

跃迁几率

在适当的条件下,原子、分子和原子核等体系可能从这个状态过渡到任何一个其他可能的状态,这种状态的过渡称为跃迁。单位时间中这种跃迁的比率,叫做跃迁几率。它是一个有量纲的物理量,单位为秒⁻¹。跃迁几率在研究原子、分子的辐射和原子核的辐射(见 α 衰变、 β 衰变、 γ 跃迁)的过程中是一个基本的物理量,在研究原子、分子光谱以及天体光谱中起着重要的作用。

原子的跃迁伴随着体系能量的改变即辐射过程。辐射过程包括能量的发射和吸收。在发射过程中,原子由较高能态向较低能态跃迁;这时跃迁可能是自发的(自发发射),也可能是受激引起的(受激辐射)。在吸收过程中,原子从外界得到相应的能量,由较低能态跃迁到较高能态。为了描述原子在上能级 n 和下能级 m 两个状态间的跃迁几率,A.爱因斯坦引进了三个系数 A_{nm} 、 B_{nm} 和 B_{mn} ,分别称为自发发射系数、受激发射系数和吸收系数。自发发射系数 A_{nm} 表示原子在单位时间内由上能级 n 跃迁到下能级 m 的几率,也称为自发发射跃迁几率,它只与辐射体的性质有关。受激发射的跃迁几率为 $A_{nm}\rho(\nu)$,它除了和由辐射体性质确定的 A_{nm} 有关外,还与入射的辐射有关。 $\rho(\nu)$ 是入射的辐射在频率 ν_{nm} 处的能量密度, E_n 为上能级能量, E_m 为下能级能量, h 为普朗克常数。同样,吸收的跃迁几率为 $A_{nm}\rho(\nu)$,它也与入射的辐射有关。爱因斯坦根据热力学体系平衡的条件得出了 A_{nm} 、 A_{nm} 和 A_{nm} 之间的关系

$$A_{nm} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{nm} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{g_m}{g_n} B_{mn}, \quad (1)$$

式中 g_n 和 g_m 分别为上能级 n 和下能级 m 的统计权重, c 为光速。可以用量子力学理论计算跃迁几率。例如,对于核外只有一个电子的原子氢可以算出它的 $3p \rightarrow 1s$ 的跃迁几率即:。在考虑较复杂原子的激发态之间的跃迁时,可假设核和内满壳层电子一起形成一个等效的库仑场。这种近似称为库仑近似。D. R. 贝茨和 A. 达姆格利用库仑近似对周期表中前 10 个元素的几百条谱线进行了计算,得到的跃迁几率理论值和实验值符合得相当好。另一个广泛使用的是自洽场近似算法。该方法由 D. R. 哈特里提出,后来由 B. A. 福克作了改进。

能级间跃迁所遵循的规则叫做选择定则。不是所有能级之间都能发生跃迁的。遵循选择定则的跃迁叫做容许跃迁,不满足选择定则的跃迁则是禁戒的。但是有些禁戒的跃迁还是可能发生的,只是它的跃迁几率比容许跃迁的跃迁几率要小得多,这种跃迁叫做禁戒跃迁。

在电偶极辐射情况下,能级间的自发发射跃迁的选择定则是

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad (2)$$

式中 Δl 表示跃迁时角量子数 l 的变化, Δm 表示跃迁时磁量子数 m 的变化。这个选择定则适用于单电子原子。

理论计算中采用的种种近似往往会引进误差,并且很难估计误差的程度。因此,必须通过实验来检验理论的正确性。另一方面,对于比较复杂的原子体系,从理论上计算跃迁几率有困难,因此,更需要借助于实验。实验测定跃迁几率是十分重要的,通常利用谱线强度、受

激态寿命的测定和谱线的反常色散（见光的色散）等来测定跃迁几率。

自发发射系数 $A_{m\bar{m}}$ 的数值范围, 强线约为 10^8 秒^{-1} , 弱线约为 10^4 秒^{-1} 或更小。当电偶极跃迁矩阵元等于零时, 跃迁可能由磁偶极矩或电四极矩产生, 此时的光谱强度约为电偶极跃迁的强度的 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 。