

## Глава 1. Общая характеристика метода анализа [1, 2]

### 1.1. Стационарное уравнение Шредингера. Энергетический спектр

Обеспечить достаточно общий подход к анализу весьма многообразных явлений, связанных с взаимодействием световой волны с веществом, можно лишь абстрагируясь от конкретных деталей, присущих атому или молекуле. В теории, которой мы будем следовать, эти частицы будут рассматриваться в виде квантовых микросистем, находящихся в отсутствие электромагнитного поля в одном из возможных стационарных состояний, каждое из которых характеризуется определенной волновой функцией и соответствующей энергией.

Если задать оператор Гамильтона  $\hat{H}_0$ , характеризующий энергию микросистемы в отсутствие переменных внешних полей, то волновые функции отдельных состояний  $\varphi_k$  могут быть определены из стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \varphi_k(q) = E_k \varphi_k(q). \quad (1.1.1)$$

Отсюда видно, что функции  $\varphi_k(q)$  являются собственными функциями оператора  $\hat{H}_0$ , а собственные значения этого оператора  $E_k$  определяют уровень энергии каждого состояния. Функции  $\varphi_k(q)$  не зависят от времени,  $q$  обозначает всю совокупность пространственных координат, необходимых для описания системы<sup>1</sup>.

Стационарное состояние с наименьшим из всех возможных значений энергии считают основным, а все остальные – возбужденными. Среди различных стационарных состояний могут найтись соответствующие одним и тем же значениям энергии, отличаясь при этом значениями других величин. Такие значения (уровни) называются вырожденными. Множество всех возможных значений энергии, отвечающих стационарным состояниям, формируют энергетический спектр системы. Он может быть как дискретным, так и непрерывным. Стационарное состояние с дискретным спектром всегда соответствует связанному, ограниченному движению электрона в атоме. Напротив, стационарное состояние с непрерывным спектром соответствует движению электронов, потерявших связь с конкретными ядрами.

Переход квантовой системы с одного уровня энергии на другой сопровождается дискретным изменением энергии системы на величину, равную разности энергий уровней. Переход на более высокий уровень сопровождается поглощением энергии от источника возмущения, а обратные – потерей. Переход квантовой системы с потерей энергии, равной  $E_m - E_n$ , может происходить при испускании электромагнитного излучения с частотой

---

<sup>1</sup> См. примечание 1.

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (1.1.2)$$

Совокупность всех излучательных переходов с верхних уровней на нижние – представляет собой спектр излучения квантовой системы. В случае безызлучательных переходов энергия перераспределяется между взаимодействующими квантовыми системами.

## 1.2. Поведение микросистемы при нестационарном воздействии

Если микросистема оказалась во внешнем электромагнитном поле, представление об ее поведении существенным образом меняется. Такую возмущенную систему по-прежнему можно описывать с помощью волновой функции  $\Psi^e$ , однако, теперь эта функция должна удовлетворять нестационарному уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^e = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi^e, \quad (1.2.1)$$

где  $\hat{V}$  – добавка к гамильтониану  $\hat{H}_0$ , обусловленная возмущением. Возмущенной системе нельзя поставить в соответствие определенный уровень энергии, так как она пребывает в возбужденном состоянии конечное время  $\tau$ , и в соответствии с соотношением неопределенности имеем  $\Delta E \tau \geq \hbar$ .

С прекращением возмущения прежняя структура уровней восстанавливается. Если до возмущения система находилась на  $n$ -м уровне, то после воздействия электромагнитного поля она может оказаться на другом уровне, например, на уровне  $m$ .

Для нахождения вероятности квантового перехода, необходимо воспользоваться принципом суперпозиции состояния. Согласно этому принципу, волновая функция  $\Psi_n^e$  возмущенного состояния может быть представлена в виде суммы невозмущенных волновых функций  $\Psi_k(q, t)$ :

$$\Psi_n^e(q, t) = \sum_k a_{nk}(t) \Psi_k(q, t). \quad (1.2.2)$$

Индекс волновой функции  $n$  не фиксирует какой-то определенный уровень, а обозначает, что перед возмущением система находилась в  $n$ -м невозмущенном состоянии. Функции  $\Psi_k(q, t)$  являются собственными функциями уравнения (1)<sup>1</sup>, если положить в нем  $\hat{V} = 0$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k = \hat{H}_0 \Psi_k. \quad (1.2.3)$$

Легко убедиться в справедливости выражения

<sup>1</sup> Везде в пособии ссылки на формулы текущего параграфа даются последними цифрами.

$$\Psi_k(q, t) = \varphi_k(q) \exp(-iE_k t / \hbar). \quad (1.2.4)$$

Физический смысл коэффициентов  $a_{nk}$  состоит в том, что вероятность перехода квантовой системы из состояния с энергией  $E_n$  в состояние с энергией  $E_k$  равна

$$W_{nk} = |a_{nk}(\tau)|^2 \quad (1.2.5)$$

где  $\tau$  – длительность возмущения.

С помощью нестационарного уравнения Шредингера (1) можно получить систему уравнений для коэффициентов  $a_{nk}$ . Для этого в него подставляется (2), с учетом (4). В результате получаем

$$i\hbar \sum_k \frac{da_{nk}}{dt} \Psi_k = \sum_k a_{nk} \hat{V} \Psi_k. \quad (1.2.6)$$

Умножим левую и правую части (6) на  $\Psi_m^*$  и проинтегрируем их по пространственным координатам:

$$i\hbar \sum_k \frac{da_{nk}}{dt} \int \Psi_m^* \Psi_k dq = \sum_k a_{nk} \int \Psi_m^* \hat{V} \Psi_k dq. \quad (1.2.7)$$

Поскольку  $\int \Psi_m^* \Psi_k dq = \delta_{mk}$  ( $\delta_{mk}$  – символ Кронекера), то

$$i\hbar \frac{da_{nm}}{dt} = \sum_k a_{nk} \int \Psi_m^* \hat{V} \Psi_k dq. \quad (1.2.8)$$

Интеграл, стоящий в правой части (8), представим в виде

$$\int \Psi_m^* \hat{V} \Psi_k dq = \exp(i\omega_{mk} t) \langle m | \hat{V} | k \rangle, \quad (1.2.9)$$

где  $\langle m | \hat{V} | k \rangle = \int \varphi_m^* \hat{V} \varphi_k dq$  – матричный элемент оператора возмущения,

$$\omega_{mk} = (E_m - E_k) / \hbar, \quad (1.2.10)$$

$\omega_{mk}$  – частота, соответствующая кванту энергии при переходе системы из  $m$ -го в  $k$ -е стационарное состояние. С учетом (9) уравнение (8) принимают вид

$$i\hbar \frac{da_{nm}}{dt} = \sum_k a_{nk} \langle m | \hat{V} | k \rangle \exp(i\omega_{mk} t). \quad (1.2.11)$$

Для всей теории, которой мы будем следовать при анализе процессов взаимодействия излучения с веществом, система уравнений (11) играет основополагающую роль. Правда, ее решение в общем виде представляет довольно сложную задачу. В рамках нерелятивистской квантовомеханической теории определились два подхода к решению этой системы. Первый из них основан на использовании двухуровневой модели,

справедливой при выполнении резонансного условия. Ее особенности будут изложены в главе 2. Второй подход применяет аппарат теории возмущений, когда величина коэффициента  $a_{nm}$  находится методом последовательных приближений. Он освещен в главе 5.<sup>1</sup>

Искать и исследовать решения уравнений (11) мы начнем, опираясь на квазиклассический подход, со случая, когда атом представим в виде простейшей двухуровневой квантовомеханической системы.

---

<sup>1</sup> См. примечание II.