Лекция 11.

Взаимодействие электрона с излучением.

Будем считать, что скорость электрона мала по сравнению с c и что он описывается нерелятивистским гамильтонианом. Гамильтониан системы — поле излучения + электрон:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\vec{P}} - \frac{e}{c}\hat{\vec{A}}\right)^2 + \hat{H}_{изл}.$$

Считаем, что скалярный потенциал $\varphi = 0$; $\operatorname{div}\vec{A} = 0$. Тогда $\hat{\vec{P}}$ коммутирует с $\hat{\vec{A}}$. Поэтому

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2m} - \frac{e}{mc}(\hat{\vec{P}}\hat{\vec{A}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\hat{\vec{A}}^2 + \hat{H}_{изл}.$$

Оператор взаимодействия электрона с излучением

$$\hat{H}' = -\frac{e}{mc}(\hat{\vec{P}}\hat{\vec{A}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\hat{\vec{A}}^2.$$

Мы ограничимся рассмотрением простейших процессов взаимодействия в первом неисчезающем приближении по заряду электрона (на самом деле по параметру $e^2/\hbar c \sim 1/137$). Задача может быть рассмотрена в теории нестационарных возмущений и сводится к вычислению матричных элементов $\hat{H}'$. Векторный потенциал $\vec{A}$ в классической электродинамике можно представить в виде разложения по плоским волнам:

$$\vec{A} = \sum_\lambda \left(b_\lambda \vec{A}_\lambda + b_\lambda^* \vec{A}_\lambda^*\right), \quad \vec{A}_\lambda = \vec{e}_\lambda \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\, e^{i\vec{k}_\lambda \vec{r}},$$

$\vec{e}_\lambda$ — единичный орт,

$$b_\lambda = \frac{1}{2\omega_\lambda}(\omega_\lambda q_\lambda + i P_\lambda), \quad b_\lambda^* = \frac{1}{2\omega_\lambda}(\omega_\lambda q_\lambda - i P_\lambda),$$

q_λ и P_λ — обобщенные координаты и импульс осциллятора поля, связанные соотношениями:

$$\dot{q}_\lambda = P_\lambda, \quad \ddot{q}_\lambda + \omega_\lambda^2 q_\lambda = 0.$$

Переходим к квантовым операторам:

$$\hat{A} = \sum_\lambda \left(\hat{b}_\lambda \vec{A}_\lambda + \hat{b}_\lambda^+ \vec{A}_\lambda^*\right)$$ с теми же $\vec{A}_\lambda = \vec{e}_\lambda \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\, e^{i\vec{k}_\lambda \vec{r}}$.

Операторы $\hat{b}_\lambda$ и $\hat{b}_\lambda^+$ — почти операторы рождения и уничтожения фотонов:

$$\hat{b}_\lambda = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda}}\,\hat{a}_\lambda, \quad \hat{b}_\lambda^+ = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda}}\,\hat{a}_\lambda^+.$$

Соответственно, матричные элементы операторов $\hat{b}_\lambda$ и $\hat{b}_\lambda^+$:

$$(n_1, n_2 \ldots, n_\lambda, \ldots |\hat{b}_\lambda| n_1, n_2 \ldots, n_\lambda + 1, \ldots) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda}(n_\lambda + 1)},$$

$$(n_1, n_2, \ldots, n_\lambda + 1, \ldots |\hat{b}_\lambda^+| n_1, n_2 \ldots n_\lambda \ldots) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda} n_\lambda}.$$

Таким образом, матричные элементы оператора $\hat{\vec{A}}$ определяют однофотонные (поглощение или излучение) процессы.

Рассмотрим такие процессы. Выпишем прежде всего матричные элементы $\hat{H}'$, отвечающие поглощению и излучению фотона с частотой ω_λ. Пусть электрон до поглощения находился в состоянии ψ_1 и перешел в состояние ψ_2. Переход $1 \to 2$ - поглощение, а $2 \to 1$ - излучение. Матричный элемент $\hat{H}'$ для поглощения имеет вид

$$(2, n_\lambda - 1 \,|\, \hat{H}' \,|\, 1, n_\lambda) = -\frac{e}{mc}\int \psi_2^* \, (\hat{\vec{p}}\vec{e}_\lambda)\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\, e^{i\vec{k}_\lambda \vec{r}} \,(b_\lambda)_{n_\lambda - 1, n_\lambda}\, \psi_1 \, dV =$$

$$= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar n_\lambda}{V\omega_\lambda}} \int \psi_2^* (\hat{\vec{p}}\vec{e}_\lambda) e^{i\vec{k}_\lambda \vec{r}} \psi_1 \, dV.$$

Аналогично для излучения:

$$(1, n_\lambda + 1 \,|\, \hat{H}' \,|\, 2, n_\lambda) = -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi\hbar(n_\lambda + 1)}{V\omega_\lambda}} \int \psi_1^* (\hat{\vec{p}}\vec{e}_\lambda) e^{-i\vec{k}_\lambda \vec{r}} \psi_2 \, dV.$$

Теперь запишем вероятности переходов. С поглощением вероятность в единицу времени:

$$dW_{погл} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|(2, n_\lambda - 1 \,|\, \hat{H}' \,|\, 1, n_\lambda)\right|^2 \rho(\omega)\, d\Omega.$$

Здесь $d\Omega$ - телесный угол, откуда пришел поглощенный фотон. Пусть для простоты состояния 1 и 2 электрона принадлежат дискретному спектру энергии. Тогда начальное состояние всей системы принадлежит дискретному спектру, а конечное - непрерывному, ибо частота ω меняется непрерывным образом. Поглощаемый фотон может принадлежать любому из осцилляторов, находящихся в интервале состояний $d\omega d\Omega$ и в объеме V. Под $\rho(\omega)$ как раз и нужно понимать число осцилляторов в объеме V, приходящихся на единичный энергетический и угловой интервалы. Из электродинамики известно

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2 V}{(2\pi c)^3 \hbar}.$$

Поэтому

$$dW_{погл.} = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar m^2 c^3}\left|\left((\hat{\vec{p}}\vec{e})e^{i\vec{k}\vec{r}}\right)_{21}\right|^2 n_{\vec{k}}\, d\Omega$$

Здесь (и в исходной для dW формуле) подразумевается выполненным закон сохранения энергии; $E_2 = E_1 + \hbar\omega$. Вероятность $dW_{погл}$ пропорциональна $n_{\vec{k}}$ - интенсивности излучения.

Для излучения электроном фотона совершенно аналогичным способом получаем

$$dW_{изл} = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar m^2 c^3}\left|\left((\hat{\vec{p}}\vec{e})e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)_{12}\right|^2 (n_{\vec{k}} + 1)\, d\Omega, \quad \hbar\omega = E_2 - E_1$$

Слагаемое с $n_{\vec{k}}$ - индуцированное излучение, с 1 - спонтанное.

Покажем, что поглощать фотоны могут только связанные электроны, взаимодействующие только с какими-то телами. Для свободных электронов

$$\psi_1 = c_1 e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_1\vec{r}}, \quad \psi_2 = c_2 e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}_2\vec{r}}.$$

$$((\vec P\vec e)e^{i\vec k\vec r})_{12} = [C_1^* C_2]\int e^{-\frac{i}{\hbar}\vec P_1\vec r}\,\frac{\hbar}{i}(\vec e\nabla)\,e^{\frac{i}{\hbar}(\vec P_2-\hbar\vec k)\vec r}\,dV \sim \delta(\vec P_2-\hbar\vec k-\vec P_1) -$$

закон сохранения импульса. Соотношения

$$\vec P_2=\vec P_1+\hbar\vec k \quad \text{и} \quad \frac{P_2^2}{2m}=\frac{P_1^2}{2m}+\hbar c k \quad \text{несовместны.}$$

Дипольные переходы в атомных системах.

Оценим величину $\vec k\vec r$ для электрона в атоме:

$$kr\sim\frac{\omega}{c}\cdot a\sim\frac{\Delta E}{\hbar c}a\sim\frac{E}{\hbar c}a\sim\frac{Z^*e^2}{a\hbar c}a\sim Z^*\frac{1}{137}\ll 1.$$

Поэтому множитель $\exp(i\vec k\vec r)$ в формулах для dW положим 1.

$$dW_{изл}=\frac{e^2\omega(n_k+1)}{2\pi\hbar m^2c^3}\left|(P_e)_{12}\right|^2d\Omega.$$

$\hat P_e$ – оператор проекции импульса электрона на направление поляризации излученного фотона.

Матричный элемент оператора импульса можно выразить через матричный элемент координаты:

$$\hat{\vec P}=m\hat{\vec v}=m\frac{d}{dt}\hat{\vec r}=m\frac{i}{\hbar}(\hat H\hat{\vec r}-\hat{\vec r}\hat H);$$

$$(\vec P)_{12}=\frac{im}{\hbar}\left(\psi_1,(\hat H\hat{\vec r}-\hat{\vec r}\hat H)\psi_2\right)=\frac{im}{\hbar}\left\{(\hat H\psi_1,\hat{\vec r}\psi_2)-(\psi_1,\hat{\vec r}\hat H\psi_2)\right\}=$$

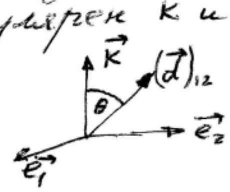
$$=\frac{im}{\hbar}(E_1-E_2)\cdot(\vec r)_{12}=im\omega(\vec r)_{12}=-\frac{im\omega}{|e|}(\vec d)_{12}.$$

$\vec d$ – дипольный момент частицы. Таким образом

$$dW_{изл}=\frac{\omega^3(n_k+1)}{2\pi\hbar c^3}\left|(d_e)_{12}\right|^2d\Omega.$$

Вероятность излучения определяется матричным элементом дипольного момента частицы – дипольное излучение.

Просуммируем последнее выражение по двум независимым поляризациям фотона. Вектор $\vec e\perp\vec k$. $\vec e_1$ – перпендикулярен $\vec k$ и $(\vec d)_{12}$, а $\vec e_2$ – перпендикулярен $\vec e_1$ и $\vec k$.



$$dW_{изл}=dW_{изл\,\vec e_1}+dW_{изл\,\vec e_2}=\frac{\omega^3(n_k+1)}{2\pi\hbar c^3}\left|\vec d_{12}\right|^2\sin^2\theta\,d\Omega.$$

Интенсивность излучения в единицу времени в угол $d\Omega$ получается умножением dW на энергию фотона $\hbar\omega$. Для спонтанного излучения

$$J\,d\Omega=\frac{\omega^4}{2\pi c^3}\left|\vec d_{12}\right|^2\sin^2\theta\,d\Omega.$$

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt}=\frac{4\omega^4}{3c^3}\left|\vec d_{12}\right|^2$$

Проинтегрировав по углам получим

$$\frac{dE}{dt}=\frac{4\omega^4}{3c^3}\left|\vec d_{12}\right|^2. \text{ – полное спонтанное излучение в единицу времени.}$$

Аналогично можно вычислить интенсивность индуцированного излучения и поглощения.

Если электронов много – суммируем по электронам.

Правила отбора.

Совокупность требований, которым должны удовлетворять состояния электронов для того, чтобы матричный элемент дипольного перехода не обратился в нуль, называются правилами отбора для дипольного излучения. Эти правила легко формулируются, если Ψ_1 и Ψ_2 описывают электрон в центрально-симметричном поле.

Пусть сначала поляризация кванта $\vec{e}$ – вдоль оси z. Тогда $\vec{d}\cdot\vec{e} = e r\cos\theta$. Матричный элемент оператора $\hat{d}_z$ пропорционален интегралу

$$\int_0^\pi d\theta\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\, Y^*_{\ell_2 m_2}\, Y_{\ell_1 m_1} =$$

$$= \int_0^\pi d\theta\,\sin\theta\cos\theta\, P_{\ell_2}^{m_2}(\cos\theta)\cdot P_{\ell_1}^{m_1}(\cos\theta)\int_0^{2\pi} e^{i(m_1-m_2)\varphi}d\varphi. \longrightarrow \boxed{m_1=m_2.}$$

Интеграл по углу θ преобразуется в

$$\int_{-1}^{1} dx\cdot x\cdot P_{\ell_2}^m(x)\, P_{\ell_1}^m(x).$$

Для присоединенных полиномов Лежандра справедливо соотношение:

$$x P_\ell^m(x) = \frac{\ell+|m|}{2\ell+1}P_{\ell-1}^m(x) + \frac{\ell-|m|+1}{2\ell+1}P_{\ell+1}^m(x).$$

Отсюда $\boxed{\ell_2=\ell_1\pm 1}$.

Пусть теперь квант испущен вдоль оси z и имеет место круговая поляризация:

$$\vec{d}\,\vec{e} = e r\sin\theta\cdot e^{\pm i\varphi}.$$

Тогда

$$\boxed{m_2=m_1\pm 1;\quad \ell_2=\ell_1\pm 1.}$$

Сформулированные правила отбора соответствуют сохранению момента импульса. Это, на первый взгляд, странно, ибо у фотона, соответствующего плоской волне, нет определенного момента импульса. Однако дипольное приближение ($e^{i\vec{k}\vec{r}}\to 1$) соответствует выделению фотона с моментом единица. Нужно еще добавить

$$\Delta S=0.$$

Если у электрона велико спин-орбитальное взаимодействие, то вместо всего этого $\Delta J=0,\pm1$ (исключая $0\to0$

Если учесть квадрупольное и магнито-дипольное излучение (сохранить $(1+i\vec{k}\vec{r})$ у $\exp(i\vec{k}\vec{r})$), получаем т.н. запрещенные переходы с более мягкими правилами отбора. Т.н. строго запрещенные переходы — за счет $\vec{A}^2$ и второго порядка теории возмущений по $\frac{1}{137}$.

Рассеяние света атомами.

Рассеяние света — двухфотонный процесс. В начальном состоянии — электрон с энергией E_1 и фотон с $\hbar\omega_1$, а в конечном — E_2 и $\hbar\omega_2$. Это задача неупругого рассеяния. В классике возможно только „упругое", когерентное рассеяние с сохранением $\omega_1=\omega_2$. Если $\omega_2 \neq \omega_1$ — комбинационное рассеяние, обнаруженное и изученное Раманом и, независимо, Мандельштамом и Ландсбергом.

Для вычисления сечения рассеяния $d\sigma$ нужны матричные элементы операторов $\hat{\vec{A}}^2$ и $-\frac{e}{mc}(\hat{\vec{p}}\hat{\vec{A}})$, причем по $\hat{\vec{A}}^2$ нужно первое приближение теории возмущений, а второй член дает двухфотонный процесс лишь во втором порядке (в первом он дает поглощение и излучение света). Займемся $\hat{\vec{A}}^2$:

$$\frac{e^2}{2mc^2}\left(\hat{\vec{A}}^2\right)_{21} = \frac{2\pi e^2}{mV}\frac{\hbar}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}\int \psi_2^* e^{i(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\vec{r}} \cdot \vec{e}_1\vec{e}_2 \cdot \psi_1\, dV$$

$\vec{e}_1$ и $\vec{e}_2$ — векторы поляризации фотонов до и после рассеяния. Формула получена подставлением оператора $\hat{\vec{A}}^2$ и выполнением интегрирования по фотонным „координатам" n_λ.

В рассматриваемых процессах длина волны света значительно больше размеров атома — области локализации функций ψ_1 и ψ_2^*. Поэтому exp кладем равной 1. Учитывая ортогональность ψ_1 и ψ_2, имеем:

$$\frac{e^2}{2mc^2}\left(\hat{\vec{A}}^2\right)_{21} = \frac{2\pi e^2}{mV}\frac{\hbar}{\sqrt{\omega_1\omega_2}}\,\vec{e}_1\vec{e}_2 \cdot \delta_{12}.$$

Значит $E_1=E_2$ — когерентное рассеяние.

Некогерентное рассеяние — за счет $-\frac{e}{mc}(\hat{\vec{p}}\hat{\vec{A}})$. Как уже говорилось, нужен второй порядок теории возмущений. В таком случае переход системы в новое состояние осуществляется через промежуточные, „виртуальные", состояния, причем при промежуточном переходе энергия может не сохраняться. Закон сохранения должен выполняться лишь на конечном этапе при окончательном переходе в состояние „2". Здесь есть два типа промежуточных состояний, по которым нужно проводить суммирование. Первый вариант — электрон сначала поглощает фотон $\hbar\omega_1$, переходя в состояние E_i, а затем испускает $\hbar\omega_2$, переходя в E_2. По всем i — суммирование. Второй вариант — сначала испускание $\hbar\omega_2$, а затем поглощение $\hbar\omega_1$.

Приведу только окончательное выражение для $d\sigma$ с учетом всего, и $\vec{A}^2$-го члена тоже:

$$d\sigma = \frac{e^4}{c^4}\,\omega_1\omega_2^3\left|\sum_i\left(\frac{(\vec{e}_2\vec{r})_{2i}(\vec{e}_1\vec{r})_{i1}}{E_1-E_i+\hbar\omega_1}+\frac{(\vec{e}_1\vec{r})_{2i}(\vec{e}_2\vec{r})_{i1}}{E_1-E_i-\hbar\omega_2}\right)\right|^2 d\Omega$$

Замечательно, что при когерентном рассеянии формула переходит в классическую. Она широко используется для исследования энергетического спектра атомных систем. Эта формула важна ещё потому, что с её помощью оказывается возможным найти матричные элементы атомного дипольного момента, а затем зависящую от частоты внешнего электромагнитного поля диэлектрическую проницаемость среды ε. В частности, при когерентном рассеянии

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m}\sum_i \frac{f_i}{\omega_{i1}^2-\omega^2},$$

где $f_i = \frac{2m\omega_{i1}}{\hbar}|x_{i1}|^2$ - так называемая сила осциллятора, $\hbar\omega_{i1} = E_i - E_1$, N - концентрация атомов, ось x - направление поляризации фотонов.

$$\sum_i f_i = 1$$