

Таким образом, в сильных магнитных полях вырождение по квантовым числам m_l и m_s частично снимается. Уровень энергии, соответствующий заданным значениям n и l , распадается на столько подуровней, сколько различных значений может иметь сумма $(m_l + 2m_s)$.

ГЛАВА VII. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ. ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА АТОМАМИ

До сих пор в курсе рассматривались частицы или системы частиц в стационарных полях и основной целью было отыскание стационарных состояний изучаемых объектов, что достигалось с помощью уравнения Шредингера без времени. Однако существенно важны также случаи, когда система находится в переменных полях, испытывает внешнее воздействие, зависящее от времени. Для решения соответствующих задач необходимо использовать полное уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad (21.1)$$

где $\hat{H} = \hat{H}(\vec{r}, t)$. Это уравнение и должно дать описание изменения состояния с течением времени в виде зависимости $\psi = \psi(\vec{r}, t)$. В общем случае эта зависимость не сводится к гармонической функции $e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$, известной для стационарных состояний.

В качестве примера укажем на взаимодействие атомов с электромагнитным полем, в результате которого стационарное состояние атома изменяется, и атом излучает или поглощает свет. Тепловое излучение газообразных тел на атомном уровне имеет ту же природу, но несколько иной механизм: атомы в тепловом движении сталкиваются, в результате чего на оптические электроны одного атома краткое время действует внешнее для него электромагнитное поле другого атома, вызывающее излучение.

Точное решение полного уравнения Шредингера в общем случае, т. е. для любых гамильтонианов $\hat{H}(\vec{r}, t)$, неизвестно. Поэтому широкое распространение получили приближенные методы решения уравнения (21.1), и один из них — теория нестационарных возмущений. Далее с ее помощью в курсе рассмотрены переходы между стационарными состояниями изолированной системы, испытывавшей действие переменного внешнего поля. Такие переходы, сопровождающиеся излучением или поглощением квантов энергии, характерны для микромира. Существование квантов и переходы из одного стационарного состояния в другое были предсказаны в работах Планка, Эйнштейна, Бора. Квантовая механика позволяет дать обоснование первоначальным представлениям о «квантовых скачках» как переходах системы между стационарными состояниями под действием переменного поля.

§ 21. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

21.1. Функция состояния нестационарной задачи в разложении по стационарным состояниям. Большое практическое значение имеют нестационарные процессы, происходящие в результате внешнего воздействия в квантовых системах, находящиеся в стационарных состояниях благодаря внутренним взаимодействиям. Таковы, например, процессы излучения и поглощения света атомами под действием переменного электромагнитного поля. В простейшем случае речь идет об изменении состояния одной микрочастицы, например электрона в атоме водорода или валентного электрона в атоме щелочного элемента. Ниже излагается теория нестационарных возмущений применительно к одной микрочастице, однако все ее выводы можно обобщить на систему микрочастиц, переходя в формулах к операторам и функциям состояния системы.

Для нестационарных процессов типичен случай, когда оператор Гамильтона частицы можно представить в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0(x) + \widehat{V}(x, t), \quad (21.2)$$

где x обозначает совокупность пространственных переменных. Оператор $\widehat{H}_0(x)$ не зависит от времени. Это гамильтониан частицы, находящейся в постоянном поле, созданном внутренним взаимодействием и движением частиц в системе, куда входит и рассматриваемая частица; $V(x, t)$ есть оператор, выражающий внешнее воздействие на частицу, — это оператор потенциальной энергии некоторого переменного поля.

Запишем уравнение (21.1) с оператором (21.2):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [\widehat{H}_0(x) + V(x, t)] \psi. \quad (21.3)$$

Его точное решение в большинстве практически важных случаев неизвестно. Теория нестационарных возмущений, дающая приближенные решения, применяется при условии, что известны решения уравнения с гамильтонианом $\widehat{H}_0(x)$. Они являются волновыми функциями стационарных состояний изучаемой частицы, которые имеют место, если на нее переменное поле не действует:

$$\psi_k(x, t) = \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}, \quad \omega_k = \frac{E_k}{\hbar}, \quad k = 1, 2, 3 \dots \quad (21.4)$$

Здесь функции $\varphi_k(x)$ удовлетворяют уравнению для собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона $\widehat{H}_0(x)$:

$$H_0 \varphi_k(x) = E_k \varphi_k(x), \quad (21.5)$$

они ортонормированы.

Слагаемое $\widehat{V}(x, t)$ в гамильтониане (21.2) считается много меньшим $\widehat{H}_0(x)$, если внешнее поле много слабее внутреннего в системе микрочастиц, и соответствующие внешнему полю энергии взаимодействия можно считать малыми по сравнению с E_k . В таком случае

оператор внешнего переменного поля $V(x, t)$ принимается за оператор возмущения и применима теория нестационарных возмущений, суть которой состоит в следующем.

Представим точную функцию состояния частицы $\psi(x, t)$ в виде суперпозиции волновых функций стационарных состояний невозмущенной задачи:

$$\psi(x, t) = \sum_k C_k(t) \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}, \quad (21.6)$$

где индексом k обозначен номер стационарного состояния или совокупность квантовых чисел, определяющих состояние.

С физической точки зрения такое представление волновой функции частицы в эволюционирующей с течением времени системе имеет смысл при условии, если переменное поле не вызывает разрушения структуры системы, а также изменения ее состава и внутренних параметров входящих в систему частиц, таких, как масса, электрический заряд, спин. Это значит, что функции стационарных состояний, по которым проведено разложение, содержат некоторую информацию о состоянии нестационарной системы, так как относятся к тем же частицам.

С математической точки зрения особенность данного представления состоит в том, что коэффициенты C_k в равенстве (21.6) зависят от времени. Равенство справедливо, если его правая часть есть решение уравнения (21.3), а этого можно добиться только за счет специального подбора неизвестных коэффициентов $C_k(t)$.

Если подставить функцию (21.6) в уравнение (21.3), то получим равенство

$$i\hbar \sum_k \left(\frac{dC_k}{dt} \varphi_k e^{-i\omega_k t} - i\omega_k C_k \varphi_k e^{-i\omega_k t} \right) = \sum_k C_k e^{-i\omega_k t} \hat{H}_0 \varphi_k + \sum_k C_k \hat{V} \varphi_k e^{-i\omega_k t}.$$

Его можно упростить, используя (21.5)

$$i\hbar \sum_k \frac{dC_k}{dt} \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t} = \sum_k C_k \hat{V}(x, t) \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}.$$

Умножим теперь последнее равенство на $\varphi_m^*(x)$ и проинтегрируем по переменной x . Учитывая ортонормированность функций φ_k , находим

$$\frac{dC_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k C_k(t) V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}, \quad (21.7)$$

где величины

$$V_{mk}(t) = \int \varphi_m^*(x) \hat{V}(x, t) \varphi_k(x) dx \quad (21.7a)$$

называются *матричными элементами переходов* $k \rightarrow m$, а величины

$$\omega_{mk} = \frac{E_m - E_k}{\hbar}$$

частотами переходов

Разложение (21.6) является решением нестационарного уравнения (21.1), если коэффициенты разложения $C_k(t)$ удовлетворяют уравнениям (21.7).

Пока что никаких приближений не вводилось. Система уравнений (21.7) является точной, а решение ее в общем виде так же неизвестно, как и для исходного уравнения. Но сведение уравнения (21.3) к системе (21.7) продвигает нас в изучении нестационарных состояний в двух направлениях: система (21.7) допускает применение приближенных методов решения, а разложение (21.6) дает возможность исследовать нестационарные состояния через стационарные.

В соответствии с принципом суперпозиции состояний (см. § 2) квадраты модулей коэффициентов разложения (21.5) на языке вероятностных представлений выражают «участие» стационарных состояний (21.3) в нестационарном. Если вспомнить, что при нестационарном состоянии системы энергия ее не имеет определенного значения, то вероятность обнаружения того или иного значения энергии как раз и определяется величиной $C_k^*(t) C_k(t)$.

Далее решение нестационарного уравнения Шредингера отыскивается в виде разложения по функциям стационарных состояний (21.6). Коэффициенты разложения $C_k(t)$ удовлетворяют уравнениям (21.7). Квадраты их модулей дают вероятность получения известных из соответствующей стационарной задачи значений энергии E_k . Поэтому надо находить коэффициенты $C_k(t)$.

21.2. Вычисление коэффициентов разложения при «включении» и «выключении» возмущения. Для вычисления коэффициентов $C_k(t)$ воспользуемся приближенным методом. Учитывая, что функция $\psi(x, t)$ медленно изменяется с течением времени ввиду малости возмущения, представим коэффициенты разложения (21.6) в виде сумм:

$$C_k(t) = C_k^{(0)}(t) + C_k^{(1)}(t) + C_k^{(2)}(t) + \dots, \quad (21.8)$$

где $C_k^{(1)}, C_k^{(2)}, \dots$ — последовательность убывающих величин, которые можно назвать поправками к коэффициентам $C_k^{(0)}$. В нулевом приближении коэффициенты разложения поправок не имеют: $C_k(t) = C_k^{(0)}(t)$. В первом приближении они берутся с первой поправкой: $C_k(t) = C_k^{(0)} + C_k^{(1)}$, во втором — с первой и второй поправками: $C_k(t) = C_k^{(0)} + C_k^{(1)} + C_k^{(2)}$ и т. д.

Сузим условия задачи о нестационарном состоянии, сформулированные в предыдущем пункте, следующим дополнительным условием: внешнее поле «включается» в момент времени $t=0$ и «выключается» при $t=\tau$. Иными словами, при $t \leq 0$ $\hat{V}(x, t) = 0$ и при $t \geq \tau$ $\hat{V}(x, t) = 0$. Такая ситуация также характерна для многих взаимодействий в микромире, как и условие (21.2). Например, на атом падает цуг электромагнитных волн, имеющий начало и конец; атомы сталкиваются друг с другом в тепловом движении, в результате чего испытывают кратковременное действие «чужих» полей, и т. д.

Теперь уравнения (21.7) нужно решать при следующем начальном условии:

$$\psi(x, 0) = \varphi_n(x), \quad (21.9)$$

т. е. физическая система находилась до включения возмущения в некотором стационарном состоянии n (причем $n=1, 2, 3, \dots$).

Разложение (21.6) приобретает вид

$$\psi(x, t) = \sum_k C_{kn}(t) \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}, \quad (21.10)$$

где вторым индексом n при коэффициенте C_{kn} указано начальное состояние системы.

Используя условие (21.9), находим, что при $t=0$

$$C_{kn} = \delta_{kn}. \quad (21.11)$$

В нулевом приближении теории возмущений следует считать $\widehat{V}(x, t) = 0$ на всем протяжении действия возмущения. Тогда равны нулю и все матричные элементы V_{mk} . Из уравнения (21.7) следует

$$\frac{dC_{mn}^{(0)}(t)}{dt} = 0,$$

или

$$C_{mn}^{(0)}(t) = \text{const.}$$

В соответствии с равенством (21.11) имеем

$$C_{mn}^{(0)} = \delta_{mn}, \quad (21.12)$$

а разложение (21.10) дает

$$\psi^{(0)}(x, t) = \varphi_n(x) e^{-i\omega_n t}.$$

Таким образом, в нулевом приближении состояние системы просто не изменяется, как и должно быть в отсутствие переменного поля.

Для отыскания первого приближения подставим в уравнения (21.7) неизвестные коэффициенты, взятые в первом приближении по формуле (21.8) с учетом (21.12): $C_{kn}(t) = \delta_{kn} + C_{kn}^{(1)}(t)$. Получим систему дифференциальных уравнений для нахождения неизвестных поправок $C_{mn}^{(1)}(t)$; при этом пренебрегаем слагаемыми, содержащими произведения малых величин $C_{kn}^{(1)}$ и V_{mn} :

$$\frac{dC_{mn}^{(1)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t}.$$

Интегрирование этих уравнений с разделяющимися переменными дает

$$C_{mn}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn} t} dt + \text{const.} \quad (21.13)$$

Для определения постоянной интегрирования в решении (21.13) не-

обходимо взять интеграл, а это нельзя сделать, так как не указан конкретный вид $V_{mn}(t)$. Чтобы иметь решение, удовлетворяющее начальным условиям для любых $V_{mn}(t)$, запишем его в виде определенного интеграла для момента времени $t = \tau$. Если первообразную функцию для интеграла в формуле (21.13) обозначить через $\Phi(t)$, то согласно начальному условию (21.12) имеем $\text{const} = -\Phi(0)$. Отсюда и следует

$$C_{mn}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\tau} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (21.14)$$

При конкретных вычислениях коэффициентов во многих случаях расчеты упрощаются, если сдвинуть начало отсчета времени так, чтобы начало действия возмущения оказалось в точке временной оси $-\frac{\tau}{2}$. Тогда конец его придется на $\frac{\tau}{2}$, а в формуле (21.14) изменятся пределы интегрирования:

$$C_{mn}^{(1)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (21.15)$$

В первом приближении теории возмущений значения коэффициентов в разложении функции состояния найдены:

$$C_{mn}(\tau) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (21.16)$$

Обычно при решении задачи по нахождению функции состояния (21.6) достаточно уже первого приближения. Однако если есть необходимость, то аналогичным способом можно получить второе и последующие приближения.

Подставим в уравнение (21.7) коэффициенты во втором приближении:

$$C_{kn}(t) = \delta_{kn} + C_{kn}^{(1)}(t) + C_{kn}^{(2)}(t).$$

Используя соотношение (21.14) и пренебрегая членами выше второго порядка малости, получим дифференциальные уравнения для нахождения поправок:

$$\frac{dC_{mn}^{(2)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k C_{kn}^{(1)} V_{mk} e^{i\omega_{mn}t}.$$

Отсюда

$$C_{mn}^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^{\tau} V_{mk}(t') e^{i\omega_{mn}t'} C_{kn}^{(1)}(t') dt',$$

что с учетом формулы (21.13) дает вторую поправку:

$$C_{mn}^{(2)}(\tau) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_k \int_0^\tau dt V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \int_0^t V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt'. \quad (21.17)$$

Ее при необходимости можно записать с симметричными пределами интегрирования: $-\frac{\tau}{2}$ и $\frac{\tau}{2}$; $-\frac{t}{2}$ и $\frac{t}{2}$.

Итак, функции состояния системы в случае зависящего от времени возмущения вычисляются в первом или втором приближении теории возмущений по формулам (21.6), (21.16), (21.17). Подчеркнем, что рассчитываются только функции состояния, а не поправки к уровню энергии невозмущенной задачи, как это делалось в теории стационарных возмущений в § 16. Сейчас поле нестационарно и энергия системы определенного значения не имеет.

21.3. Вероятность квантовых переходов. Как уже говорилось, теория нестационарных возмущений чаще всего применяется к системам, находящимся сначала в стационарных состояниях, затем испытывающих действие внешнего переменного поля, длящегося определенное время. На протяжении действия возмущения функция состояния изменяется, что в нашем решении (см. § 21, п. 2) нашло отражение в зависимости коэффициентов C_k от времени в формуле (21.13). По прекращению действия возмущения коэффициенты прекращают изменяться. Теперь рассматриваемая нами система находится в новом состоянии, описываемом функцией

$$\psi(x, t) = \sum_k C_{kn}(\tau) \varphi_k(x) e^{-i\omega_k t}. \quad (21.18)$$

Это состояние с неопределенной энергией, т. е. не относится к стационарным, но надо учитывать, что коэффициенты C_{kn} более не зависят от времени.

Квантовая теория не позволяет однозначно предсказать, какой будет энергия системы после снятия возмущения. Статистический характер закономерности проявляется в том, что известен только спектр конечных значений энергии, и можно рассчитать вероятность обнаружения системы в состояниях с различными значениями энергии.

Вероятность обнаружения системы в состоянии m , находившейся до внешнего воздействия в состоянии n , называют *вероятностью перехода $n \rightarrow m$* и обозначают через W_{mn} . Если уровень энергии E_m не вырожден, то W_{mn} есть вероятность обнаружения после прекращения внешнего воздействия значения энергии E_m . В случае s -кратного вырождения уровня энергии E_m ему соответствуют вероятности $W_{m_1 n}$, $W_{m_2 n}$, ..., $W_{m_s n}$. В результате вероятность обнаружения значения E_m возрастет:

$$W_{mn} = \sum_s W_{m_s n}.$$

(Разумеется, при переходе $n \rightarrow m$ аналогично обстоит дело и с другими величинами, принимающими в стационарных состояниях определенные значения, например с моментом импульса.)

Основная задача при изучении нестационарных процессов состоит в определении вероятностей возможных переходов W_{mn} . В теории возмущений она решается приближенно. В соответствии с толкованием коэффициентов C_k в разложении функции состояния (21.6) по принципу суперпозиции, имеем

$$W_{mn} = C_{mn}^*(\tau) C_{mn}(\tau), \quad (21.19)$$

что в первом приближении теории возмущений для переходов $m \neq n$ дает

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt \right|^2. \quad (21.20)$$

Это одна из основных формул квантовой теории нестационарных процессов. Она моделирует изменения, происходящие в физической системе, квантовыми переходами частицы, совершающимися между определенным начальным и возможными конечными состояниями.

Может оказаться, что в первом приближении $W_{mn} = 0$, тогда следует обратиться ко второму приближению. В этом случае

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_k \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} dt V_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} dt' V_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} \right|^2. \quad (21.21)$$

Структура формулы (21.21) допускает следующее толкование: переход происходит не прямо из n -го состояния в m -е, а через все возможные промежуточные состояния, нумеруемые индексом k . Промежуточные состояния называют *виртуальными*, чтобы отличить от реально наблюдаемых начального и конечного состояний.

Из формул (21.20) и (21.21), в частности, вытекает, что вероятности прямого и обратного процессов равны друг другу: $W_{mn} = W_{nm}$. Это частный случай очень общей закономерности микромира — *принципа микроскопической обратимости явлений*.

Обратимся к толкованию понятия о вероятности перехода. Как и все вероятностные характеристики в квантовой механике, величины W_{mn} обретают статистический смысл в приложении их ко множеству однородных объектов и явлений. Пусть произошло N_n переходов между состоянием n и разными состояниями m , причем $N_n \gg 1$. Тогда числа конкретных переходов находятся по формуле

$$N_{mn} = W_{mn} N_n. \quad (21.22)$$

Особого анализа заслуживает протекание квантового перехода (иногда говорят — «скачка») во времени. Пусть известна вероятность некоторого фиксированного перехода $m-n$ за время τ и пусть по формуле (21.22) получено число переходов, например 10^6 . В какой момент произошел каждый переход, рассчитать с помощью квантовой механики не представляется возможным. И хотя мы знаем, что переход наступает вследствие эволюции системы на протя-

жении конечного промежутка времени τ , момент наступления каждого из переходов — это отнюдь не конец действия возмущения. Отдельный переход — явление случайное, а все 10^6 рассматриваемых переходов произошли на протяжении времени τ (о временной статистике переходов речь пойдет ниже, в § 21, п. 5).

В заключение заметим, что расчет вероятностей переходов как величин $C_{mn}^* C_{mn}$ (формулы (21.20), (21.21)) основан на разложении (21.6). Но коэффициенты разложения в теории возмущений находятся по приближенным формулам (21.8), причем поправки $C_{mn}^{(1)}$, $C_{mn}^{(2)}$ должны быть малыми величинами. Поскольку они растут с течением времени, то рассчитывать вероятности переходов по основной формуле (21.20) можно лишь при небольшом времени действия возмущения. (Конечно, допустимые значения τ тем больше, чем меньше само возмущение.) Количественные критерии применимости к переходам теории возмущений будут указаны далее.

21.4. Вероятность переходов в сплошном спектре. Формула (21.20), как указывалось, является одной из основных в квантовой физике нестационарных процессов. Однако в этом виде она имеет сравнительно ограниченное применение. И причина состоит в том, что вывод ее содержал некоторую непоследовательность: уровни энергии системы полагались дискретными, а переменное поле, вызывающее переход, — непрерывным. Игнорирование квантового характера поля привело к тому, что формула не содержит ряд важных закономерностей. В частности, опыт показывает, что энергия поглощается и излучается только целыми квантами с определенными направлениями спинов, а это никак в формуле (21.20) не отражено.

На практике часто приходится рассматривать переходы в непрерывном спектре. Это осуществляется введением энергетической плотности вероятности перехода:

$$\frac{dW_{m'n}}{dE_{m'}} = \tilde{W}_{m'n}, \quad (21.23)$$

где $dW_{m'n}$ есть вероятность перехода в бесконечно узкую полосу $dE_{m'}$ около фиксированного уровня $E_{m'}$ в непрерывном спектре. (Здесь и далее штрих обозначает, что рассматривается квантовое состояние m' в непрерывном спектре, а вместе с тем и все величины, характеризующие переход в непрерывном спектре: уровень энергии $E_{m'}$, плотность вероятности $\tilde{W}_{m'n}$, но вероятность перехода в конечный интервал энергий W_{mn} .)

Типична следующая задача, решаемая с помощью понятия о плотности вероятности: найти вероятность перехода между состояниями с энергиями E_n и $E_m \pm \Delta E_m$, где ΔE_m — непрерывный интервал энергий (рис. 21.1). По теореме о сложении вероятностей записываем для вероятности перехода:

$$W_{mn} = \int_{E_m - \Delta E_m}^{E_m + \Delta E_m} \tilde{W}_{m'n} dE_{m'}. \quad (21.24)$$

Формула (21.24) чаще всего и применяется на практике.

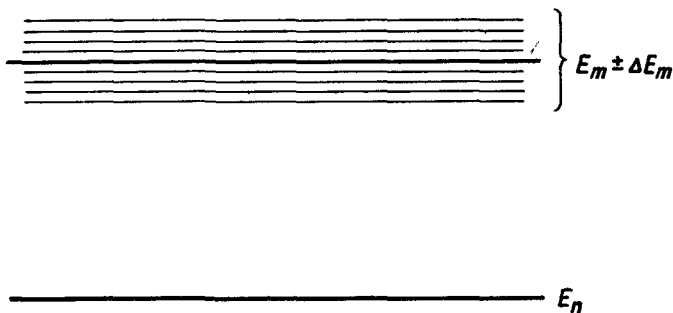


Рис. 21.1.

В природе весьма распространены действия периодического внешнего поля на квантовые системы. Таковы, например, периодические электромагнитные поля, действующие на атомы. Любое периодическое поле, да и другие переменные поля можно представить разложением по гармоническим составляющим. Наиболее же удобна для расчетов форма гармонической временной зависимости — экспоненциальная. Поэтому целесообразно, значительно не снижая общность анализа, представлять операторы возмущения в виде

$$\widehat{V}(x, t) = V(x) e^{-i\omega t}, \quad (21.25)$$

где ω — частота колебаний внешнего поля.

Рассчитаем для оператора (21.25) вероятность перехода в сплошном спектре.

Предварительно вычислим вероятность перехода между уровнями E_n и $E_{m'}$, считая их дискретными, т. е. применим формулу (21.20)

$$W_{m'n} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{m'n}|^2 \cdot \left| \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\frac{\tau}{2}} e^{i(\omega_{m'n} - \omega)t} dt \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{m'n}|^2 2\pi\tau \frac{\sin^2 \left[\frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega) \right]}{\pi \frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega)^2}. \quad (21.26)$$

Чтобы с помощью формулы (21.26) получить плотность вероятности перехода, величину $W_{m'n}$ необходимо умножить на энергетическую плотность числа квантовых состояний ν в интервале ΔE_m .

$$\rho(E) = \frac{d\nu}{dE}. \quad (21.27)$$

Ниже будет рассмотрен пример вычисления ρ (см. пример 22.1), а сейчас считаем плотность ρ известной, так что

$$\widetilde{W}_{m'n} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{m'n}|^2 2\pi\tau \frac{\sin^2 \left[\frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega) \right]}{\pi \frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega)^2} \rho(E_{m'}). \quad (21.28)$$

Далее с помощью соотношения (21.28) по формуле (21.24) вычисляем вероятность перехода в интервал ΔE_m :

$$W_{mn} = \frac{2\pi\tau}{\hbar^2} \int_{E_m - \Delta E_m}^{E_m + \Delta E_m} |V_{m'n}|^2 \rho(E_{m'}) \frac{\sin^2 \left[\frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega) \right]}{\pi \frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega)^2} dE_{m'}. \quad (21.29)$$

Последний сомножитель в выражении (21.29) можно считать аналитическим выражением δ -функции Дирака, если $\tau \gg \frac{1}{\omega}$:

$$\frac{\sin^2 \left[\frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega) \right]}{\pi \frac{\tau}{2} (\omega_{m'n} - \omega)^2} = \delta(\omega_{m'n} - \omega) = \hbar \delta(E_{m'} - E_n - \hbar\omega).$$

После подстановки δ -функции в формулу (21.29) для вероятности перехода имеем

$$W_{mn} = \frac{2\pi\tau}{\hbar} \int_{E_m - \Delta E_m}^{E_m + \Delta E_m} |V_{m'n}|^2 \rho(E_{m'}) \delta(E_{m'} - E_n - \hbar\omega) dE_{m'}. \quad (21.30)$$

Переход согласно формуле (21.30) совершается при условии

$$|E_{m'} - E_n| = \hbar\omega, \quad (21.31)$$

и тогда

$$W_{mn} = \frac{2\pi\tau}{\hbar} |V_{mn}|^2 \rho(E_n \pm \hbar\omega). \quad (21.32)$$

Задача о нахождении вероятности перехода в сплошном спектре решена.

Формула (21.32) является основной при описании квантовых переходов в таких реальных системах, как атомы. Мы видим, что вероятность перехода пропорциональна времени действия возмущения. Поэтому целесообразно введение вероятности перехода в единицу времени:

$$\omega_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mn}|^2 \rho(E_n \pm \hbar\omega). \quad (21.33)$$

Если одновременно возможны переходы из состояния n в любое из различных состояний m , то по теореме сложения вероятностей для распада состояния n имеем

$$\omega_n = \sum_{m'} \omega_{mn}. \quad (21.34)$$

Важный новый момент привносится в анализ переходов формулой (21.31): при заданной частоте возмущающего поля ω совершаются не все возможные для системы переходы, а единственный, для которого разность энергий E_n и E_m соответствует этой формуле. Конечно, если возмущающее переменное поле раскладывается по нескольким частотам, то происходит не один, а несколько переходов $n - m$. В таком случае величинам ω_{mn} пропорциональны числа

соответствующих переходов в их статистическом распределении.

21.5. Статистика процесса квантовых переходов. В соответствии со сказанным выше о малости коэффициентов $C_k^{(1)}$ в формуле (21.8) следует заключение о применимости основных формул (21.20), (21.32), (21.33) при не слишком длительном действии возмущения. Причем нижний предел времени действия для периодических полей указан в § 21, п. 4. Это

$$\tau \gg \frac{1}{\omega}.$$

Верхний предел для τ , а также физический смысл вероятности перехода в единицу времени можно выяснить, рассматривая совокупность большого числа одинаковых систем, способных к переходу под действием возмущения заданной частоты ω . Так как для каждой системы возможен единственный переход, то начальное и конечное состояния фиксированы, и уместно обозначение перехода $2-1$.

Пусть вероятность перехода в единицу времени известна: она *постоянна* и равна некоторой величине $\omega_{2,1}$. Если число систем $N \gg 1$, то в единицу времени совершается η переходов:

$$\eta = \omega_{2,1} N.$$

Отсюда следует, что $\omega_{2,1}$ есть *число переходов в единицу времени*, рассчитанное на одну частицу, а величина, обратная $\omega_{2,1}$, есть *среднее время жизни состояния (1 или 2) относительно данного перехода*:

$$\bar{T}_{2,1} = \frac{1}{\omega_{2,1}}. \quad (21.35)$$

Рассчитывая вероятность перехода за время $\bar{T}_{2,1}$, имеем

$$W_{2,1} = \omega_{2,1} \bar{T}_{2,1} = 1.$$

Поскольку вероятность перехода за среднее время жизни состояния достигает единицы, среднее время жизни часто называют просто временем жизни состояния (относительно конкретного перехода):

$$\bar{T}_{2,1} = T_{2,1}.$$

Время жизни состояния дает возможность судить о том, длительно или кратковременно для данной системы действие возмущения; если же $T_{2,1} \ll \tau$, где τ — время действия возмущения, то возмущение следует считать длительным. Понятно, что в таком случае приближенные формулы для вероятностей переходов (21.20), (21.32), (21.33) неверны, а критерием их применимости служит сильное неравенство

$$\frac{1}{\omega} \ll \tau \ll T. \quad (21.36)$$

Для длительно действующего возмущения ($\tau \gg T$) при расчете вероятности переходов должны быть применены иные методы. В любом случае при постоянной во времени вероятности перехода $\omega_{2,1}$ для

совокупности большого числа систем $N \gg 1$ пригоден экспоненциальный статистический закон переходов.

Пусть в момент времени t имеется $N(t)$ одинаковых систем, находящихся в состоянии 1. Под действием возмущения совершаются переходы в состояние 2, и $N(t)$ убывает со временем. Задача состоит в отыскании функциональной зависимости $N(t)$.

Располагая величиной вероятности перехода в единицу времени, можно вычислить число переходов за время dt ; это убавит числа систем в состоянии 1:

$$dN = -\omega_{2,1}N(t) dt. \quad (21.37)$$

Решая дифференциальное уравнение (21.37), имеем

$$N = N_0 e^{-\omega_{2,1}t}, \quad (21.38)$$

где N_0 — число систем в состоянии 1 в начальный момент времени: $t=0$. Число переходов $1 \rightarrow 2$ во множестве систем к моменту времени t подсчитывается по формуле

$$\eta_{2,1} = N_0 (1 - e^{-\omega_{2,1}t}). \quad (21.39)$$

Формулы (21.38) и (21.39) и выражают статистический закон распределения переходов во времени. Необходимое для их применения условие $N \gg 1$ должно выполняться на протяжении всего времени наблюдения. Из соотношения (21.38) следует статистическое толкование времени жизни состояния T ; это время, в течение которого число систем в первоначальном состоянии уменьшилось в e раз:

$$N(T) = \frac{N_0}{e}. \quad (21.40)$$

21.6. Квазистационарные состояния. Ширина энергетических уровней. Обратимся теперь к анализу особенностей энергетических уровней системы, без учета возмущения находящейся в стационарных состояниях. Возмущение приводит не только к квантовым переходам между уровнями, но и к превращению их из линий в полосы конечной ширины:

$$E_m \pm \Delta E_m. \quad (21.41)$$

Более того, опыт показывает, что и при отсутствии наблюдаемого внешнего переменного поля все энергетические уровни квантовой системы, кроме основного, имеют некоторую ширину. Соответственно возбужденные состояния системы оказываются нестационарными — с течением времени система самопроизвольно переходит в основное состояние.

Переход системы под действием переменного поля называется *вынужденным*, а самопроизвольный переход — *спонтанным* (см. пример 22.2). Благодаря спонтанным переходам возбужденные состояния характеризуются определенным временем жизни. Состояние называется *квазистационарным*, если время жизни удовлетворяет неравенству

$$T_{\text{квз ст}} \gg \frac{\hbar}{E_{m'}}, \quad (21.42)$$

где $E_{m'}$ — уровень энергии квазистационарного состояния.

Неопределенность уровня энергии и время жизни состояния связаны между собой как для вынужденных, так и для спонтанных переходов. Найдем эту связь с точностью до порядка величин, опираясь на формулу (21.28), т. е. рассматривая вероятность перехода из состояния $E_{m'} = E_m \pm \Delta E_m$ в состояние E_n в первом приближении теории возмущений за промежуток времени T — время жизни состояния. (Поскольку для $\tau = T$ формула не дает точных результатов, оценка носит качественный характер.)

Выделим входящий в выражение для плотности вероятности множитель в виде

$$\frac{\sin^2 \left[\frac{T}{2} (\omega_{mn} - \omega) \right]}{\left[\frac{T}{2} (\omega_{mn} - \omega) \right]^2}. \quad (21.43)$$

Он представляет собой известную функцию $\frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2}$, свойства которой нами рассматривались ранее, в § 4. В частности, функция заметно отличается от нуля в интервале $-\pi < \alpha < \pi$, от которого согласно формуле (21.41) следует взять половину. Чтобы вероятность перехода $m \rightarrow n$ была существенно отличной от нуля, плотность вероятности должна быть отлична от нуля, а следовательно, изменение аргумента функции (21.43) должно удовлетворять равенству

$$\frac{T}{2\hbar} \Delta E_m = \pi.$$

Учитывая еще дополнительные максимумы функции $\frac{\sin^2 \alpha}{\alpha^2}$ за пределами взятого интервала, окончательно имеем равенство-неравенство

$$\Delta E_m T \geq 2\pi\hbar. \quad (21.44)$$

Соотношение между неопределенностью энергии и временем жизни нестационарного состояния называется соотношением неопределенностей для энергии и времени. Оно имеет очень общий характер, т. е. применимо в случае любых взаимодействий, вызывающих нестационарное состояние разнообразных квантовых систем, для квазистационарных состояний со спонтанными переходами.

Соотношение неопределенностей обосновывалось и интерпретировалось выше, в § 4. Приведенный сейчас вывод в большей степени, нежели предыдущий, соответствует природе закономерности. Из него непосредственно вытекает, что T не является неопределенностью при измерении времени t , а есть время жизни нестационарного состояния. Если же соотношение применяется для объяснения результатов измерения энергии, то T — время действия возму-

шения, вносимого измерительным прибором в стационарное состояние изучаемой системы, т. е. время измерения.

Проясняется и динамическая причина неопределенности энергии: внешнее окружение системы сообщает ей некоторую порцию энергии. Узнать величину переданной энергии заранее нельзя, так как квантовые переходы носят случайный характер.

В любом случае чем больше внешнее воздействие на систему, тем больше передаваемая энергия и меньше время жизни состояния. Наоборот, системы, изолированные от внешних воздействий и подверженные только спонтанным переходам, имеют относительно большое время жизни своих состояний. Такие состояния и называют квазистационарными. Условие (21.42) для них с помощью неравенства (21.44) дает $\Delta E_m \ll E_m$; только в этом случае имеет смысл говорить о дискретном состоянии.

Спонтанный переход из квазистационарных состояний в стационарные для большого числа систем может описываться законом распада (21.38), (21.39). Справедлива и формула (21.40) Кроме спонтанных переходов, характерных для атомов и молекул, спонтанный распад имеет место для атомных ядер, нестабильных элементарных частиц и подчиняется рассмотренным выше для квантовых систем статистическим закономерностям.

§ 22. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ

22.1. Вероятность перехода атома из одного стационарного состояния в другое под действием электромагнитных волн. Полная и последовательная теория испускания и поглощения света атомами громоздка в математическом отношении. В рамках данного курса ограничимся рассмотрением отдельных важных вопросов.

Пусть уединенный атом находится в области пространства, где действует плоская монохроматическая электромагнитная волна. Воздействие на электрон в атоме электрического поля волны, которое в данном случае на несколько порядков больше, чем магнитное, но много меньше собственного поля атома, можно считать возмущением. С классической точки зрения к электрону приложена сила:

$$\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\omega t}.$$

Совместим начало координат с ядром атома, считая последнее неподвижным. Для видимого света длина волны значительно больше размеров атома, поэтому $|\vec{k}\vec{r}| \sim \frac{a}{\lambda} \ll 1$ и можно взять $e^{i\vec{k}\vec{r}} \simeq 1$ для любого положения электрона в атоме. В этом *длинноволновом* приближении

$$\vec{F} = -e\vec{\mathcal{E}}_0 e^{-i\omega t}$$