коэффициентов правильные результаты получаются автоматически, так что эта теория является действительно полной.

В этом параграфе расчет сначала выполняется методом (1) потому, что это интересно как в историческом отношении, так и для

общей ориентировки, а затем методом (2), чтобы получить правильное выражение для V_{ij} . Применение метода (3) более сложно, и привлекать его нет нужды, если мы готовы удовлетвориться использованием соотношений Эйнштейна. Полное изложение третьего метода можно найти, например, в [197], гл. 10; [293], §§ 7, 14, 17; [418], гл. 22.

КЛАССИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР

Рассмотрим сначала электромагнитное излучение движущегося заряда. Предположим, что частица имеет заряд e , скорость \mathbf{v} и ускорение $\dot{\mathbf{v}}$. Тогда, согласно классической электродинамике ([331], гл. 9; [343], гл. 17; [494], гл. 20), электрическое и магнитное поля в точке \mathbf{r} , лежащей на большом расстоянии от зарядов, оказываются равными

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (e\dot{v}/c^2r)\sin\theta \cdot \hat{\theta}, \quad (4.17)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = (e\dot{v}/c^2r)\sin\theta \cdot \hat{\phi}, \quad (4.18)$$

где θ — угол между ускорением \mathbf{v} и \mathbf{r} , а $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\theta}$ и $\hat{\phi}$ — единичные векторы сферической системы координат, порождаемой $\hat{\mathbf{v}}$ и $\hat{\mathbf{r}}$, и \dot{v} берется для момента времени $t' = t - (r/c)$. Мощность излучения, протекающего через площадку в 1 см^2 (плотность потока), дается вектором Пойнтинга [см. формулу (1.35)]

$$\mathbf{S} = (c/4\pi)\mathbf{E} \times \mathbf{H} = (e^2\dot{v}^2/4\pi c^3r^2)\sin^2\theta \cdot \hat{\mathbf{r}}. \quad (4.19)$$

Далее, интегрируя по сфере радиуса r произведение $\mathbf{S} \cdot d\mathbf{A}$, где $d\mathbf{A} = r^2 d\Omega \hat{\mathbf{r}} = r^2 d\mu d\phi \cdot \hat{\mathbf{r}}$, и подставляя $\sin^2\theta = 1 - \mu^2$, получаем полную мощность, излучаемую во всех направлениях:

$$P(t) = (e^2\dot{v}^2/4\pi c^3) \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 (1 - \mu^2) d\mu = 2e^2\dot{v}^2/3c^3. \quad (4.20)$$

В частности, для гармонического осциллятора можно написать $x(t) = x_0 \cos \omega t$, $v(t) = -\omega x_0 \sin \omega t$ и $\dot{v}(t) = -\omega^2 x_0 \cos \omega t$. Подставив это в формулу (4.20), усреднив по периоду колебаний и заметив, что $\langle \cos^2 \omega t \rangle = 1/2$, получим

$$\langle P(\omega) \rangle = e^2 x_1^2 \omega^4 / 3c^3. \quad (4.21)$$

Так как осциллятор расходует энергию на излучение, его колебания в конце концов затухнут. Это затухание можно описать, введя представление о силе радиационного торможения, которую можно рассматривать как силу, воздействующую на движущуюся частицу

со стороны ее собственного электромагнитного поля. Чтобы найти эффективную силу торможения, примем, что работа, совершаемая ею за единицу времени, равна убыли энергии осциллятора за то же время. Тогда, согласно формуле (4.20), можем записать

$$\mathbf{F}_{\text{изл}} \cdot \mathbf{v} + 2e^2\dot{v}^2/3c^3 = 0. \quad (4.22)$$

Следовательно,

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathbf{F}_{\text{изл}} \cdot \mathbf{v} dt + (2e^2/3c^3)(\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}} \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \ddot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} dt) = 0. \quad (4.23)$$

Поскольку изменение $\mathbf{v} \cdot \dot{\mathbf{v}}$ за период мало, внеинтегральный член исчезает, и поэтому в среднем

$$\mathbf{F}_{\text{изл}} = (2e^2/3c^3)\ddot{\mathbf{v}}. \quad (4.24)$$

Величину $\ddot{\mathbf{v}}$ можно с хорошей точностью заменить ее значением для незатухающего осциллятора, а именно $\ddot{\mathbf{v}} = -\omega_0^2 \mathbf{v}$, что дает

$$\mathbf{F}_{\text{изл}} = -m\gamma \mathbf{v}, \quad (4.25)$$

где

$$\gamma = 2e^2\omega_0^2/3mc^3. \quad (4.26)$$

Постоянная γ называется *классической постоянной затухания* из-за формального сходства силы реакции излучения, даваемой формулой (4.25), с силой сопротивления из-за вязкости.

Теперь можно рассчитывать коэффициент рассеяния для классического осциллятора, находящегося в электромагнитном поле. Согласно классическому описанию, их взаимодействие является упругим рассеянием. Поэтому для вычисления энергии, рассеиваемой осциллятором из падающего на него пучка излучения, достаточно рассчитать, какая энергия излучается осциллятором, возбуждаемым электромагнитным полем падающей волны. Уравнение движения осциллятора с массой m и зарядом e , колеблющегося под действием волны с амплитудой \mathbf{E}_0 и частотой ω , имеет вид

$$m(\ddot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x}) = e\mathbf{E}_0 e^{i\omega t} - m\gamma \dot{\mathbf{x}}. \quad (4.27)$$

Установившийся режим описывается частным решением, пропорциональным $e^{i\omega t}$ и имеющим вид

$$\mathbf{x} = \text{Re} \frac{(e/m)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega}, \quad (4.28)$$

откуда

$$\ddot{\mathbf{x}} = \dot{\mathbf{v}} = \text{Re} \frac{-(e\omega^2/m)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega}. \quad (4.29)$$

Далее, подставляя (4.29) в (4.20) и усредняя по периоду, имеем

$$\langle P(\omega) \rangle = \frac{e^4 \omega^4}{3m^2 c^3} \frac{E_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (4.30)$$

Величину (4.30) следует отождествить с полной энергией, изымаемой из падающего пучка за счет рассеяния. Чтобы найти долю рассеянной энергии, предположим, что рассеяние происходит изотропно, и положим $I(\mu, \phi) = I_0 \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0)$. В § 1.2 было найдено, что для достижения соответствия между макроскопическим и электромагнитным описаниями поля излучения нужно принять $I_0 = cE_0^2/8\pi$. Итак,

$$\langle P(\omega) \rangle = \sigma(\omega) \oint I d\Omega = \sigma(\omega) (cE_0^2/8\pi) \times \\ \times \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\mu \delta(\mu - \mu_0) \delta(\phi - \phi_0) = (cE_0^2/8\pi) \sigma(\omega). \quad (4.31)$$

Сравнивая формулы (4.30) и (4.31), находим, что коэффициент рассеяния равен

$$\sigma(\omega) = (8\pi e^4 \omega^4 / 3m^2 c^4) [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^{-1}. \quad (4.32)$$

Формулу (4.32) можно упростить, заметив, что поскольку для частот видимого света $\gamma \ll \omega$, то $\sigma(\omega)$ имеет резкий максимум вблизи $\omega \approx \omega_0$. Поэтому с хорошей точностью можно положить

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0).$$

Подставляя это в (4.32) и учитывая выражение (4.26) для γ , найдем

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (4.33)$$

Полное сечение можно получить, проинтегрировав (4.33) по всем частотам, что дает

$$\sigma_{\text{полн}} = \int_0^{\infty} \sigma(\omega) d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} \int_0^{\infty} \frac{\gamma/4\pi^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} d\nu = \\ = \frac{\pi e^2}{mc} \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{1 + x^2} = \frac{\pi e^2}{mc}, \quad (4.34)$$

где $\chi = 4\pi(\nu - \nu_0)/\gamma$, и принято во внимание, что для всех практических целей можно считать, что $-4\pi\nu_0/\gamma = -\infty$. Полное сечение рассеяния является мерой того, насколько эффективно энергия изымается из падающего пучка. Второй сомножитель в формуле (4.33) есть, таким образом, нормированный профиль линии, известный под названием *лоренцевского профиля* (или *профиля затухания*). Для наших теперешних целей достаточно ограничиться рассмотрением полного сечения. Профили же будут подробно обсуждаться в гл. 9.

Полученное выше классическое выражение предсказывает одинаковую эффективность рассеяния для всех линий. Это и неудивительно, поскольку в изложенной теории действительная структура атома и природа уровней, между которыми происходит переход, не учитываются. Квантовомеханическое рассмотрение показывает, что сечения для различных переходов могут различаться на порядки величины. Традиционный способ записи квантовомеханических значений полных сечений таков:

$$\sigma_{\text{полн}} = (\pi e^2/mc) f_{ij}, \quad (4.35)$$

где величина f_{ij} называется *силой осциллятора* для данного перехода. Образно говоря, f_{ij} можно рассматривать как «эффективное число» классических осцилляторов, которое обеспечило бы правильную величину $\sigma_{\text{полн}}$. В действительности f_{ij} близки к единице лишь для самых сильных линий. Сила осциллятора связана с эйнштейновским коэффициентом B_{ij} соотношением

$$\sigma_{\text{полн}} = (\pi e^2/mc) f_{ij} = B_{ij} (h\nu_{ij}'/4\pi). \quad (4.36)$$

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Посмотрим теперь, как рассчитывается B_{ij} , когда атом описывается в рамках квантовой механики, а поле излучения — при помощи классической электродинамики. Состояние атома характеризуется *волновой функцией* $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ — координаты, описывающие связанные электроны. Величина $\psi\psi^* d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ интерпретируется как вероятность обнаружения в атоме электронов в элементах объема $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N$ около точек с координатами $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Эти волновые функции являются решениями *уравнения Шредингера*

$$H\psi = i\hbar\partial\psi/\partial t, \quad (4.37)$$

где H — полный *гамильтониан* системы в операторной форме

(см., например, [418], гл. 8 — 10, где обсуждаются математические выражения для гамильтониана). Оператор энергии Гамильтона получается из классического гамильтониана согласно правилу

$$H(q_i, p_i) \rightarrow H(q_i, -i\hbar\partial/\partial q_i), \quad (4.38)$$

где q_i и p_i — пространственные координаты и импульсы соответственно. Атом имеет определенные *стационарные состояния* (описываемые *собственными функциями* оператора Гамильтона), в которых энергия его постоянна. Для простоты допустим, что эти состояния *не вырождены*. Тогда если H_A — гамильтониан для атома, который находится в стационарном состоянии j с энергией E_j , то

$$H_A\psi_j = i\hbar\partial\psi_j/\partial t \equiv E_j\psi_j, \quad (4.39)$$

откуда следует, что

$$\psi_j(t) = \psi_j(0)\exp(-iE_j t/\hbar). \quad (4.40)$$

Поэтому общий вид решения можно записать следующим образом:

$$\psi_j(\mathbf{r}, t) = \phi_j(\mathbf{r})\exp(-iE_j t/\hbar), \quad (4.41)$$

где функции ϕ_j удовлетворяют *стационарному уравнению*

$$H_A\phi_j = E_j\phi_j \quad (4.42)$$

и *ортогональны* друг другу, так что

$$\int \phi_i^*\phi_j d\tau \equiv \langle \phi_i^* | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.43)$$

Функцию, описывающую произвольное состояние системы в момент $t = 0$, можно разложить по собственным функциям (которые образуют полную систему):

$$\psi(0) = \sum_j a_j \phi_j, \quad (4.44)$$

где $a_j = \langle \phi_j^* | \psi(0) \rangle$. Если система находится в произвольном состоянии, описываемом волновой функцией $\psi(0)$, то вероятность *обнаружить* ее в результате процесса измерения в определенном состоянии j равна $a_j^* a_j = |a_j|^2$. Для любого момента t волновую функцию, описывающую произвольное состояние, можно записать в виде

$$\psi(t) = \sum_j a_j(t)\psi_j(t) = \sum_j a_j(t)\phi_j \exp(-iE_j t/\hbar). \quad (4.45)$$

Вероятность обнаружить систему в определенном состоянии j также будет равна $|a_j(t)|^2$.

Если атом не возмущается (т.е. $H \equiv H_A$), то коэффициенты a_j — постоянные. Если, однако, атом испытывает возмущение некоторым потенциалом V , то эти величины будут меняться со временем. Это изменение интерпретируется как *переход* атома из одного состояния в другое. Примером такого возмущения служит воздействие на электроны в атоме внешнего электромагнитного поля. В первом приближении можно считать, что атом находится в однородном меняющемся со временем электрическом поле $\mathbf{E} = E_0 \cos \omega t \cdot \hat{\mathbf{i}}$. Предположение об однородности законно для световых волн, длины волн которых $\lambda \approx 10^{-5}$ см велики по сравнению с характерными размерами атома, определяемыми *радиусом первой боровской орбиты* $a_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ см. Потенциал электронов атома в поле волны равен

$$V = e \sum_i \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}_i \equiv \mathbf{E} \cdot \mathbf{d} = E_0 \cos \omega t \hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}, \quad (4.46)$$

где \mathbf{d} — *дипольный момент* атома. С учетом возмущающего потенциала уравнение Шредингера приобретает вид

$$(H_A + V)\psi = i\hbar \partial \psi / \partial t. \quad (4.47)$$

Подставляя сюда выражение (4.45) для ψ , получаем

$$(H_A + V) \sum_n a_n(t) \psi_n(t) = i\hbar \sum_n \dot{a}_n \psi_n + i\hbar \sum_n a_n \partial \psi_n / \partial t. \quad (4.48)$$

С учетом (4.39) уравнение (4.48) приводится к виду

$$i\hbar \sum_n \dot{a}_n \psi_n = \sum_n a_n V \psi_n. \quad (4.49)$$

Это уравнение можно разрешить относительно \dot{a}_j , воспользовавшись ортогональностью функций ψ_n . Действительно, умножим (4.49) на ψ_m^* и проинтегрируем по всему пространству. Тогда получим

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \dot{a}_n \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] \langle \phi_m^* | \phi_n \rangle &= \\ &= \sum_n a_n(t) \exp[i(E_m - E_n)t/\hbar] \langle \phi_m^* | V | \phi_n \rangle. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Вводя обозначения $\omega_{mn} \equiv (E_m - E_n)/\hbar$ и $V_{mn} \equiv \langle \phi_m^* | V | \phi_n \rangle$ и принимая во внимание соотношение (4.43), из (4.50) находим

$$a_m(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_n a_n(t) V_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \quad (4.51)$$

Для возмущения с потенциалом, определяемым формулой (4.46), имеем

$$\begin{aligned} V_{mn} &= (E_0 \cos \omega t) \hat{1} \cdot \langle \phi_m^* | \mathbf{d} | \phi_n \rangle = \\ &= (E_0 \cos \omega t) \hat{1} \cdot \mathbf{d}_{mn} \equiv 2h_{mn} \cos \omega t = h_{mn} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \end{aligned} \quad (4.52)$$

Величины \mathbf{d}_{mn} называется *матричными элементами* дипольного момента. Подставляя выражение (4.52) в уравнение (4.51), получаем

$$\dot{a}_m(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_n a_n(t) h_{mn} e^{i\omega_{mn}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (4.53)$$

Сделаем теперь упрощающее предположение, что в момент $t = 0$ атом находился в определенном состоянии k , и рассмотрим промежуток времени T , настолько короткий, что населенность этого уровня за такое время заметно не меняется. Иначе говоря, мы считаем, что в начальный момент $a_k(0) = 1$ и $a_n(0) = 0$ при всех $n \neq k$. Кроме того, берется такое T , что $a_k(t) \approx 1$ при всех $t \leq T$. Тогда сумму в (4.53) можно заменить одним слагаемым

$$\dot{a}_m(t) = (i\hbar)^{-1} h_{mk} e^{i\omega_{mk}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (4.54)$$

Интегрируя (4.54) по времени, получаем

$$a_m(t) = \frac{h_{mk}}{i\hbar} \left\{ \frac{\exp[i(\omega_{mk} - \omega)t] - 1}{\omega_{mk} - \omega} + \frac{\exp[i(\omega_{mk} + \omega)t] - 1}{\omega_{mk} + \omega} \right\}. \quad (4.55)$$

Поскольку нас интересуют процессы поглощения, возьмем $E_m > E_k$, так что $\omega_{mk} > 0$. Так как знаменатель первого слагаемого в фигурных скобках обращается в нуль при $\omega = \omega_{mk}$, то величина $a_m(t)$ будет принимать бóльшие значения, когда $\omega \approx \omega_{mk}$ (т.е. излучение с частотой, близкой к частоте линии, вызывает переходы наиболее эффективно). Ясно, что вторым слагаемым по сравнению с первым можно пренебречь. Тогда, обозначая $x = \omega - \omega_{mk}$ и образуя $|a_m|^2 = a_m^* a_m$, получаем

$$\begin{aligned} |a_m(t)|^2 &= 4\hbar^{-2} h_{mk}^2 x^{-2} \sin^2(xt/2) = \\ &= \hbar^{-2} E_0^2 \hat{1} \cdot \mathbf{d}_{mk}^2 x^{-2} \sin^2(xt/2). \end{aligned} \quad (4.56)$$

Формула (4.56) дает число переходов $k \rightarrow m$ (в расчете на один атом, находящийся в начальном состоянии k), вызываемых за время t излучением частоты $\nu = \omega/2\pi$. Чтобы рассчитать полное число переходов, нужно произвести суммирование по всем частотам, которые могут вызывать такие переходы. Предположим, что про-

филь линии определяется функцией ϕ_ν , которая резко спадает, обращаясь в нуль вне некоторого характерного интервала частот $\Delta\nu$, и что на этом интервале интенсивность излучения (а следовательно, и E_0^2) постоянна и равна \bar{J}_ν . Тогда, интегрируя по частоте ν , учитывая, что $d\nu = d\omega/2\pi = dx/2\pi$, и обозначая $u \equiv x t/2$, $U \equiv x T/2$, получаем

$$\mathcal{N}_{km} = (E_0^2/4\pi\hbar^2)|\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 t \int_{-U}^U u^{-2} \sin^2 u du. \quad (4.57)$$

Для теплового излучения характерный интервал частот $\Delta\nu$, на котором интенсивность будет постоянна, имеет порядок $kT/h \approx 10^{15} \text{ с}^{-1}$, тогда как времена переходов $t \approx 10^{-8} \text{ с}$. Поэтому пределы $\pm U$ в интеграле можно формально положить равными $\pm \infty$. Величина этого интеграла, который имеется в стандартных таблицах, равна π . Далее, как было показано в § 1.2, $E_R = 4\pi\bar{J}_\nu/c = E_0^2/8\pi$, и поэтому

$$\mathcal{N}_{km} = (8\pi^2/\hbar^2 c)|\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 \bar{J}_\nu t. \quad (4.58)$$

Через эйнштейновский коэффициент B_{km} это можно записать так:

$$\mathcal{N}_{km} = B_{km} \bar{J}_\nu t, \quad (4.59)$$

и поэтому

$$B_{km} = (8\pi^2/\hbar^2 c)|\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2. \quad (4.60)$$

Обычно нас будет интересовать поглощательная способность больших количеств вещества. Если предположить, что по отношению к пучку излучения атомы ориентированы случайным образом, то $\langle |\hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{d}_{mk}|^2 \rangle = d_{mk}^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = d_{mk}^2/3$, так что окончательно можно написать

$$B_{km} = 8\pi^2 d_{mk}^2 / 3\hbar^2 c. \quad (4.61)$$

Выражение для коэффициента спонтанного излучения следует из соотношений (4.8) и (4.9):

$$A_{mk} = (64\pi^4 \nu^3 / 3\hbar c^3) d_{mk}^2. \quad (4.62)$$

Во многих случаях нижний и верхний уровни линии будут вырождены (или мы можем сами сгруппировать несколько уровней, образующих *мультиплет*). Тогда обычно производят суммирование по всем подуровням k нижнего уровня i и по подуровням m верхнего уровня j и вводят *силу линии*

$$S(i, j) \equiv \sum_{mk} d_{mk}^2. \quad (4.63)$$

Тогда можно записать

$$g_j A_{ji} = (64\pi^4 \nu^3 / 3hc^3) S(i, j) \quad (4.64)$$

или, что равносильно,

$$g_j B_{ij} = (32\pi^4 / 3h^2c) S(i, j), \quad (4.65)$$

или же, согласно соотношению (4.36),

$$g_j f_{ij} = (8\pi^2 m \nu / 3he^2) S(i, j). \quad (4.66)$$

Наконец, замечая, что $S(i, j)$ есть сумма по всем верхним и нижним подуровням, мы можем с помощью формулы (4.66) получить выражение для полной силы осциллятора «линии», связывающей два вырожденных уровня (или целого мультиплета линий, связывающего две совокупности близко расположенных уровней). Пусть n' — главное квантовое число нижнего уровня, а каждому подуровню припишем число l' ; пусть n и l — соответствующие числа для верхнего уровня. Тогда

$$g_n f(n', n) = \sum_{l', l} g_{n', l'} f(n', l'; n, l). \quad (4.67)$$

ПРИМЕНЕНИЕ К ВОДОРОДУ

Атом водорода, этого наиболее распространенного во Вселенной элемента, имеет самое простое строение. Для его волновых функций и сил осцилляторов оказывается возможным получить точные аналитические выражения. Каждое состояние атома водорода характеризуется четырьмя квантовыми числами: главным квантовым числом n , которое задает энергию; азимутальным квантовым числом l , определяющим величину орбитального момента; магнитным квантовым числом m , которое задает проекцию орбитального момента на выделенную ось (ее обычно принимают за ось z), и спиновым квантовым числом электрона s , равным $\pm 1/2$.

Для большинства атомных систем энергии в состояниях с разными n и l различаются, но в случае водорода энергия зависит только от главного квантового числа n , причем

$$E_n = - \mathcal{R} / n^2, \quad (4.68)$$

где \mathcal{R} — постоянная Ридберга

$$\mathcal{R} = 2\pi^2 \mu_H e^4 / h^2. \quad (4.69)$$

Здесь μ_H — приведенная масса, выражающаяся через массы прото-

на m_p и электрона m_e следующим образом:

$$\mu_H^{-1} \equiv m_p^{-1} + m_e^{-1}. \quad (4.70)$$

Волновая функция имеет вид (см. [392], гл. 5; [418], гл. 9 и 10)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (4.71)$$

где $Y_l^m(\theta, \phi)$ — сферическая функция (гармоника), выражающаяся через присоединенные функции Лежандра, а R_{nl} — радиальная функция, которую можно выразить через присоединенные полиномы Лагерра и экспоненты. Эти функции нормированы таким образом, что

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1, \quad (4.72a)$$

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta Y_l^{m*}(\theta, \phi) Y_l^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (4.72b)$$

В равенстве (4.72a) r измеряется в единицах боровского радиуса:

$$a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 e^2 \mu_H. \quad (4.73)$$

Часто удобнее пользоваться функцией $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$, физический смысл которой состоит в том, что P_{nl}^2 есть плотность вероятности найти электрон на определенном расстоянии от центра атома.

Поскольку все состояния с одним и тем же n вырождены (т.е. имеют одну и ту же энергию), необходимо ввести статистический вес g_n . Как правило, будет использоваться сила осциллятора $f(n', n)$ для всех переходов $n' \rightarrow n$ сразу. Статистический вес равен

$$g_n = 2n^2, \quad (4.74)$$

что следует из того, что при заданном n допустимые значения l заключены в пределах $0 \leq l \leq n - 1$, а m при каждом l меняется от $-l$ до l . Кроме того, каждому состоянию nlm соответствуют две возможные проекции спина $s = \pm 1/2$.

Упражнение 4.2. Вывести формулу (4.74).

Поскольку волновые функции известны в явном виде, для сил осцилляторов можно вывести явные выражения:

$$f(n', l'; n, l) = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \frac{\max(l, l')}{2l' + 1} \sigma^2(n', l'; n, l) \quad (4.75)$$

и

$$f(n', n) = \frac{1}{3n'^2} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left[\sum_{l'=1}^{n'-1} l' \sigma^2(n', l'; n, l' - 1) + \right. \\ \left. + \sum_{l'=0}^{n'-1} (l' + 1) \sigma^2(n', l'; n, l' + 1) \right], \quad (4.76)$$

где

$$\sigma^2(n', l'; n, l) \equiv \left(\int_0^{\infty} P_{n'l'}(r) P_{nl}(r) r dr \right)^2. \quad (4.77)$$

Явное выражение для σ впервые получил Гордон [254], а явная формула для $f(n', n)$ была выведена Мензелом и Пекерисом [417]. Обширные таблицы $f(n', n)$ можно найти в [417] и [257]. Очень удобная форма записи сил осцилляторов для водорода получается, если их выразить через полуклассические значения, выведенные Крамерсом [363], а именно

$$f_K(n', n) = \frac{32}{3\pi\sqrt{3}} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)^{-3} \frac{1}{n^3 n'^5}. \quad (4.78)$$

Формула (4.78) отражает основную зависимость f от n' и n . Точные значения f принято выражать через приближенные крамерсовские f_K в виде

$$f(n', n) = g_l(n', n) f_K(n', n), \quad (4.79)$$

где g_l — так называемый *множитель Гаунта*. Все гаунтовские множители — числа порядка единицы. Обширные таблицы $g_l(n', n)$ даются в [60].

Упражнение 4.3. При помощи аналитических выражений для водородных волновых функций, приводимых в учебниках квантовой механики (см., например, [392], стр. 183), рассчитать значения сил осцилляторов для $L_{\alpha}(n' = 1 - n = 2)$ и $H_{\alpha}(n' = 2 - n = 3)$. Получить значения для каждой из величин $f(n', l'; n, l)$ и по ним найти $f(n', n)$. Сравнить ваши значения с приводимыми в таблицах (например, [9], стр. 70).

ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

а) *Метод Хартри — Фока*. Если атом имеет более одного электрона, то волновое уравнение в замкнутой форме решить уже невозможно и приходится применять приближенные методы. Реальный гамильтониан для атома с N электронами имеет вид

$$H = -(\hbar^2/2m) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N Ze^2/r_i + \sum_{1 \leq i < j \leq N} e^2/|r_i - r_j|. \quad (4.80)$$

Первое слагаемое представляет оператор кинетической энергии электронов, второе — их электростатическую потенциальную энергию в поле ядра с зарядом Ze и третье — их взаимное кулоновское отталкивание. Именно из-за этого последнего члена и возникают принципиальные трудности.

Одним из наиболее мощных методов получения приближенных волновых функций является *метод самосогласованного поля Хартри — Фока*. Согласно этому методу, сумма по парам электронов заменяется суммой слагаемых для каждого электрона, являющихся сферически-симметричными средними. Превосходное описание того, как рассчитывать это среднее, дается в [576], гл. 3 и 9. Тогда получается, что каждый электрон движется в поле, которое зависит только от расстояния от ядра, так что мы делаем замену

$$\sum_{1 \leq i < j \leq N} e^2/|r_i - r_j| \rightarrow \sum_i V_i(r_i). \quad (4.81)$$

Действительный потенциал аппроксимируется, таким образом, суммой потенциалов *центрального поля*. При центрально-симметричном потенциале угловые переменные в уравнении Шредингера можно отделить точно таким же образом, как и в случае атома водорода. Для каждого электрона волновая функция имеет поэтому вид

$$U_i(r, \theta, \phi; n, l, m, s) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) X(s), \quad (4.82)$$

причем используется та же нормировка, что и в (4.72). Функции U_i называются *электронными орбиталями*. Уравнение для радиальной функции каждой орбитали имеет вид (здесь r — в единицах a_0 , E — в ридбергах)

$$d^2 P_{nl}/dr^2 + [E_{nl} + 2r^{-1} Z_{\text{эфф}}(r) - l(l+1)r^{-2}] P_{nl} = 0. \quad (4.83)$$

Здесь $Z_{\text{эфф}}(r)$ — эффективный заряд ядра, действующий на электрон при учете экранирования заряда ядра другими электронами

[он выражается через потенциалы центрального поля, входящие в (4.81)]. Теперь считается, таким образом, что атом состоит из N таких орбиталей, и они используются для построения волновой функции всей конфигурации.

Согласно *принципу запрета Паули*, какие-либо две орбитали не могут иметь одновременно одинаковый набор четырех квантовых чисел n, l, m, s . Кроме того, волновая функция атома должна быть сконструирована так, чтобы она была *антисимметричной* относительно перестановки координат, описывающих любые два электрона. На практике этим условиям можно удовлетворить, взяв волновую функцию в виде *определителя Слэтера* ([576], гл. 12):

$$\phi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_1(1) & U_1(2) & \dots & U_1(N) \\ U_2(1) & U_2(2) & \dots & U_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_N(1) & U_N(2) & \dots & U_N(N) \end{vmatrix}, \quad (4.84)$$

где индексы функций нумеруют орбитали электронов, а их аргументы — пространственные и спиновые координаты (те и другие меняются от 1 до N).

Волновая функция рассчитывается методом последовательных приближений. Действительно, $Z_{\text{эфф}}(r)$ сложным образом зависит от интегралов от электронных орбиталей и в свою очередь определяет эти орбитали. Поэтому начинают с приближенного набора орбиталей, рассчитывают $Z_{\text{эфф}}$, затем находят функции P_{nl} , заново вычисляют $Z_{\text{эфф}}$ и повторяют итерации до достижения сходимости. Вычисления требуют значительных затрат машинного времени и труда вычислителя, но лежат в пределах возможностей современных вычислительных машин. К настоящему времени имеется уже большое число волновых функций для широкого диапазона атомных конфигураций.

Тот или иной конкретный спектральный терм можно охарактеризовать определенными квантовыми числами, описывающими атом как целое. В случае легких атомов это есть общий орбитальный момент \mathbf{L} (векторная сумма моментов l_i отдельных электронов), общий спиновый момент \mathbf{S} (векторная сумма \mathbf{s}_i) и полный момент \mathbf{J} , являющийся векторной суммой \mathbf{L} и \mathbf{S} . Такой тип связи моментов отдельных орбиталей называется $L-S$ -связью, или *связью Рессела — Саундерса*. Так как данные фиксированные значения \mathbf{L} , \mathbf{S} и \mathbf{J} могут получаться при различных комбинациях индивидуальных векторов l, m и s , определяющих квантовые числа орби-

талей, полная волновая функция будет, вообще говоря, представляться суммой определителей Слэтера, и выражение для нее может поэтому быть очень громоздким.

При расчете вероятностей переходов обычно предполагается, что начальное и конечное состояния отличаются только одной орбиталью, т.е. переход испытывает только один электрон. В этом случае в матричном элементе r_{ij} можно выделить множители, один из которых определяется радиальными волновыми функциями начального и конечного состояний, а другой зависит от орбитальных и спиновых волновых функций. Поэтому выражение для силы линии принято записывать в виде

$$S(n', L', S', J'; n, L, S, J) = a_0^2 e^2 \sigma^2(n', l'; n, l) \mathcal{S}(\mathcal{M}) \mathcal{S}(\mathcal{L}). \quad (4.85)$$

Здесь

$$\sigma^2 \equiv (4l_{\max}^2 - 1)^{-1} \left(\int_0^{\infty} P_{n', l'} P_{n, l} r dr \right)^2, \quad (4.86)$$

где $l_{\max} = \max(l, l')$. Множитель $\mathcal{S}(\mathcal{M})$ — есть сила мультиплета (она зависит от nLS и $n'L'S'$), а множитель $\mathcal{S}(\mathcal{L})$ — сила линии внутри мультиплета. Обширные таблицы $\mathcal{S}(\mathcal{M})$ и $\mathcal{S}(\mathcal{L})$ можно найти в [11], гл. 8 и приложение; [9], § 26–28; [250]; [251], а общие формулы для расчета этих множителей приводятся в [534]; [535]; [572], § 10.8 — 10.10 и [191]. Обычно наиболее трудной частью расчета является определение σ^2 , однако серьезные осложнения возникают также тогда, когда имеются отклонения от $L-S$ связи.

б) Кулоновское приближение. Из-за сложности получения σ^2 методом Хартри — Фока желательно иметь приближенный метод, применение которого было бы достаточно простым. Такой метод был развит Бейтсом и Дамгаард [74], которые заметили, что часто наибольший вклад в радиальный интеграл дает область больших значений r , где электрон движется в почти кулоновском поле. В этом случае интеграл можно вычислить приближенно при помощи водородных волновых функций, в которых главные квантовые числа выбраны таким образом, чтобы получилось наблюдаемое значение энергии уровня. Если Z — величина заряда, входящая в асимптотику потенциала, то требуемое эффективное квантовое число $n_i^* = Z/\varepsilon_{n_i}^{1/2}$, где ε_{n_i} — энергия уровня, отсчитанная от континуума и измеренная в ридбергах. Обычно оказывается, что n_i^* не есть целое число. Бейтс и Дамгаард показали, что можно написать

$$\sigma(n_{i-1}^*, l-1; n_i^*, l) \approx \mathcal{F}(n_i^*, l) \mathcal{S}(n_{i-1}^*, n_i^*, l) / Z. \quad (4.87)$$

Обширные таблицы функций \mathcal{F} и \mathcal{J} можно найти в [74] и [483]. Обобщение этого приближения дается в [389]. Ввиду его простоты этот метод широко применялся в астрофизических исследованиях. Подробные таблицы сил осцилляторов f в кулоновском приближении даются в [264], стр. 363 — 441.

в) *Экспериментальные методы.* Во многих случаях точность кулоновского приближения недостаточна, тогда как более аккуратный квантовомеханический расчет слишком сложен для выполнения. В таких случаях приходится определять силы осцилляторов f экспериментально, что вдобавок дает стандарт для прямого сопоставления с теоретическими расчетами с целью оценить точность различных методов. Разработано множество различных способов экспериментального определения сил осцилляторов. Краткое описание некоторых наиболее часто используемых методов дается в [11], стр. 300 — 310; [261], стр. 146 — 149; [264], гл. 15.

Имеется огромное количество работ, содержащих как экспериментальные, так и теоретические определения значений сил осцилляторов или вероятностей переходов. Полная библиография этих работ дается в [454], [230] и [231]. Критические сводки значений вероятностей переходов (так сказать, их «лучшие значения») для многих элементов, представляющих интерес для астрофизики, даются в [453], [584], [670], [672] и [673].

Упражнение 4.4. Рассчитать значения f для линий He I $\lambda 5876$ ($2p\ ^1P - 3d\ ^3D$), $\lambda 6678$ ($2p\ ^1P - 3d\ ^1D$) и $\lambda 4471$ ($2p\ ^3P - 4d\ ^3D$), воспользовавшись выражениями (4.66) и (4.85), значениями σ^2 в кулоновском приближении, силами мультиплетов и силами линий из таблиц. Сравнить результаты со стандартными значениями из [672].

4.3. Соотношения Эйнштейна — Милна для континуумов

Обобщение соотношений Эйнштейна на свободно-связанные процессы было дано Милном в статье [461], представляющей значительный интерес. Рассмотрим процесс фотоионизации, в начале которого имеется атом (или ион) в каком-то определенном связанном состоянии (не обязательно основном). В результате такой фотоионизации появляется ион в некотором определенном (возможно, возбужденном) состоянии следующей, т.е. более высокой стадии ионизации плюс свободный электрон, движущийся со скоростью v . Об-