

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

А. И. СОКОЛОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2011

УДК 530.145(075) + 535.14(075)

ББК В 343я7

С 59

Соколов А. И.

С 59 Взаимодействие оптического излучения с веществом: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 28 с.

ISBN 978-5-7629-1130-6

Содержит основы теории взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с конденсированными средами. Приведены сведения из квантовой механики, необходимые для понимания процессов рассеяния фотонов на электронах в полупроводниках и диэлектриках, сформулированы основные законы, объясняющие оптические свойства этих материалов.

Предназначено для магистрантов, обучающихся по программам «Квантовая и оптическая электроника», «Солнечная гетероструктурная фотоэнергетика», для бакалавров, обучающихся по профилю «Квантовая и оптическая электроника», для специалистов и преподавателей вузов, повышающих квалификацию по программе «Тонкопленочная солнечная фотоэнергетика».

Учебное пособие подготовлено в рамках выполнения проекта разработки и апробации программы опережающей профессиональной переподготовки и учебно-методического комплекса, ориентированных на инвестиционные проекты производства солнечных модулей на базе технологии «тонких пленок» Oerlikon, финансируемого Фондом инфраструктурных и образовательных программ.

УДК 530.145(075) + 535.14(075)

ББК В 343я7

Рецензенты: кафедра квантовой механики физического факультета СПбГУ; канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. Б. Н. Шалаев (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН).

Утверждено

редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7629-1130-6

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011

1. Теоретическое описание взаимодействия излучения с веществом. Полуклассический и квантовый подходы

Фундаментом квантовой и оптической электроники является теория взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Под веществом здесь могут пониматься как сильно разреженные среды, т. е. газы, так и среды конденсированные – твердые тела и жидкости. В первом случае, когда межатомное взаимодействие является настолько слабым, что им можно пренебречь, мы имеем фактически задачу о взаимодействии излучения с отдельными атомами или молекулами. В случае конденсированных сред речь идет о взаимодействии света с многочастичными системами, оптические свойства которых зависят как от вида образующих их атомов, так и, в не меньшей степени, от характера межатомных сил.

Как известно, основные свойства атомных систем и даже сам факт их существования нельзя объяснить в рамках классической физики. Для описания таких систем в 20-х гг. XX в. была разработана новая, очень необычная по понятиям того времени физическая теория, которую сегодня называют квантовой механикой. Эта теория блестяще справилась со всеми трудностями, которые возникали при попытках описать системы атомного масштаба в рамках классической механики и электродинамики. Таким образом, атомы и молекулы являются сугубо квантовыми объектами, чьи свойства и поведение можно понять только на основе квантовой механики.

Последнее заключение справедливо и в отношении конденсированных сред. Действительно, оптические и многие другие свойства твердых тел определяются видом их электронных спектров. Речь идет в первую очередь об одночастичных энергетических спектрах или, более узко, о структуре разрешенных и запрещенных зон и положении уровней локализованных (примесных, дефектных) электронных состояний. Очень важную роль при этом играет характер заполнения одноэлектронных состояний, а также зависимость средних чисел заполнения от температуры. Поскольку вид электронных энергетических спектров конденсированных сред и распределение электронов по ним всецело определяются законами квантовой механики и квантовой статистики, эти среды также следует считать квантовыми системами.

Иная ситуация складывается при рассмотрении другого интересующего нас объекта – электромагнитного поля. Если интенсивность этого поля достаточно велика, то его можно описывать классическим образом, на языке векторов $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ и уравнений Максвелла. Векторы электрического поля и магнитной индукции имеют определенные значения в любой момент вре-

мени в произвольной точке пространства; в случае монохроматической волны, например, они являются гармоническими функциями \mathbf{r} и t . В этом пределе – пределе сильных полей – взаимодействие излучения с веществом представляет собой взаимодействие квантовой и классической подсистем. Поскольку энергия внешнего поля велика, реакцию квантовой системы на это поле можно считать пренебрежимо малой и работать, как говорят, в приближении заданного поля. Такую теорию взаимодействия излучения с веществом, которая основана на предположении о классической природе электромагнитного поля, принято называть *полуклассической*.

Понятно, что полуклассическую теорию нельзя считать последовательной, даже если ограничить пределы ее применения областью сильных полей. Электромагнитное поле, как и любой другой материальный объект, в конечном счете является объектом квантовым, и последовательная теория взаимодействия излучения с веществом должна этот факт учитывать. В рамках такой теории поле не должно выступать в роли внешнего фактора, управляющего поведением атомной системы, а играть с ней равноправные роли. В частности, поле должно иметь собственную динамику, коррелированную с динамикой атомной системы, оно должно описываться соответствующим квантовомеханическим гамильтонианом, и т. п. В последовательной теории основной динамической характеристикой электромагнитного поля является его квантовое состояние, а не значения векторов $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$. Более того, квантовая теория вообще запрещает этим векторам одновременно иметь определенные значения – между компонентами $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ существуют соотношения неопределенностей, подобные тем, которые имеются для координат и соответствующих проекций импульса частицы. Состояние поля здесь может задаваться, скажем, числом квантов (фотонов) того или иного типа, а в роли характеристик фотонов могут выступать, например, энергия, импульс и поляризация. Теория, где и поле, и атомная система описываются с помощью квантовой механики, называется *квантовой теорией взаимодействия излучения с веществом*. В рамках квантовой теории принимается, что система «вещество + поле» находится в едином квантовом состоянии, которое эволюционирует во времени. В процессе этой эволюции может происходить обмен энергией, импульсом, моментом импульса между атомной системой и полем, что служит наиболее очевидным (но не единственным) проявлением взаимодействия излучения с веществом.

2. Нестационарная теория возмущений и квантовые переходы

Основным инструментом, который используется сегодня для описания изменения состояния вещества при воздействии на него оптического излучения, является квантовомеханическая теория возмущений. Здесь имеется в виду нестационарная теория возмущений или, как ее еще называют, теория квантовых переходов. Данная теория позволяет найти вероятности переходов атомной системы из одного стационарного состояния в другое (позже мы сформулируем это утверждение более строго) под действием внешнего поля, зависящего от времени. Эта зависимость может быть произвольной, но поле должно быть не слишком сильным для того, чтобы выполнялись условия применимости теории возмущений.

Итак, рассмотрим некоторую квантовую систему (атом, молекулу, кристалл), для которой известен энергетический спектр $E_n^{(0)}$ и волновые функции стационарных состояний $\psi_n^{(0)}$. Это значит, что мы знаем точные решения стационарного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}. \quad (2.1)$$

Здесь \hat{H}_0 – оператор полной энергии (гамильтониан) нашей системы; его в данном случае принято называть невозмущенным гамильтонианом. Волновые функции стационарных состояний стандартным образом зависят от времени, и мы можем записать их в виде

$$\psi_n^{(0)} = \varphi_n^{(0)} \exp\left(-\frac{iE_n^{(0)}t}{\hbar}\right), \quad (2.2)$$

где $\varphi_n^{(0)}$ являются функциями только координат.

Поместим нашу систему в переменное внешнее поле, которое будем считать для простоты потенциальным. Тогда энергия системы изменится на величину энергии взаимодействия с этим полем $V(t)$ и гамильтониан задачи примет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t), \quad (2.3)$$

где $\hat{V}(t)$ называют оператором энергии возмущения. Энергия возмущения предполагается достаточно малой с тем, чтобы результат действия внешнего поля можно было описывать на языке малых поправок.

Хотя полный гамильтониан (2.3) мало отличается от невозмущенного, между ними есть принципиальное различие. Дело в том, что, в отличие от \hat{H}_0 , \hat{H} явно зависит от времени: $\hat{H} = \hat{H}(t)$. Это значит, что у возмущенной системы нет стационарных состояний и, строго говоря, отсутствует энергетический спектр. Поскольку, однако, возмущение является слабым, можно считать, что волновые функции системы, на которую действует внешнее поле, будут мало отличаться от волновых функций невозмущенной системы, по крайней мере для не слишком больших интервалов времени. Исходя из этого предположения, попробуем найти приближенно волновые функции возмущенной системы, используя малость $V(t)$.

В качестве отправной точки возьмем уравнение Шредингера для возмущенной задачи

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi. \quad (2.4)$$

Примем, что это уравнение не может быть решено точно – иначе не было бы необходимости в использовании приближенных методов, к которым относится теория возмущений. Будем искать решение уравнения (2.4), представив неизвестную функцию ψ в виде ряда по собственным функциям невозмущенного гамильтониана:

$$\psi = \sum_k c_k(t) \psi_k^{(0)}. \quad (2.5)$$

Функции $\psi_k^{(0)}$ являются собственными функциями эрмитового оператора \hat{H}_0 и образуют ортонормальный базис в гильбертовом пространстве состояний нашей системы:

$$\int \psi_k^{(0)*} \psi_m^{(0)} dx = \delta_{km}; \quad (2.6)$$

здесь x обозначает все пространственные аргументы волновых функций. По этому базису может быть разложен любой вектор состояния. Если бы удалось определить коэффициенты разложения (2.5), то тем самым был бы найден и сам этот вектор, т. е. волновая функция ψ . Правомерность задания волновой функции в виде набора коэффициентов $c_k(t)$ подчеркивается тем фактом, что этот набор принято называть волновой функцией в представлении, название которого определяется оператором, порождающим базис $\{\psi_k^{(0)}\}$.

В нашем случае, например, коэффициенты $c_k(t)$ есть не что иное, как волновая функция ψ в представлении невозмущенного гамильтониана или, проще, в энергетическом представлении.

Попробуем найти коэффициенты $c_k(t)$, подставив разложение (2.5) в уравнение Шредингера (2.4). Используя соотношения (2.1)–(2.3) и линейность операторов, нетрудно получить:

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \psi_k^{(0)} = \sum_k c_k(t) \hat{V}(t) \psi_k^{(0)}.$$

Домножим правую и левую части этого уравнения на базисную функцию $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем результат по всему конфигурационному пространству. С учетом (2.6) мы будем иметь:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k \tilde{V}_{mk}(t) c_k(t), \quad (2.7)$$

где

$$\tilde{V}_{mk}(t) = \int \psi_m^{(0)*} \hat{V}(t) \psi_k^{(0)} dx$$

есть матричный элемент оператора энергии возмущения. Далее удобно перейти к матричным элементам оператора $\hat{V}(t)$, вычисленным на функциях $\phi_n^{(0)}$, не содержащих времени:

$$\tilde{V}_{mk}(t) = \exp\left[\frac{i(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})}{\hbar} t\right] \int \phi_m^{(0)*} \hat{V}(t) \phi_k^{(0)} dx = \exp(i\omega_{mk} t) V_{mk}(t). \quad (2.8)$$

Константы ω_{mk} , входящие в эту формулу, называют частотами переходов, а временная зависимость матричного элемента $V_{mk}(t)$ связана исключительно с зависимостью от t самого оператора. Подставляя (2.8) в (2.7), окончательно найдем:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_k \exp(i\omega_{mk} t) V_{mk}(t) c_k(t). \quad (2.9)$$

Мы получили систему дифференциальных уравнений для коэффициентов $c_m(t)$. Эта система содержит бесконечное много уравнений, так как бесконечно велико число неизвестных функций: вспомним, что $c_m(t)$ – коэффициенты ряда. Поскольку при выводе системы мы не делали никаких приближений, она является точной. Эта система полностью эквивалентна исходному уравнению (2.4), которое, как мы помним, не имеет точного решения. Это значит, что и система (2.9) тоже не может быть решена точно.

Чтобы двигаться дальше, необходимо учесть тот факт, что внешнее воздействие на систему является слабым. Речь идет о построении итерационной процедуры, использующей малость $V(t)$. Представим искомые функции $c_m(t)$ в виде рядов по степеням энергии возмущения:

$$c_m(t) = c_m^{(0)}(t) + c_m^{(1)}(t) + c_m^{(2)}(t) + \dots, \quad (2.10)$$

где $c_m^{(0)}(t)$ – вклад нулевого приближения, отвечающий невозмущенной задаче; $c_m^{(1)}(t)$ – поправка первого порядка, пропорциональная V ; $c_m^{(2)}(t)$ – величина второго порядка малости по V , и т. д. Кроме того, сделаем более конкретной саму постановку задачи. Предположим, что возмущение было включено в некоторый момент времени $t = 0$, а до этого система находилась в одном из стационарных состояний, скажем, в состоянии $\psi_n^{(0)}$. Таким образом, при $t \leq 0$ все коэффициенты разложения (2.5) за исключением $c_n(t)$ равнялись нулю, а $c_n(t)$ был равен единице. Это значит, что для вкладов нулевого порядка, которые отвечают невозмущенной задаче, справедлива формула:

$$c_m^{(0)}(t) = \delta_{nm}.$$

Отталкиваясь от этого факта, нетрудно найти коэффициенты $c_m(t)$ в первом приближении по V . Подставляя (2.10) в (2.9) и удерживая в правой и левой частях только члены первого порядка, мы получим:

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}(t)}{dt} = \exp(i\omega_{mn}t) V_{mn}(t).$$

Видно, что система (2.9) распалась на независимые уравнения, каждое из которых описывает временную эволюцию лишь одного коэффициента. Более того, эти уравнения легко решаются:

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \exp(i\omega_{mn}t') V_{mn}(t') dt'. \quad (2.11)$$

Пределы интегрирования в (2.11) выбраны так, чтобы автоматически выполнялось начальное условие $c_m^{(1)}(0) = 0$. Смысл этого условия прост: на момент включения возмущения (при $t = 0$) система находится в стационарном состоянии $\psi_n^{(0)}$ и, следовательно, поправки ко всем коэффициентам равны нулю.

Итак, мы решили уравнение Шредингера (2.4) в первом порядке теории возмущений. Обсудим физическое содержание полученного решения. Самым важным здесь является то, что после включения внешнего поля, т. е. при $t > 0$

отличными от нуля оказываются все коэффициенты ряда (2.5). Но вектор состояния, задаваемый этими коэффициентами, есть не что иное, как волновая функция в энергетическом представлении, и квадраты модулей этих коэффициентов $|c_m(t)|^2$ дают вероятности при измерении энергии получить значения, равные собственным числам $E_m^{(0)}$. Вспомним, что до включения возмущения система пребывала в состоянии

$$\psi = \sum_k \delta_{nk} \psi_k^{(0)} = \psi_n^{(0)}$$

с определенной энергией, равной $E_n^{(0)}$. Значит, включение возмущения привело к тому, что появились ненулевые вероятности намерить в эксперименте значения энергии, не совпадающие с начальным. Это выглядит так, как будто под действием возмущения система перешла с одного энергетического уровня на другой.

Явления такого рода принято называть квантовыми переходами. Сам термин «квантовый переход» получил чрезвычайно широкое распространение. И хотя он применяется повсеместно, следует помнить, что реально квантовый переход – это не скачкообразное изменение состояния системы, а появление конечной вероятности получить при измерении энергии (или какой-либо другой физической величины) значение, отличное от исходного. Эта вероятность возникает мгновенно, сразу после включения внешнего воздействия. Само же состояние системы при этом меняется плавно, непрерывным образом, что видно хотя бы из того, что эволюция точной (возмущенной) волновой функции ψ описывается уравнением Шредингера, которое содержит производную по времени.

Роль вероятности w_{nm} квантового перехода с уровня $E_n^{(0)}$ на уровень $E_m^{(0)}$ играет вероятность обнаружения у системы энергии, равной $E_m^{(0)}$. Эту вероятность можно найти, вычислив коэффициент $c_m^{(1)}$ с помощью (2.11) и взяв квадрат его модуля: $w_{nm} = |c_m(t)|^2$. Каковы будут пределы применимости этого результата? Очевидно, доверять теории возмущений можно до тех пор, пока предсказываемые ею эффекты малы. В нашем случае это требование сводится к выполнению неравенства $|c_m(t)|^2 \ll 1$. К счастью, в большинстве конкретных задач теории взаимодействия излучения с веществом это неравенство выполняется.

3. Квантовые переходы под действием гармонического во времени возмущения

Формула (2.11) позволяет рассчитывать вероятности квантовых переходов при произвольной зависимости энергии возмущения от времени. Существует, однако, вид временной зависимости, который занимает совершенно особое место как в физике, так и в других естественнонаучных и инженерных дисциплинах. Мы имеем в виду случай, когда возмущение меняется во времени по гармоническому закону:

$$\hat{V}(t) = \hat{V}(0) \cos \omega t. \quad (3.1)$$

Внешние воздействия такого вида исключительно широко распространены в окружающем нас мире. Кроме того, на языке гармонических функций можно представить любой периодический (ряд Фурье) или непериодический (интеграл Фурье) процесс, т. е. эти функции образуют базу для изучения более сложных ситуаций.

Итак, пусть в момент времени $t = 0$ на нашу систему, находящуюся в стационарном состоянии с энергией $E_n^{(0)}$, начало действовать переменное внешнее поле частоты ω . Найдем вероятность квантового перехода в состояние с энергией $E_m^{(0)}$. Для этого необходимо вычислить интеграл, входящий в выражение (2.11). Используя формулу Эйлера $2 \cos \omega t = \exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)$, нетрудно убедиться, что этот интеграл равен

$$2V_{mn}(0) \left[\frac{\exp(i(\omega_{mn} + \omega)t) - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{mn} - \omega)t) - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} \right]. \quad (3.2)$$

Будем далее считать, что частота внешнего поля близка к частоте перехода: $\omega \approx \omega_{mn}$, т. е. рассмотрим режим, наиболее интересный для практики. В этом случае первый член в квадратных скобках (3.2) много меньше второго, и им можно пренебречь. Если теперь в оставшемся выражении вынести за скобки $\exp[i(\omega_{mn} - \omega)t/2]$ и воспользоваться формулой Эйлера для синуса, то для вероятности перехода $w_{nm} = |c_m(t)|^2$ можно получить:

$$w_{nm} = \frac{|V_{mn}(0)|^2}{4\hbar^2} t \frac{\sin^2\left(\frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2}\right)^2 t}. \quad (3.3)$$

В это выражение входит функция разности частот $\omega_{mn} - \omega$, зависящая от времени как от параметра. На больших t она представляет собой узкий пик с быстро затухающими осциллирующими «крыльями». Высота этого пика пропорциональна t , а ширина убывает как $1/t$, так что в пределе $t \rightarrow \infty$ частотный фактор в (3.3) превращается в δ -функцию Дирака:

$$\frac{\sin^2\left(\frac{(\omega_{mn} - \omega)t}{2}\right)}{\left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2}\right)^2 t} \rightarrow \pi \delta\left(\frac{\omega_{mn} - \omega}{2}\right). \quad (3.4)$$

Появление здесь дополнительного множителя перед δ -функцией связано с тем, что интеграл от левой части равен не единице, а π . Перед тем как произвести в (3.3) замену (3.4), полезно сделать еще одно преобразование, а именно перейти от полуразности частот к разности энергий. Для этого достаточно умножить аргумент δ -функции на $2\hbar$, не забывая, конечно, что такая операция ведет к появлению такого же множителя у самой δ -функции: $\delta(x) = a\delta(ax)$. Окончательно, для достаточно больших времен t мы получим:

$$w_{nm} = \frac{\pi}{2\hbar} |V_{mn}(0)|^2 t \delta(E_m^{(0)} - E_n^{(0)} - \hbar\omega). \quad (3.5)$$

Формула включает три физически содержательных сомножителя, каждый из которых имеет ясный смысл. Первый сомножитель, $|V_{mn}(0)|^2$, пропорционален квадрату амплитуды внешнего поля, т. е. энергии (мощности) внешнего воздействия. Вполне естественно, что вероятность перехода оказывается тем больше, чем больше этот фактор. Эта вероятность, очевидно, должна расти с ростом времени действия возмущения, чем объясняется появление в (3.5) множителя t . Наконец, квантовые переходы могут идти, только если выполняется правило частот Бора или, что то же самое, закон сохранения энергии. За этим «следит» последний сомножитель – δ -функция Дирака. За физически прозрачное содержание и исключительно широкую сферу применения формулу (3.5) иногда называют «золотым правилом Ферми».

Выражение (3.5) получено в рамках теории возмущений, и им, очевидно, можно пользоваться лишь при $w_{nm} \ll 1$. Это условие несовместимо, однако, с наличием в (3.5) δ -функции, единственное ненулевое значение которой бесконечно велико. Обсудим этот важный вопрос более подробно. Первое, что здесь следует отметить – это асимптотический характер выражения для w_{nm} .

Как мы видели, δ -функция формируется лишь в пределе $t \rightarrow \infty$, а на любых конечных временах зависимость w_{nm} от частоты представляет собой узкий пик конечной высоты. Наличие такого резонансного фактора само по себе уже не создает конфликта с условием $w_{nm} \ll 1$. Более того, область применимости золотого правила Ферми в любом случае ограничена конечными временами, так как при $t \rightarrow \infty$ формула (3.5) дает бесконечно растущий результат, противоречащий не только условию применимости теории возмущений, но и непреложному условию $w_{nm} < 1$.

Итак, частотный фактор в (3.5) реально представляет собой резонансную кривую, имеющую конечную ширину. Это значит, что закон сохранения энергии при квантовом переходе выполняется не абсолютно, а с конечной точностью. Как известно, квантовая механика допускает такую возможность. Из соотношения неопределенностей для энергии и времени

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

следует, что за любое конечное время измерить энергию системы можно лишь с ограниченной точностью. С конечной же точностью, очевидно, можно проверить в эксперименте и справедливость закона сохранения энергии или правила частот Бора. Применительно к рассматриваемой задаче отсюда вытекает еще один важный вывод: для того чтобы золотое правило Ферми можно было использовать в форме (3.5), необходимо, чтобы время t было не только не слишком большим, но и не слишком маленьким. Действительно, лишь при не слишком маленьких временах действия возмущения в формуле (3.5) успевает сформироваться частотный фактор резонансного вида, который обозначают δ -функцией. На временах же $t \sim |\omega_{nm}|^{-1}$ и тем более на временах атомного масштаба $t \sim |\omega_{nm}|^{-1} = \hbar / |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$ ни о каком резонансе и, соответственно, о правиле частот Бора говорить нельзя.

Как правило, обращаясь к формуле (3.5), нет необходимости в явном виде учитывать, что фактически в ней фигурирует не «настоящая», а сглаженная δ -функция. Дело в том, что входящие в аргумент этой функции частота внешнего поля ω и уровни энергии $E_n^{(0)}$, $E_m^{(0)}$ на практике не имеют строго фиксированных значений. Действительно, для того чтобы внешнее возмущение вида (3.1) было монохроматическим, необходимо, чтобы оно длилось бесконечно долго. Реально, однако, продолжительность его дей-

ствия всегда конечна, не говоря уже о том, что сама формула (3.5) работоспособна лишь при не слишком больших временах t . Это значит, что любое реальное возмущение имеет частотный спектр, ширина которого $\Delta\omega$ порядка $1/t$ или больше. Рассчитать вероятность квантового перехода под действием такого возмущения можно, просуммировав вклады всех спектральных составляющих, т. е. проинтегрировав выражение (3.5) по ω с соответствующим спектральным весом. Эта операция избавляет от δ -функции в результирующих выражениях.

Аналогичные аргументы применимы и к энергиям $E_n^{(0)}$, $E_m^{(0)}$. Известно, что время жизни квантовой системы в возбужденном стационарном состоянии конечно: система покидает это состояние и переходит на более низкий энергетический уровень даже в отсутствие внешних переменных полей (это будет обсуждаться более подробно в 4). Этот переход сопровождается спонтанным излучением фотона, фонона или какой-либо другой (квази)частицы, которая уносит избыток энергии. Такие спонтанные переходы ведут к уширению спектральных линий, т. е. к превращению дискретного энергетического спектра в некоторую плотность состояний $\nu(E)$. Если эффект уширения мал, то плотность состояний представляет собой непрерывную функцию, имеющую узкие максимумы (пики) вблизи значений $E_n^{(0)}$. Поскольку при квантовом переходе одна из энергий $E_n^{(0)}$, $E_m^{(0)}$ обязательно есть энергия возбужденного состояния, т. е. соответствующий уровень уширен, использование формулы (3.5) неизбежно предполагает интегрирование по энергии с весом $\nu(E)$. Это убирает δ -функцию из окончательных выражений

Золотое правило Ферми обладает замечательным свойством: из него прямо следует *принцип детального баланса*, утверждающий, что вероятность квантового перехода с уровня $E_n^{(0)}$ на уровень $E_m^{(0)}$ равна вероятности обратного перехода $E_m^{(0)} \rightarrow E_n^{(0)}$:

$$w_{nm} = w_{mn}. \quad (3.6)$$

Действительно, как видно из (3.5), эти вероятности фактически отличаются лишь порядком следования индексов у матричного элемента оператора энергии возмущения. Но этот оператор, как и оператор любой другой физической величины, является самосопряженным, и, значит, $V_{mn}(0) = V_{nm}(0)^*$. Посколь-

ку $|V_{mn}(0)|^2 = V_{mn}(0)V_{mn}(0)^*$, перестановка индексов не меняет величины $|V_{mn}(0)|^2$, что и доказывает справедливость (3.6).

Для того чтобы квантовый переход наблюдался в эксперименте, т. е. его вероятность была отличной от нуля, недостаточно выполнения правила частот Бора. Вторым необходимым условием является ненулевое значение матричного элемента $V_{mn}(0)$. В тех случаях, когда $V_{mn}(0) \neq 0$, квантовый переход называют разрешенным. Если переход разрешен, то в спектрах оптического поглощения и излучения системы присутствует линия, частота которой отвечает разности энергий $E_m^{(0)}$ и $E_n^{(0)}$. Если же $V_{mn}(0) = 0$, то такой линии нет. В этом случае квантовый переход называют запрещенным.

Обращение в нуль матричного элемента перехода $V_{mn}(0)$, как правило, является следствием определенной симметрии волновых функций начального и конечного состояний, а также самого оператора $\hat{V}(0)$. Рассмотрим в качестве примера квантовые переходы между стационарными состояниями электрона в атоме водорода. Известно, что электронные орбитали $\Psi_{nlm}(\mathbf{r})$ в этом случае обладают определенной четностью: при преобразовании вида $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ (инверсии) волновая функция $\Psi_{nlm}(\mathbf{r})$ либо не меняется, либо меняет знак. Пусть в роли возмущения выступает однородное переменное электрическое поле $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t$. Тогда оператор $\hat{V}(0)$ выглядит следующим образом:

$$\hat{V}(0) = -e\mathbf{r}\mathbf{E} = -\mathbf{d}\mathbf{E}, \quad (3.7)$$

где e – заряд электрона, а \mathbf{d} – электрический дипольный момент. Это выражение обладает очевидной симметрией: оно нечетно, т. е. при инверсии $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ меняет знак. Матричный элемент перехода в данном случае имеет вид:

$$V_{nml, n'm'l'}(0) = \int \Psi_{nml}^*(\mathbf{r})(-e\mathbf{r}\mathbf{E})\Psi_{n'm'l'}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

где интегрирование по проекциям радиус-вектора x, y, z идет по симметричным интервалам $(-\infty, \infty)$. Это значит, что каждый раз, когда под интегралом (3.8) оказывается выражение с отрицательной четностью, интеграл тождественно обращается в нуль. Поскольку оператор энергии возмущения (3.7) нечетен, матричный элемент (3.8) равен нулю для любой пары волновых функций, имеющих одинаковую четность. Мы пришли к важному выводу: элек-

тродипольные квантовые переходы между атомными состояниями с одинаковой четностью являются запрещенными.

В заключение отметим, что переходы, запрещенные в первом порядке теории возмущений (в рамках которого получено золотое правило Ферми), могут оказаться разрешенными в более высоких приближениях.

4. Элементы квантовой теории взаимодействия излучения с веществом

До сих пор предполагалось, что поле, действующее на атомную систему, является классическим объектом. Обратимся теперь к последовательной квантовой теории взаимодействия излучения с веществом.

Рассмотрим электромагнитное поле в каком-либо конечном объеме (резонаторе) или в неограниченном пространстве. В классической физике состояние поля характеризуется электрическим и магнитным векторами, которые являются функциями координат и времени. Поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ вместе с $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяют уравнениям Максвелла, определяющим наряду с граничными условиями структуру этих полей и эволюцию их во времени. Разложим поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ в ряды (интегралы) Фурье, т. е. представим их в виде сумм гармонических составляющих:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{E}_{\mathbf{k}, \omega} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}, \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{B}_{\mathbf{k}, \omega} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}.$$

Каждая из таких гармоник есть не что иное как электромагнитная волна, т. е. элементарный колебательный процесс, характеризующийся частотой, волновым вектором и поляризацией. Этому процессу отвечает гармонический осциллятор с частотой $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$, где индексом α обозначен тип поляризации. Таким образом, электромагнитное поле как динамическая система представляет собой ансамбль гармонических осцилляторов с различными ω , \mathbf{k} и α . Эти осцилляторы принято называть радиационными.

В классической электродинамике радиационные осцилляторы могут иметь любые амплитуды и фазы, а значит и любые энергии. В квантовой теории все обстоит иначе. Энергии осцилляторов квантованы, т. е. принимают дискретные наборы значений

$$\varepsilon_{k, \omega} = \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) (n + 1/2), \quad (4.1)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$. Стационарное состояние каждого радиационного осциллятора задается значением квантового числа n , которое можно трактовать как число квантов энергии $\hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k})$, запасенных соответствующей степенью свобо-

ды. Такой квант ассоциируют с элементарной частицей, которая называется фотоном. Помимо энергии фотон обладает импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, моментом импульса, спином и всеми другими характеристиками материальной частицы.

Итак, на квантовом языке электромагнитное поле представляет собой газ фотонов с разными энергиями, импульсами и т. п. Этот газ – идеальный, поскольку фотоны практически не взаимодействуют друг с другом. Чтобы убедиться в этом, достаточно вспомнить, что в вакууме и в любой другой прозрачной среде распространение света не сопровождается изменением его частоты. Действительно, видимые цвета предметов не зависят от того, на каком удалении мы их рассматриваем. Значит, энергия фотона (пропорциональная его частоте) не меняется при движении от источника к приемнику и, следовательно, фотон не обменивается энергией с другими фотонами, т. е. не взаимодействует с ними. Это очень важное свойство электромагнитного излучения в конечном счете является следствием линейности электродинамики как физической теории.

Пусть внешнее излучение, действующее на нашу систему, представляет собой монохроматическую волну с амплитудами электрического и магнитного полей соответственно \mathbf{E}_0 и \mathbf{B}_0 . На языке квантовой электродинамики эта волна есть не что иное как поток фотонов с одинаковыми значениями ω , \mathbf{k} , α , характеризующийся средней энергией $E \sim |\mathbf{E}_0|^2 \sim |\mathbf{B}_0|^2$. Если частота ω удовлетворяет правилу частот Бора, то под действием такого излучения в системе будут происходить квантовые переходы между уровнями $E_n^{(0)}$ и $E_m^{(0)}$. В зависимости от того, энергия какого уровня – начального или конечного – больше, поле при этом будет приобретать либо терять энергию $|E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| = \hbar\omega$, т. е. энергию одного кванта. Это значит, что в квантовой теории взаимодействие излучения с веществом сводится к последовательности элементарных актов поглощения и излучения фотонов атомной системой. Поскольку вероятность таких актов пропорциональна $|V_{mn}(0)|^2 \sim |\mathbf{E}_0|^2 \sim |\mathbf{B}_0|^2 \sim E$, а энергия поля E , согласно (4.1), при больших n пропорциональна числу фотонов, пропорциональным n оказывается и темп поглощения и излучения света веществом. Излучение, интенсивность которого линейно растет с числом квантов внешнего поля, принято называть индуцированным.

Обратимся теперь к случаю, когда число фотонов в потоке мало или равно нулю. В этом – сугубо квантовом – случае энергия электромагнитного по-

ля уже не сводится к сумме энергий n фотонов, а дается формулой (4.1). Видно, эта энергия не обращается в нуль даже при $n = 0$:

$$\varepsilon_{k,\omega}^{(\min)} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha}(\mathbf{k}) > 0.$$

Что представляет собой эта минимально возможная энергия фотонной моды или, как ее еще называют, энергия основного состояния радиационного осциллятора? Очевидно, это есть энергия квантовых флуктуаций (нулевых колебаний) электромагнитного поля. Дело в том, что поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, подобно координате и импульсу частицы, нельзя точно измерить одновременно: между ними существуют соотношения неопределенностей, которые исключают такое измерение. Вследствие этих соотношений оказывается невозможным и одновременное обращение в нуль $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ – равенство $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0$ означало бы, что нам известны точные значения обоих полей. Поэтому даже при полном отсутствии источников (генераторов) в любой точке пространства в любой момент времени существует ненулевое электромагнитное поле.

Может ли это поле чисто квантового происхождения, взаимодействуя с атомной системой, влиять на ее состояние? Если говорить о квантовых переходах с увеличением энергии системы, т. е. о поглощении света, то, конечно, нет. Однако если система находится в возбужденном состоянии и может отдать часть своей энергии полю, то квантовые флуктуации электромагнитного поля будут провоцировать переходы по энергии вниз. В ходе таких элементарных актов будут рождаться фотоны с энергией $\hbar\omega = |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, т. е. происходить излучение света. Такое излучение называют спонтанным, ибо оно наблюдается в отсутствие каких-либо внешних воздействий на систему.

Спонтанное излучение обладает замечательным свойством – оно ограничивает время жизни любого возбужденного состояния и приводит к уширению соответствующего энергетического уровня. Действительно, любая атомная система построена из заряженных частиц и, следовательно, она неизбежно взаимодействует с внешними полями. Подобное взаимодействие может быть сколь угодно слабым, и сколь угодно малыми могут быть квантовые флуктуации самих полей. Однако в любом случае они будут вызывать квантовые переходы, отвечающие спонтанному излучению. Это значит, что рано или поздно система, первоначально находившаяся в возбужденном стационарном состоянии, окажется в состоянии основном, т. е. в состоянии с наи-

меньшей возможной энергией. Характерные времена, за которое происходит такая релаксация, зависят от конкретных параметров системы, но, как правило, эти времена малы. Для возбужденных состояний атомов они обычно лежат в диапазоне $10^{-9} \dots 10^{-8}$ с. Так, для состояния $2p_{1/2}$ атома водорода $\tau = 1.6 \cdot 10^{-9}$ с. В то же время для состояния $2s_{1/2}$ того же атома $\tau = 0.144$ с, т. е. макроскопически велико. Такая аномально высокая стабильность или, как ее называют, метастабильность этого возбужденного состояния связана с тем, что все виды квантовых переходов $2s_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ в основное состояние являются запрещенными в первом порядке теории возмущений. Наиболее вероятным каналом распада состояния $2s_{1/2}$ оказывается в этом случае излучение не одного, а двух фотонов с суммарной энергией, равной разности E_2 и E_1 .

Остановимся далее на математическом аппарате квантовой теории взаимодействия излучения с веществом. Как мы видели, в процессе поглощения и излучения света атомной системой число фотонов меняется. В квантовой механике существует формализм, который позволяет изучать системы с переменным числом частиц, называемый методом вторичного квантования. Роль аргументов волновых функций в этом формализме играют не координаты частиц, количество которых не фиксировано, а так называемые числа заполнения одночастичных квантовых состояний. В случае электромагнитного поля роль чисел заполнения играют числа фотонов различных типов. Многочастичные волновые функции, описывающие квантовое состояние поля в целом, строятся путем перемножения одночастичных волновых функций радиационных осцилляторов. С помощью скобок Дирака эти волновые функции записываются в виде

$$|\dots, \dots, \dots, n_{\mathbf{k}, \alpha}, \dots, \dots, \dots\rangle. \quad (4.2)$$

Функции (4.2) образуют полную ортогональную систему, по которой может быть разложен произвольный вектор состояния электромагнитного поля.

Центральную роль в формализме вторичного квантования играют операторы рождения и уничтожения $\hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}$ или, как их еще называют, повышающие и понижающие операторы. В классической физике этим операторам отвечают комплексные амплитуды колебаний $a_{\mathbf{k}, \alpha}^*$ и $a_{\mathbf{k}, \alpha}$. Поскольку амплитуды $a_{\mathbf{k}, \alpha}^*$, $a_{\mathbf{k}, \alpha}$ – комплексные, операторы $\hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{k}, \alpha}$, будучи эрмитово со-

пряженными друг к другу, не являются эрмитовыми. Действие операторов рождения и уничтожения на векторы состояния вида (4.2) задается формулами:

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha}, \dots, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha} + 1} |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha} + 1, \dots, \dots\rangle, \quad (4.3)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha}, \dots, \dots\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k},\alpha}} |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha} - 1, \dots, \dots\rangle. \quad (4.4)$$

Видно, что оператор $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+$ увеличивает на единицу число фотонов данного типа («рождает» частицу), а оператор $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}$ уменьшает это число («уничтожает» фотон). Для этих операторов справедливы следующие коммутационные соотношения:

$$[\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+] = 1, \quad [\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}, \hat{a}_{\mathbf{k}',\alpha'}^+] = 0. \quad (4.5)$$

Через $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+$, $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}$ можно выразить операторы любых наблюдаемых величин. Например, оператор $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}$, как легко усмотреть из (4.3), (4.4), является оператором $\hat{n}_{\mathbf{k},\alpha}$ числа фотонов с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией α :

$$\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha}, \dots, \dots\rangle = n_{\mathbf{k},\alpha} |\dots, \dots, n_{\mathbf{k},\alpha}, \dots, \dots\rangle,$$

а

$$\hat{H}_f = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha} \left(\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.6)$$

представляет собой гамильтониан электромагнитного поля. Волновые функции вида (4.2) являются собственными функциями обоих операторов. Это значит, что в состояниях (4.2) полная энергия поля и числа заполнения отдельных радиационных осцилляторов (числа фотонов различных типов) имеют определенные значения.

На языке операторов рождения и уничтожения очень удобно описывать и динамику атомной системы, т. е. вещества. Пусть под действием излучения в атоме или молекуле происходят переходы электрона с одного энергетического уровня на другой. Будем рассматривать эти переходы как акты исчезновения электрона в одном квантовом состоянии и возникновения его в другом. Таким актам, как нетрудно видеть, отвечают произведения $\hat{b}_n^+ \hat{b}_m$ и $\hat{b}_m^+ \hat{b}_n$, где \hat{b}_n^+ – оператор рождения электрона на уровне E_n , а \hat{b}_n – оператор уничтожения электрона на том же уровне.

Что представляют собой эти операторы? Поскольку электроны являются фермионами, числа заполнения одночастичных состояний здесь могут принимать лишь два значения – 0 и 1. Это значит, что для определения операторов \hat{b}_n^+ и \hat{b}_n достаточно указать, как они действуют на пустое и заполненное состояния. Исходя из названий операторов и проводя параллель с (4.3), (4.4), положим

$$\hat{b}_n^+ |0\rangle_n = |1\rangle_n, \quad \hat{b}_n |1\rangle_n = |0\rangle_n.$$

В то же время фермионные операторы \hat{b}_n^+ , \hat{b}_n должны обладать свойствами, обеспечивающими выполнение принципа Паули. Так, действуя на волновую функцию заполненного состояния, оператор \hat{b}_n^+ должен обращать ее в нуль:

$$\hat{b}_n^+ |1\rangle_n = 0,$$

а оператор \hat{b}_n призван делать то же самое с волновой функцией пустого состояния:

$$\hat{b}_n |0\rangle_n = 0$$

(принцип Паули для дырок). Из этих требований вытекает, что двухкратное действие каждого из операторов \hat{b}_n^+ и \hat{b}_n на любое состояние должно давать нулевой результат. А это значит, что

$$\hat{b}_n^+ \hat{b}_n^+ = \hat{b}_n \hat{b}_n = 0. \quad (4.7)$$

Данное свойство фермионных операторов резко контрастирует с тем, что нам известно об их бозонных (фотонных) аналогах. Оператор $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+$, например, отнюдь не сводится к нулевому, как это видно из (4.3). Соответственно, другими оказываются и коммутационные соотношения для \hat{b}_n^+ и \hat{b}_n . Формально они похожи на (4.5), только вместо коммутаторов в них стоят антикоммутаторы $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv [\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$:

$$\{\hat{b}_n, \hat{b}_m^+\} = 1, \quad \{\hat{b}_n, \hat{b}_m^+\} = 0.$$

Антикоммутируют друг с другом в случае фермионов и одноименные операторы:

$$\{\hat{b}_n^+, \hat{b}_m^+\} = 0, \quad \{\hat{b}_n, \hat{b}_m\} = 0,$$

что автоматически обеспечивает (при $n = m$) выполнение равенств (4.7).

Через операторы \hat{b}_n^+ и \hat{b}_n можно выразить операторы любых физических величин, относящихся к атомной системе. Операторы числа частиц и числа дырок на уровне E_m , например, имеют вид:

$$\hat{n}_m = \hat{b}_m^+ \hat{b}_m, \quad \hat{n}_m^{(h)} = 1 - \hat{b}_m^+ \hat{b}_m = \hat{b}_m \hat{b}_m^+,$$

а гамильтониан системы записывается следующим образом:

$$H_a = \sum_n E_n \hat{b}_n^+ \hat{b}_n. \quad (4.8)$$

Во избежание недоразумений заметим, что выражение (4.8) не учитывает кулоновского взаимодействия электронов друг с другом в многоэлектронных системах, т. е. носит сугубо одночастичный характер.

Для того чтобы получить полный гамильтониан комплекса «поле + вещество», нам осталось выяснить, как выглядит оператор энергии взаимодействия поля с атомной системой. Именно это взаимодействие играет роль возмущения V и ответственно за квантовые переходы. В формализме вторичного квантования установить структуру оператора \hat{V} несложно. Как мы помним, излучение (рождение) или поглощение (уничтожение) фотона сопровождается переходом системы с одного энергетического уровня на другой. Каждому такому элементарному процессу отвечает произведение $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{b}_n^+ \hat{b}_m$, либо $\hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{b}_m^+ \hat{b}_n$ при условии, конечно, что $\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha} = E_m - E_n$. Имея это в виду, оператор энергии взаимодействия поля с веществом можно записать в виде:

$$\hat{V} = \sum_{\mathbf{k},\alpha,n,m} \left(V_{\mathbf{k}\alpha,nm} \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha}^+ \hat{b}_n^+ \hat{b}_m + V_{\mathbf{k}\alpha,nm}^* \hat{a}_{\mathbf{k},\alpha} \hat{b}_m^+ \hat{b}_n \right), \quad (4.9)$$

где константы $V_{\mathbf{k}\alpha,nm}$ (амплитуды переходов) характеризуют силу взаимодействия, а суммирование идет лишь по тем значениям индексов, для которых выполняется правило частот Бора, т. е. сохраняется полная энергии. У второго слагаемого в скобках константа $V_{\mathbf{k}\alpha,nm}$ взята комплексно сопряженной с тем, чтобы обеспечить эрмитовость оператора \hat{V} . Амплитуды $V_{\mathbf{k}\alpha,nm}$ играют роль, аналогичную той, которая возложена на матричные элементы переходов $V_{mn}(0)$ в полуклассической теории. В каждом конкретном случае эти амплитуды можно вычислить, так как они выражаются через волновые функции стационарных состояний поля и атомной системы.

Сумма операторов (4.6), (4.8), (4.9) и дает полный гамильтониан системы «поле + вещество». Этот гамильтониан представляет собой основу, на которой строится квантовая теория взаимодействия излучения с веществом.

5. Взаимодействие излучения со свободными электронами

Перед тем как изучать взаимодействие излучения с различными типами твердых тел, рассмотрим более простую, но очень важную задачу об электро-не в поле высокочастотной электромагнитной волны. Будем считать поле достаточно слабым, а его частоту – лежащей в оптическом или прилегающих (инфракрасном и ультрафиолетовом) диапазонах. Примем, что электрон в отсутствие поля излучения движется свободно, т. е. на него не действуют внешние силовые поля, такие, как поле кристаллической решетки или кулоновское поле других электронов. В этом случае взаимодействие высокочастотного поля с электроном можно трактовать как последовательность элементарных актов поглощения и излучения света свободной частицей. Остановимся на самых простых процессах такого рода – однофотонных.

Итак, примем, что действие поля на электрон сводится к поглощению или излучению одиночных фотонов. Эти акты, представляющие собой типичные квантовые переходы, должны сопровождаться изменением состояния самого электрона. Квантовому состоянию свободного электрона отвечает, как известно, волна де Бройля:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp \left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - \varepsilon_0 t) \right],$$

где $\varepsilon_0(\mathbf{p})$ – энергия частицы, пробегающая непрерывный набор значений (инфинитное движение!) и связанная с импульсом формулой $\varepsilon_0(\mathbf{p}) = p^2/2m$. При поглощении или излучении фотона энергия и импульс электрона меняются; их приращение или убыль равны соответственно энергии и импульсу фотона.

Отразим этот факт, записав законы сохранения энергии и импульса для однофотонных процессов. Эти законы должны выполняться при любых квантовых переходах (с теми, конечно, ограничениями, которые налагаются принципом неопределенности Гейзенберга на малых пространственных и временных масштабах). Пусть $\varepsilon_0(\mathbf{p})$ и $\varepsilon_0(\mathbf{p}')$ – энергии электрона до и после взаимодействия с фотоном, а $\hbar\omega(\mathbf{k})$ и $\hbar\mathbf{k}$ – энергия и импульс фотона. Тогда

$$\varepsilon_0(\mathbf{p}) + \hbar\omega(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{p}'), \quad \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}' \quad (5.1)$$

для поглощения фотона электроном и

$$\varepsilon_0(\mathbf{p}) - \hbar\omega(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{p}'), \quad \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}'$$

– для его излучения.

Выберем для определенности, например, процесс поглощения фотона и рассмотрим его более детально. Перепишем первую формулу (5.1) как

$$\frac{p'^2}{2m} - \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega(\mathbf{k}), \quad (5.2)$$

а вторую, используя тот факт, что разность двух сторон треугольника не может быть больше третьей стороны, представим в виде неравенства

$$p' - p \leq \hbar k. \quad (5.3)$$

Далее вспомним, что энергия и импульс фотона тоже связаны друг с другом:

$$\omega(\mathbf{k}) = ck, \quad \hbar\omega(\mathbf{k}) = c\hbar k, \quad (5.4)$$

где c – скорость света. Поделив (5.2) на (5.3), с учетом (5.4) нетрудно найти

$$\frac{p'}{m} + \frac{p}{m} \geq 2c.$$

Получено замечательное неравенство, из которого следует, что при однофотонном поглощении скорость электрона после акта поглощения должна превышать скорость света в вакууме. Поскольку это условие противоречит требованиям теории относительности, ясно, что такой процесс невозможен; как говорят, он запрещен законами сохранения. То же самое справедливо и в отношении излучения фотона свободным электроном.

Попробуем понять специфику выявленного запрета. Для этого разберем наиболее показательный случай, а именно примем, что векторы \mathbf{p} , \mathbf{p}' и $\hbar\mathbf{k}$ параллельны друг другу. Складывая p и $\hbar k$ при условии, что энергии электрона и фотона являются величинами одного порядка, легко увидеть, что их сумма «не дотягивает» до p' из-за крайней малости импульса фотона: $\hbar k \ll p, p'$. Эта малость, в свою очередь, является следствием огромной величины скорости света (см. (5.6)), которая на много порядков превышает характерные скорости электронов, имеющих энергии атомного и твердотельного масштабов (единицы и десятки электронвольт). Таким образом, запрет однофотонного поглощения и излучения света свободными электронами связан с сильной «недопоставкой» импульса электромагнитным полем.

Во избежание недоразумений заметим, что сформулированный выше запрет не является абсолютным. Так, фотоны рентгеновского и гамма-диапазо-

нов могут взаимодействовать со свободными электронами, рассеиваясь на них и изменяя свою энергию (эффект Комптона). В этом случае, однако, речь идет не об однофотонном, а о двухфотонном процессе: один фотон (падающий) превращается в другой (рассеянный). Соответственно, теоретическое описание этого явления требует обращения к более высокому – второму – порядку теории возмущений. Кроме того, электроны отдачи здесь могут приобретать скорости, сравнимые со скоростью света, и для них простая нерелятивистская формула $p/m = v$, использовавшаяся ранее, неверна.

6. Поглощение света в полупроводниках и диэлектриках

Как известно, зонные (делокализованные) состояния электронов в кристаллах похожи на состояния свободных частиц. Им отвечают определенные значения квазиимпульса \mathbf{p} и энергии $\epsilon(\mathbf{p})$, а волна Блоха содержит в качестве множителя волновую функцию свободного электрона – волну де Бройля. При рассеянии зонного электрона на фононе, другом электроне и т. п. суммарная энергия рассеивающихся частиц сохраняется. Их полный квазиимпульс либо также остается неизменным, либо изменяется на вектор, кратный одному из векторов обратной решетки.

В то же время электроны в кристалле, в отличие от свободных частиц, эффективно взаимодействуют с фотонами оптического диапазона. Чтобы осознать это, достаточно вспомнить, что полупроводниковые кристаллы непрозрачны, имеют выраженную темную окраску, а значит – сильно поглощают свет. Таким образом, ограничения, налагаемые законами сохранения на процессы взаимодействия электронов с фотонами, в твердых телах ослаблены, причем ослаблены настолько, что не препятствуют фотон-электронному рассеянию. Почему это происходит?

Глубинная причина этого явления кроется в том факте, что кристалл не является пространственно однородной средой или, как говорят, не обладает трансляционной инвариантностью. Это значит, что при смещении на любое, в частности сколь угодно малое, расстояние кристаллическая решетка не совпадает сама с собой, ибо представляет собой пространственно неоднородную структуру. То, что решетка в идеале имеет трансляционную симметрию, т. е. инвариантна относительно набора дискретных трансляций, задаваемых размерами и типом элементарной ячейки, не меняет вывода об отсутствии у нее «настоящей» трансляционной инвариантности.

Известно, что закон сохранения импульса является прямым следствием однородности пространства. Поскольку кристаллическая решетка такой од-

нородностью не обладает, закон сохранения квазиимпульса оказывается «менее строгим» – квазиимпульс может меняться на величину, кратную вектору обратной решетки. Поэтому при рассеянии фотона на зонном (блоховском) электроне с квазиимпульсом $\hbar\mathbf{k}$ этот электрон может получить недостающий квазиимпульс, перейдя в состояние с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{b}$, где \mathbf{b} – вектор обратной решетки. В схеме приведенных зон это выглядит как переход электрона из одной разрешенной зоны в другую практически без изменения квазиимпульса, ибо импульс фотона очень мал. Такие переходы, сопровождающиеся поглощением или излучением света, называются прямыми.

Что происходит с настоящим импульсом системы при прямом переходе? Понятно, что он-то не должен меняться. Он действительно сохраняется, так как весь импульс, принесенный рассеянным (поглощенным) фотоном, передается поглощающей свет системе, т. е. комплексу «электрон + кристалл». Поскольку масса образца, как правило, макроскопически велика, понятно, что это не может привести к сколько-нибудь заметному ускорению кристалла. Существенно меняется за счет брэгговского отражения только квазиимпульс электрона, но он не является динамической величиной, а служит лишь мерой движения частицы относительно кристаллической решетки.

Возможно ли поглощение блоховским электроном фотона без брэгговских отражений, т. е. при $\mathbf{b} = 0$? Возможно, если недостающий квазиимпульс восполняется третьей частицей (квазичастицей). Обычно в роли такой квазичастицы выступает фонон. Фононы и электроны, как известно, имеют сравнимые волновые векторы – и те, и другие заполняют первую зону Бриллюэна. В то же время энергии фононов обычно не превышают сотых долей электронвольта, т. е. много меньше электронных. Это значит, что участвующий в акте поглощения (излучения) света фонон практически не дает вклада в энергетический баланс, являясь исключительно поставщиком квазиимпульса. При таком переходе волновой вектор электрона может измениться на произвольную величину, в том числе и на величину порядка размеров зоны Бриллюэна. Поэтому подобные переходы принято называть непрямыми (phonon-assisted).

При низких температурах валентная зона полупроводника и, тем более, диэлектрика полностью заполнена, а зона проводимости – пуста. Поскольку переходы электронов внутри заполненной зоны в этом случае заблокированы принципом Паули, поглощение света возможно только за счет межзонных переходов, прямых или не прямых. Такие переходы пойдут лишь тогда, когда энергия падающих фотонов $\hbar\omega$ будет больше щели в электронном спектре,

т. е. ширины запрещенной зоны ε_g . Поэтому полупроводники и диэлектрики эффективно поглощают свет только на частотах, больших пороговой:

$$\hbar\omega \geq \varepsilon_g.$$

Порог $\hbar\omega_0 = \varepsilon_g$ называют краем фундаментального поглощения.

Понимая изложенную выше физику, можно оценить верхнюю или нижнюю границу ε_g для различных материалов, не ставя специальных экспериментов. Вспомним, что видимому свету отвечают фотоны с энергиями от 1.7 до 3.3 эВ. Вспомним также, что кристаллы кремния, германия и арсенида галлия непрозрачны, в то время как алмаз, NaCl и многие другие диэлектрики прекрасно пропускают свет. Отсюда следует, что ширина запрещенной зоны в Si, Ge и GaAs определено меньше 1.7 эВ, а ε_g алмаза и поваренной соли больше 3.3 эВ. Этот вывод, как и следовало ожидать, согласуется с известными данными, приведенными в таблице.

Материал	Si	Ge	GaAs	C (алмаз)	NaCl
ε_g , эВ	1.12	0.67	1.4	5.5	8.0

Край фундаментального поглощения отчетливо выражен в оптических спектрах полупроводников и диэлектриков только при низких температурах, когда число носителей в разрешенных зонах очень мало; в данном случае поглощение света за счет внутрizonных переходов практически отсутствует. Тепловая активация носителей размывает этот край и приводит к тому, что кристалл начинает поглощать фотоны с энергиями, меньшими ε_g . Что еще может приводить к допороговому поглощению? Очевидно, примеси и другие дефекты кристаллической решетки. Действительно, на примесных атомах локализованы электронные состояния, энергия которых лежит в запрещенной зоне. Эти состояния совсем не похожи на блоховские – находящиеся в них носители имеют средний импульс, равный нулю, и не могут участвовать в переносе заряда, т. е. в формировании тока. Однако на оптические свойства эти состояния влияют. Падающие на кристалл фотоны с энергиями, меньшими ε_g , могут поглощаться за счет переходов «зона – примесь» или «примесь – зона». Закон сохранения квазиимпульса при этом не играет ключевой роли, поскольку образец с примесями не обладает трансляционной симметрией идеального кристалла и этот закон там просто не работает.

При большой концентрации примесей и их разнородном химическом составе число примесных состояний в запрещенной зоне оказывается настолько большим, а их распределение – настолько плотным, что фактически здесь возникает непрерывный спектр примесных уровней. В этом случае говорят о примесных хвостах плотности состояний в запрещенной зоне. Ясно, что в такой ситуации, т. е. в сильно легированных и грязных полупроводниках или в аморфных материалах край фундаментального поглощения в спектрах отсутствует. Коэффициент поглощения света здесь оказывается сложной функцией частоты, нигде не обращающейся в нуль. Спектр поглощения в этом случае может рассматриваться как источник информации о плотности электронных состояний. При этом надо иметь в виду, что этот спектр, конечно, не совпадает с самой плотностью состояний, так как кроме нее он зависит от вероятностей переходов, т. е. от величин соответствующих матричных элементов.

Содержание

1. Теоретическое описание взаимодействия излучения с веществом. Полуклассический и квантовый подходы	3
2. Нестационарная теория возмущений и квантовые переходы	5
3. Квантовые переходы под действием гармонического во времени возмущения	10
4. Элементы квантовой теории взаимодействия излучения с веществом.....	15
5. Взаимодействие излучения со свободными электронами	22
6. Поглощение света в полупроводниках и диэлектриках.....	24

Соколов Александр Иванович
Взаимодействие оптического излучения с веществом
Учебное пособие

Редактор Н. В. Лукина

Подписано в печать 22.11.11. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1,75.
Гарнитура «Times New Roman». Тираж 100 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5