§ 73. Квантовая картина испускания света атомами и молекулами

Классическая картина процесса испускания света основана на модели атома или молекулы как классического колеблющегося диполя (§ 47). Первоначально возбужденный, такой диполь должен постепенно терять свою энергию в виде света и затухать.

Можно показать, что при этом запас колебательной энергии диполя должен изменяться по экспоненциальному закону со временем (рис. 296). Время затухания атомных осцилляторов, вычисленное классически, должно быть порядка 10^{-8} *сек* (классическое время уменьшения энергии в e раз). В 1919 г. Вин произвел опыт, непосредственно показавший, что возбужденные атомы действительно высвечиваются в течение конечного промежутка времени, по порядку величины совпадающего с классическим временем затухания.

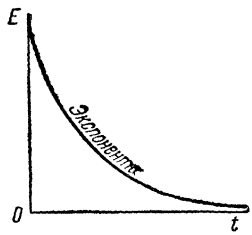

Рис. 296. Затухание классического осциллятора.

На рис. 297 изображена схема опыта Вина. В этих опытах наблюдалось свечение пучка каналовых лучей, вырывающихся через тонкий канал в катоде в высоковакуумную трубку A. Атомы каналового пучка возбуждаются в газовом разряде B и высвечиваются в трубке A. Яркость пучка спадает по мере удаления от выходного отверстия канала, что объясняется постепенным высвечиванием атомов. Получается как бы пространственная развертка процесса

Рис. 297. Схема опыта Вина.

высвечивания атомов во времени. Скорость атомов, знание которой необходимо для определения масштаба развертки ($x=vt$), определялась по эффекту Доплера (§ 7) и оказалась порядка 10^7 *см/сек*.

Опыты подтвердили примерно экспоненциальный характер затухания свечения атомов. Однако уже в опытах Вина получились разногласия с *количественными* выводами классической теории. Например, согласно классической теории, время затухания должно быть просто обратно пропорционально квадрату частоты спектральной линии.

На опыте оказалось, что не существует никакой однозначной связи между частотой и временем затухания спектральной линии.

В дальнейшем методы определения продолжительности высвечивания атомов и молекул были усовершенствованы. В частности, при-

менение фотоэлементов позволило непосредственно проследить во времени процесс затухания. Кроме того, появились косвенные методы определения продолжительности существования возбужденных состояний атомов и молекул. Один из таких методов основан на исследовании немонохроматичности излучения, испускаемого атомами или молекулами за счет конечности времени их высвечивания. Благодаря высвечиванию получаются затухающие колебания, которые не могут быть монохроматичными. Согласно классическим представлениям, чем короче время затухания, тем сильнее должна быть выражена немонохроматичность отдельной спектральной линии. Это приводит к естественному расширению спектральной линии. Каждая линия, по сути, представляет очень узкую непрерывную спектральную полосу порядка 10^{-4} Å. Если при помощи «тушащих» ударов других атомов искусственно сократить время высвечивания атомов, спектральные линии уширяются (так называемое *уширение Лорентца*).

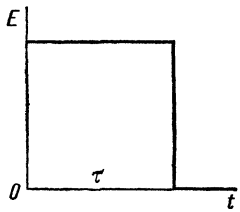

Рис. 298. Изменение энергии атома со временем.

Однако и в вопросе о естественной ширине линий классическая теория пришла к серьезным количественным расхождениям с опытом. Оказалось, что большая естественная ширина линий отнюдь не всегда связана с коротким временем высвечивания.

Современная квантовая теория после довольно длительного и трудного пути развития сумела не только объяснить все наблюденные ранее экспериментальные факты в этой области, но и правильно предсказать новые. При этом в квантовой теории сохранили свою силу результаты классической теории, согласующиеся с опытом.

Как уже неоднократно отмечалось выше, согласно квантовым представлениям, возбужденный атом или молекула испускает свет в виде фотона мгновенно при переходе в нижнее энергетическое состояние. Длительность самого процесса испускания не фигурирует в теории и считается пренебрежимо малой. На первый взгляд может показаться, что это прямо противоречит результатам опытов Вина. Однако в опытах Вина, так же как и во всех последующих опытах, определялось время высвечивания не отдельного атома, а большого числа атомов одновременно. Мы увидим, что для большого числа атомов или молекул классическая и квантовая теории, несмотря на их принципиальное различие, приводят к качественно сходным результатам.

Согласно квантовым представлениям у каждого возбужденного атома или молекулы существует как бы «темновая пауза», в течение которой атом находится в возбужденном состоянии, но не излучает. Затем происходит, как сказано выше, практически мгновенный процесс излучения света.

На рис. 298 изображена квантовая картина изменения со временем энергии отдельного возбужденного атома. Эта картина резко отличается от классической (см. рис. 296). Длительность «темновой паузы» называется *продолжительностью жизни возбужденного состояния* атома или молекулы. В орбитальной модели это время обращения электрона по стационарной орбите, соответствующей возбужденному состоянию. Продолжительности жизни даже атомов, находящихся в одном и том же состоянии, вообще говоря, различны и распределены согласно статистическому закону.

Для вывода этого закона введем понятие *вероятности перехода* из возбужденного состояния в более низкое состояние. Пусть имеется N возбужденных атомов; за время dt их число уменьшится на dN за счет переходов в нижнее состояние. Убыль возбужденных атомов будет пропорциональна начальному числу атомов N и интервалу времени dt:

$$dN = -AN\,dt; \tag{18}$$

знак минус соответствует убыли возбужденных атомов. Коэффициент A называют *вероятностью перехода*, хотя он обычно намного превышает единицу (10^7—10^9). Вероятность перехода A, согласно формуле (18), дает число переходов, которые может совершить один атом в 1 *сек*. Поскольку среднее время между двумя переходами должно равняться средней «темновой паузе», т. е. средней продолжительности жизни $\bar{\tau}$, ясно, что A и $\bar{\tau}$ должны быть связаны простым соотношением:

$$A = \frac{1}{\bar{\tau}}. \tag{19}$$

Средние продолжительности жизни возбужденных состояний изменяются в широких пределах от 10^{-5} до 10^{-10} *сек* для разных атомов и молекул и разных уровней.

Разделив переменные в формуле (18), получим:

$$-\frac{dN}{N} = A\,dt.$$

Интегрируя обе части этого уравнения от момента времени $t=0$ до произвольного t, найдем:

$$N(t) = N(0)\,e^{-At}, \tag{20}$$

где $N(0)$ — число возбужденных атомов в начальный момент времени, $N(t)$ — в момент времени t. Пользуясь выражением (19), можно (20) придать следующий вид:

$$N = N(0)\,e^{-\frac{t}{\bar{\tau}}}. \tag{21}$$

Мы видим, что формула (21) похожа на закон распределения длин свободных пробегов молекул (т. I, § 89, 1959 г.; в пред. изд. § 98).

Согласно (21) число возбужденных атомов убывает со временем по экспоненциальному закону. Вероятность больших продолжительностей жизни очень мала. Если по одной оси отложить суммарную энергию возбуждения N атомов, равую NE, а по другой — время, получим экспоненциальную кривую спада энергии со временем (рис. 299). Спад кривой тем больше, чем меньше $\bar{\tau}$. Такая же кривая получается и в классической теории (нужно только в N раз увеличить ординаты рис. 296). Однако, несмотря на внешнее сходство классической и квантовой картин высвечивания совокупности N

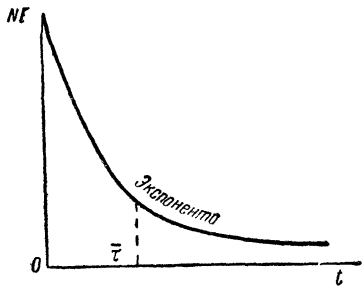

Рис. 299. Экспоненциальный спад энергии коллектива возбужденных атомов.

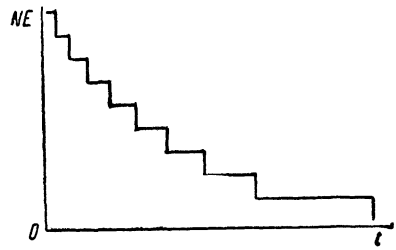

Рис. 300. Истинная картина спада энергии коллектива возбужденных атомов.

возбужденных атомов, следует помнить об их принципиальном различии: в классической картине все атомы высвечиваются одновременно, в квантовой картине сначала высвечивается один атом, затем другой, потом третий и т. д. Строго говоря, истинный ход кривой высвечивания должен изображаться ступенчатым графиком (рис. 300). Высота всех ступеней равна E, а ширина хаотически колеблется. Каждая ступенька соответствует излучению отдельного атома. Однако малость каждой ступеньки (и по высоте и по ширине) позволяет на практике пользоваться вместо ступенчатой кривой экспоненциальной.

Естественная ширина спектральных линий в квантовой теории объясняется размытием соответствующих энергетических уровней атома или молекулы. Согласно соотношению неопределенностей (§ 65)

$$\Delta E \bar{\tau} \geqslant \frac{h}{2\pi}, \tag{22}$$

где ΔE — размытие уровня со средней продолжительностью жизни $\bar{\tau}$.

Представим себе переход с испусканием линии со слабым затуханием, т. е. переход с узкого верхнего уровня с большим $\bar{\tau}$, на широкий нижний уровень с малым $\bar{\tau}$ (рис. 301). Ширина линии $\Delta\nu$ будет

в этом случае равна $\frac{\Delta E}{h}$, где ΔE нижнего уровня, и поэтому никак не связана с затуханием, зависящим от $\bar{\tau}$ верхнего уровня.

Экспериментальное исследование естественной ширины линий серии Бальмера и ряда линий неона полностью подтвердило эти выводы квантовой теории излучения.

Конечная продолжительность жизни возбужденных атомов и молекул приводит к возникновению нелинейных оптических эффектов. Например, при поглощении света атомы и молекулы из нижнего энергетического состояния переходят в верхнее возбужденное состояние и там как бы задерживаются на время, равное по порядку величины продолжительности жизни верхнего состояния. В результате число атомов или молекул в нижнем энергетическом состоянии уменьшается. Но коэффициент поглощения света пропорционален числу атомов или молекул в нижнем состоянии. Следовательно, коэффициент поглощения должен зависеть от интенсивности проходящего света: чем больше интенсивность, тем больше переходов в верхнее состояние и тем меньше коэффициент поглощения. Однако выше (§ 46) указывалось, что С. И. Вавилов установил постоянство коэффициента поглощения в огромном диапазоне интенсивностей. Это объясняется очень малой продолжительностью жизни верхних состояний молекул исследованных веществ.

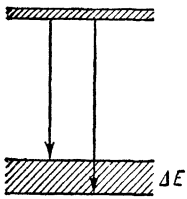

Рис. 301. Размытие энергетических уровней.

Повторив те же опыты с солями урана, молекулы которого обладают состояниями с продолжительностью жизни порядка $3 \cdot 10^{-4}$ *сек*, С. И. Вавилов и В. Л. Левшин в 1926 г. получили явное уменьшение коэффициента поглощения с ростом интенсивности.

Еще более резкий эффект дали твердые растворы красителей в сахарном леденце.

За последние годы большое практическое значение в радиотехнике получили *среды с отрицательным коэффициентом поглощения*. Поток излучения, проходящий сквозь такую среду, не ослабляется, а, наоборот, усиливается. Отрицательный коэффициент поглощения может быть получен за счет актов *вынужденного*, или *стимулированного*, *испускания*, на существование которого указал в 1916 г. Эйнштейн.

При процессах вынужденного испускания атомы или молекулы среды переходят с более высокого энергетического уровня на более низкий. Эти переходы стимулируются проходящим сквозь среду излучением и добавляются к спонтанным переходам.

Фотонная картина процесса такова: фотон, пролетающий мимо возбужденного атома (или молекулы), находящегося на верхнем энергетическом уровне, сокращает время его жизни в возбужденном состоянии и переводит его на более низкий энергетический уровень.

При этом переходе атом испускает фотон, совершенно тождественный с фотоном, стимулировавшим переход. Таким образом, далее летят по одному и тому же направлению два одинаковых фотона. Каждый из этих фотонов, встретив на своем пути возбужденный атом, вызовет испускание нового фотона и т. д. Любопытно, что возмущающее действие фотонов не связано с затратой энергии.

В результате в среде возникает нарастающая лавина, аналогичная электронной лавине в газе (т. II, § 45, 1959 г.; в пред. изд. § 52). Закон Бугера приобретает вид

$$I = I_0 e^{|k|x}, \tag{23}$$

где $|k|$ — абсолютное значение коэффициента поглощения. Формула (23) описывает лавинное нарастание числа фотонов в среде.

Однако создать условия для получения фотонной лавины не так просто. Нарастанию лавины мешают акты поглощения, сопровождающиеся исчезновением фотонов и переходом атомов с нижнего уровня на верхний. Как показал Эйнштейн, вероятности процессов вынужденного испускания и поглощения равны между собой. Поэтому все определяется соотношением чисел атомов на верхнем и нижнем энергетических уровнях. Число актов испускания пропорционально числу атомов на верхнем уровне. Число актов поглощения пропорционально числу атомов на нижнем уровне. Следовательно, для получения фотонной лавины необходимо, чтобы на верхнем уровне атомов было больше, чем на нижнем. Тогда акты вынужденного испускания будут преобладать над актами поглощения.

Обычно на нижнем уровне атомов находится больше, чем на верхнем. В частности, такое соотношение имеет место при термодинамическом равновесии, когда справедлив закон Больцмана (т. I, § 98, 1959 г.; в пред, изд. § 97). Но, как показал В. А. Фабрикант (в 1940 г.), можно создать неравновесные условия, при которых получится нужное распределение частиц по энергетическим уровням, и тем самым реализовать среду с отрицательным коэффициентом поглощения. Для этого надо или возбуждать частицы среды, переводя их на верхний энергетический уровень, или убирать частицы с нижнего уровня. Наиболее эффективно использовать оба приема одновременно.

Для поддержания среды в нужном состоянии к ней приходится подводить энергию, часть которой превращается в энергию вынужденного испускания и усиливает проходящее излучение. В 1951 г. Ф. А. Бутаева, М. М. Вудынский и В. А. Фабрикант предложили способ усиления электромагнитных волн, основанный на указанном принципе. Указанный метод оптического усиления особенно эффективен в области ультракоротких радиоволн, соответствующих переходам между очень близкими энергетическими уровнями ($h\nu \ll kT$).

В 1954 г. Н. Г. Басов и А. М. Прохоров и независимо Таунс, Гордон и Цейгер построили молекулярный генератор радиоволн,

использующий вынужденное испускание молекул аммиака. Молекулярный генератор обладает исключительно высокой стабильностью частоты и является своеобразными молекулярными часами. Позднее появились *«молекулярные усилители»* («мазеры»), в которых используются кристаллические тела, помещенные в волноводы и находящиеся в магнитном поле. В кристаллах фторосиликата никеля и этилсульфата гадолиния, используя явления электронного парамагнитного резонанса, можно получить большое усиление.

Грубо говоря, если рассматривать спины электронов как стрелки, то при ориентации спинов по полю магнитная потенциальная энергия максимальна (верхний уровень), при ориентации против поля—минимальна (нижний уровень) [1]). Возбуждая кристаллы вспомогательным источником, мы ориентируем спины соответствующим образом. Приходящий сигнал опрокидывает спины и переводит систему из верхнего энергетического состояния в нижнее. При опрокидывании спинов происходит вынужденное испускание с частотой вынуждающего сигнала. В результате сигнал усиливается.

К сожалению, опрокидывание спинов может происходить и вследствие тепловых колебаний решетки кристалла. Поэтому кристалл приходится помещать в жидкий гелий. Преимущества молекулярных усилителей в отношении снижения шумов настолько велики, что радиотехники идут на это усложнение конструкции.

Продолжительности жизни различных возбужденных состояний атомов и молекул представляют собой чрезвычайно важные характеристики этих состояний. Ниже мы увидим, какую большую роль играют эти константы в различных процессах (§ 75).

Вместе с тем вопрос о продолжительностях жизни, или, иначе, о вероятностях перехода, был решен квантовой теорией далеко не сразу. Как раз одним из недостатков теории Бора было именно то, что она не дала, и не могла дать, методов расчета продолжительности жизни возбужденного состояния атома. В этой теории длительность каждого стационарного состояния не ограничена ничем. На самом деле, как мы видели выше, она составляет малые доли секунды, хотя и превышает на много порядков период обращения электрона по орбите.

Правильное решение вопроса дала волновая механика. Мы не можем здесь излагать эту сложную главу волновой механики, остановимся только на физическом смысле полученных результатов.

В момент перехода атома или молекулы из одного стационарного состояния в другое в нем (ней) возникает переменный электрический дипольный момент с частотой, определяемой квантовым условием частот (§ 58). Вероятность соответствующего перехода пропорциональна квадрату амплитуды дипольного момента. Интересно

[1]) Т. к. заряд электрона отрицательный, то его магнитный момент направлен противоположно спину. Магнитная потенциальная энергия максимальна при ориентации магнитного момента против поля.

отметить, что правила отбора для разрешенных переходов получились в этой теории автоматически. Запрещенным переходам соответствуют амплитуды дипольного момента, равные нулю.

В смысле поляризации и направленности излучения этот диполь ведет себя совершенно так же, как классический диполь, рассмотренный выше (§ 47). Поэтому волномеханическая теория согласуется с опытами С. И. Вавилова не хуже, чем классическая теория. Но при внешнем сходстве классической и квантовой картин излучения следует помнить об их принципиальном различии. В квантовой теории волновые свойства фотонов проявляются статистически, так же как и волновые свойства электронов. В частности, диаграмма излучения диполя (рис. 176 на стр. 196) характеризует вероятность вылета фотона по разным направлениям.

При образовании интерференционной картины каждый фотон интерферирует как бы сам с собой (условие когерентности), но интерференционные полосы вырисовываются только в результате попадания большого числа фотонов на экран. Отдельный фотон дает просто вспышку в одной точке экрана. Это обстоятельство не учел Шредингер, пытавшийся в свое время экспериментально решить вопрос о том, испускает ли атом шаровую волну или «игольчатое» излучение, соответствующее вылету фотона. Для этого он хотел использовать широкоугольную интерференцию, считая, что при «игольчатом» излучении под большими углами нет когерентных колебаний и интерференционные полосы должны исчезнуть. Мы видели выше (§ 47), что интерференционные полосы действительно исчезают, но по другой, совсем «классической» причине. Такие опыты с большим числом фотонов в принципе не могут дать возможности выбрать между двумя теориями — классической и квантовой.

Вероятность попадания фотонов в места, соответствующие максимуму волновой картины, наибольшая, наоборот, темные полосы соответствуют вероятности попадания фотонов, равной нулю. При большом числе фотонов их распределение по экрану строго соответствует волновой картине. Только при слабых пучках, т. е. при малом числе фотонов, должны проявиться их корпускулярные свойства в виде флуктуаций яркости светлых интерференционных полос, вызванных флуктуациями числа фотонов, падающих на экран.

Такие флуктуации удалось обнаружить С. И. Вавилову в 1933 г. при визуальных наблюдениях интерференционной картины благодаря наличию у глаза резкого порога чувствительности. В опытах С. И. Вавилова число фотонов, попадавших в светлую интерференционную полосу, было порядка десятков, что как раз соответствует порогу чувствительности глаза. При небольшом случайном увеличении числа фотонов глаз видел полосу, при небольшом снижении числа фотонов она исчезала. При этом, конечно, пришлось принять специальные меры, снижающие колебания самого порога чувствительности глаза и устраняющие влияние инерционности зрительного ощущения.

Опыты С. И. Вавилова замечательны тем, что в них одновременно наблюдались интерференционная картина, связанная с волновыми свойствами света, и ее флуктуации, связанные с корпускулярными свойствами света.

§ 74. Люминесценция

Всякий источник света представляет собой коллектив, состоящий из огромного числа элементарных излучателей. Свойства такого коллектива иногда совсем не зависят от структуры отдельных излучателей, но в большинстве случаев существует тесная связь между свойствами коллектива и элементарного излучателя. Некоторые примеры этой связи были рассмотрены выше.

С. И. Вавилов писал: «Предельный и наиболее изученный случай светящегося коллектива — равновесное тепловое излучение черного тела — замечателен своей общностью, бесследно скрывающей все специальные черты элементарных излучателей... В отличие от равновесного излучения неравновесная радиация всегда носит характерные черты излучающего тела или причины, вызвавшей радиацию, или того и другого вместе. Особенности отражаются в спектре, в интенсивности, в поляризации, в пространственной анизотропии и, наконец, в длительности свечения».

В 1888 г. Видеман ввел для неравновесных процессов излучения термин *люминесценция*. По Видеману, признаком люминесценции служит превышение излучательной способности тела в данном спектральном интервале над излучательной способностью равновесного процесса. С. И. Вавилов показал, что определение Видемана носит слишком общий характер и охватывает явления, не причисляемые обычно к люминесценции. Например, под это определение подходит радиация, отраженная или рассеянная данным телом, тогда как явления отражения и рассеяния света ничего общего с люминесценцией не имеют.

С. И. Вавилов впервые сформулировал действительно строгое определение люминесценции: «Будем называть люминесценцией избыток над температурным излучением тела в том случае, если это избыточное излучение обладает конечной длительностью примерно от 10^{-10} *сек* и больше».

Таким образом, согласно С. И. Вавилову, существенным свойством люминесценции является ее конечная длительность. Мы увидим ниже, что это свойство люминесценции действительно позволяет легко отличить ее от всех других видов неравновесного излучения.

Люминесцирующие вещества называются *люминофорами*. Люминесценция, понимаемая в вавиловском смысле слова, известна очень давно.

Аристотель (IV в. до н. э.) описывал свечение гниющей рыбы, представляющее сложный случай *биолюминесценции*, возникающей