

01;02

Электромагнитные переходы между ридберговскими состояниями атома водорода. Нарушение дипольных правил отбора в сильном поле

© О.Б. Препелица

Институт прикладной физики АН Молдавии,
277028 Кишинев, Молдавия

(Поступило в Редакцию 30 ноября 1998 г. В окончательной редакции 3 августа 1999 г.)

Рассматриваются одноквантовые связано-связанные переходы между высоковозбужденными состояниями атома водорода. Исходя из квазиклассических соображений, строятся волновые функции электрона, уже в нулевом приближении учитывающие воздействие на него электромагнитного поля. С их помощью показано, что в сильных полях возможны переходы, идущие с нарушением дипольных правил отбора. Вероятность таких переходов является нелинейной функцией интенсивности приложенного электромагнитного поля.

Вероятность переходов между состояниями водородоподобных атомов под действием электромагнитного поля подробно исследовалась (см., например, [1–4]). Имеющиеся таблицы сил осцилляторов [1] и значения приведенных матричных элементов дипольного момента [2–4] позволяют в принципе рассчитать вероятности однофотонных переходов в дипольном приближении между любыми водородоподобными атомными состояниями. Однако вычисления подобного рода относятся к случаю не очень сильных электромагнитных полей, слабо возмущающих соответствующие состояния атома. Поэтому в качестве волновых функций нулевого приближения используются стационарные волновые функции кулоновской задачи [1,5]. Из классических соображений следует, что это справедливо для случая электромагнитных полей, напряженности которых ограничены неравенством

$$E_0 \ll \frac{E_{\text{at}}}{(2n_{i,f})^2}, \quad (1)$$

где $E_{\text{at}} = M^2 e^5 / \hbar^4$ — атомная напряженность поля; e и M — соответственно заряд и масса электрона; $n_{i,f}$ — главное квантовое число начального, конечного состояний.

В настоящей работе рассматривается вероятность однофотонных переходов между высоковозбужденными состояниями атома водорода с большими орбитальными моментами. В отличие от традиционного подхода [1–4] в качестве волновых функций нулевого приближения используются квазистационарные волновые функции, описывающие электрон в поле кулоновского потенциала и в поле высокочастотной электромагнитной волны (условие высокочастотности поля будет уточнено ниже). Возможность хотя бы частичного учета электромагнитного поля в волновой функции нулевого приближения позволяет значительно ослабить ограничения на напряженность внешнего электромагнитного поля и выйти за рамки обычной теории возмущений. При этом, как будет показано, в сильных полях нарушаются дипольные правила отбора для орбитального квантового числа (правила отбора для магнитного квантового числа сохраняются), а вероятности однофотонных переходов

становятся нелинейными функциями интенсивности приложенного электромагнитного поля.

Поскольку высоковозбужденные состояния являются квазиклассическими, то электрон в этих состояниях в основном находится в малой окрестности своей классической траектории. Поэтому целесообразно остановиться подробнее на движении классического электрона в поле волны. Хорошо известно, что если в отсутствие электромагнитного поля электрон двигался вдоль некоторой траектории $\mathbf{r}(t)$, то в поле с напряженностью $\mathbf{E}(t)$ и частотой ω при условиях

$$\min \mathbf{r}(t) \gg \max \alpha(t), \quad (2)$$

$$\omega \gg \frac{1}{T}, \quad (3)$$

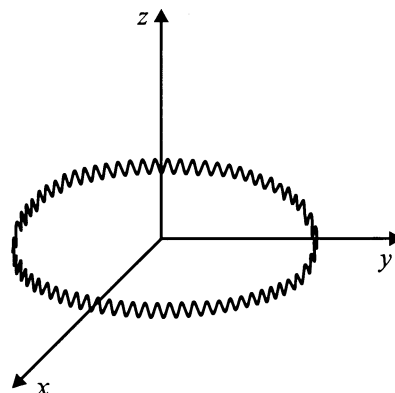
где

$$\alpha(t) = \frac{e\mathbf{E}(t)}{m\omega^2},$$

T — период невозмущенного движения электрона, электрон будет двигаться вдоль квазистационарной траектории (см. рисунок)

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}(t) - \alpha(t). \quad (4)$$

Таким образом, воздействие высокочастотной волны сводится главным образом к появлению осцилляций при движении электрона вдоль невозмущенной траектории



$\mathbf{r}(t)$ (подробнее см. в работе [6, §30]) формально совпадает с траекторией движения электрона в отсутствие внешнего воздействия, но в неинерциальной системе отсчета, в которой новые и старые координаты связаны соотношением (4). Поэтому, исходя из квазиклассических соображений, можем заключить, что волновая функция электрона в поле волны приближенно представляет собой кулоновскую волновую функцию, записанную в неинерциальной системе отсчета

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi^c(\mathbf{r} - \boldsymbol{\alpha}(t), t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t d\tau \frac{e^2 \mathbf{A}^2(\tau)}{2Mc^2}\right), \quad (5)$$

где $\mathbf{A}(t)$ — вектор-потенциал внешнего электромагнитного поля, записанный в дипольном приближении; c — скорость света в вакууме; $\Psi^c(\mathbf{r}, t)$ — кулоновская волновая функция.

Отметим, что (5) не является состоянием с определенной энергией и орбитальным моментом, тем не менее ему удобно приписывать тройку квантовых чисел (nlm) , относящихся к соответствующей кулоновской функции в формуле (5).

Соотношение (5) может быть получено более формальным способом. Для этого запишем гамильтониан электрона в кулоновском и электромагнитных полях

$$H = \frac{(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(t))^2}{2M} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}|}.$$

Представим гамильтониан системы следующим образом:

$$H = H_0 + V_{\text{int}},$$

$$H_0 = \frac{(\hat{\mathbf{P}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(t))^2}{2M} - \frac{e^2}{\mathbf{r} - \boldsymbol{\alpha}(t)}, \quad (6)$$

$$V_{\text{int}} = \frac{e^2}{\mathbf{r} - \boldsymbol{\alpha}(t)} - \frac{e^2}{\mathbf{r}}. \quad (7)$$

Легко видеть, что выражение (4) является решением классических уравнений движения, следующих из вида гамильтониана (6). Таким образом, именно (6) главным образом определяет траекторию движения электрона в поле волны. В этом смысле (6) является гамильтонианом нулевого приближения, а (7) должно рассматриваться как слабое возмущение. Справедливость разбиения полного гамильтониана на главную часть H_0 и возмущение V_{int} также следует из сравнения абсолютных значений (6) и (7) (здесь они рассматриваются как классические величины) вдоль траектории движения $\mathbf{r}(t)$. Действительно, чтобы V_{int} было слабым возмущением, необходимо, чтобы оно было малым слагаемым по сравнению с H_0 . Учитывая теорему вириала, достаточно убедиться, что (7) является малым слагаемым по сравнению со вторым слагаемым в (6). Поскольку на больших расстояниях второе слагаемое в (6) ведет себя как $1/|\mathbf{r}|$, тогда как (7) пропорционально $1/\mathbf{r}^2$, то легко

видеть, что малость (7) эквивалентна выполнению условия (2). Поскольку основной вклад в эволюцию высоковозбужденного электрона (ввиду квазиклассичности состояния) вносят фейнмановские пути, лежащие вблизи классической траектории электрона, то при переходе к квантово-механическому рассмотрению разбиение полного гамильтониана на главную часть H_0 и возмущение V_{int} по-прежнему остается в силе. Поэтому в качестве волновых функций нулевого приближения должны быть использованы решения уравнения Шредингера с гамильтонианом H_0

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H_0 \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

Непосредственной проверкой легко убедиться, что уравнению (8) удовлетворяет функция (5), при этом $\Psi^c(\mathbf{r}, t)$ является решением уравнения Шредингера кулоновской задачи

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \right) \Psi^c(\mathbf{r}, t).$$

С помощью известных формул кулоновской задачи запишем критерии применимости модели (2), (3) в виде

$$\frac{E_0}{E_{\text{at}}} \left(\frac{\omega_{\text{at}}}{\omega} \right)^2 \frac{1}{n^2 \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{l}{n} \right)^2} \right)} \ll 1, \quad (9)$$

$$\frac{\omega_{\text{at}}}{\omega} \frac{1}{n^3} \ll 1, \quad (10)$$

где $\omega_{\text{at}} = Me^4/\hbar^3$ — атомная частота, n и l — главное и орбитальное квантовые числа.

Поскольку взаимодействие атома с полем рассматривается в дипольном приближении (вектор-потенциал $\mathbf{A}(t)$ не зависит от координат), то условия (9), (10) должны быть дополнены условием, ограничивающим частоту поля "сверху",

$$\frac{\omega}{c} \max |\mathbf{r}(t)| \ll 1,$$

или иначе

$$n^2 \left(1 + \sqrt{1 - \left(\frac{l}{n} \right)^2} \right) \frac{\omega}{\omega_{\text{at}}} \frac{e^2}{\hbar c} \ll 1. \quad (11)$$

Неравенства (9), (11) выполняются тем лучше, чем больше орбитальное квантовое число l , так как именно в этом случае электрон с подавляющей вероятностью находится вдали от ядра. Кроме того, поскольку квазиклассичность состояния наряду с $n \gg 1$ также предполагает $l \gg 1$, то всюду в дальнейшем будем считать $n, l \gg 1$. Для состояния с $l/n \sim 1$ условия (9), (11) могут быть записаны в виде

$$\frac{E_0}{E_{\text{at}}} \left(\frac{\omega_{\text{at}}}{\omega} \right)^2 \frac{1}{n^2} \ll 1, \quad n^2 \frac{\omega}{\omega_{\text{at}}} \frac{e^2}{\hbar c} \ll 1. \quad (12, 13)$$

Легко видеть, что в широком диапазоне параметров условия (9)–(13) совместимы. Обратим внимание, что неравенства (9), (12), ограничивающие напряженность приложенного электромагнитного поля, значительно отличаются от аналогичного неравенства (1), определяющего границы применимости обычной теории возмущений. Выражения (9), (12) отражают тот факт, что с ростом частоты поля уменьшается его воздействие на электронную систему и, наоборот, с уменьшением частоты воздействие возрастает, так что в предельном случае $\omega = 0$ (постоянное поле) теория возмущений становится, вообще говоря, неприменимой.

Рассмотрим переход из начального состояния атома $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$, характеризуемого квантовыми числами $(n_i l_i m_i)$, в конечное состояние $\Psi_f(\mathbf{r}, t)$ с квантовыми числами $(n_f l_f m_f)$. Согласно изложенному выше, волновые функции рассматриваемых состояний в поле волны имеют вид (5). Операторам, смешивающим состояния $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$ и $\Psi_f(\mathbf{r}, t)$, как легко видеть, является V_{int} , определенный формулой (7). Таким образом, амплитуда перехода записывается следующим образом:

$$A_{if}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \int d\mathbf{r} \Psi_f^*(\mathbf{r}, t') V_{\text{int}} \Psi_i(\mathbf{r}, t').$$

Будем считать приложенное электромагнитное поле циркулярно поляризованным. Предположим также, что атом ориентирован так, что ось квантования перпендикулярна плоскости поляризации внешнего электромагнитного поля. Выбрав систему координат, в которой ось квантования атома направлена вдоль оси Oz запишем напряженность электромагнитной волны:

$$\mathbf{E}(t) = E_0(\mathbf{e}_x \cos \omega t + \mathbf{e}_y \sin \omega t),$$

где $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ — орты, направленные вдоль Ox, Oy .

Учитывая явный вид кулоновских волновых функций $\Psi^c(\mathbf{r}, t)$, после простой замены переменной интегрирования и некоторых преобразований получим следующее выражение для амплитуды перехода:

$$A_{if}(t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{fi}^m M_{fi}^l(\alpha_0) \times \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f - \varepsilon_i - m\hbar\omega)t\right) - 1}{\varepsilon_f - \varepsilon_i - m\hbar\omega}, \quad (14)$$

$$C_{fi}^m = \frac{2l+1}{4\pi} \sqrt{(2l_i+1)(2l_f+1)} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \times P_l^m(0) \begin{pmatrix} l_f & l & l_i \\ -m_f & m & m_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_f & l & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

$$M_{fi}^l(\alpha_0) = \int_0^{\infty} dr R_{n_f l_f}(r) \frac{e^2 \alpha_0^l}{r^{l-1}} R_{n_i l_i}(r),$$

$$\alpha_0 = \frac{eE_0}{M\omega^2}, \quad (16)$$

где $P_l^m(x)$ — присоединенный полином Лежандра, $\begin{pmatrix} l_f & l & l_i \\ m_f & m & m_i \end{pmatrix} 3j$ — символ Вигнера, индекс $i(f)$ означает, что соответствующая величина относится к начальному (конечному) состоянию, $R_{nl}(r)$ — радиальная часть кулоновской волновой функции.

Здесь следует заметить, что интеграл (16) также может быть вычислен аналитически, но получающееся при этом выражение довольно громоздко, поэтому здесь его не приводим (детальный расчет интегралов типа (16) изложен в Математическом дополнении [5]).

Из свойств $3j$ -символов Вигнера (см., например, [5]) и нулей полиномов Лежандра

$$P_l^m(0) \sim \cos\left((l+|m|)\frac{\pi}{2}\right)$$

следует, что для того чтобы амплитуда перехода (14) была отлична от нуля, необходимо выполнение следующих условий:

$$m_f - m_i = m, \quad l_i - l \leq l_f \leq l_i + l; \quad (17, 18)$$

$$l_f + l_i + l = 2p, \quad p = 1, 2, 3, \dots; \quad (19)$$

$$l + |m| = 2p', \quad p' = 1, 2, 3, \dots \quad (20)$$

Из выражения (17) следует, что фотонность процесса m с необходимостью совпадает с разностью магнитных квантовых чисел конечного и начального состояний. Это соответствует известному правилу отбора для магнитных квантовых чисел при дипольных переходах под действием циркулярно поляризованного излучения. В дальнейшем ограничимся рассмотрением однофотонных переходов, поэтому в формулах (14), (15) везде будем считать $m = 1$. В этом случае из условия (20) следует, что l должно быть нечетным числом, откуда, учитывая (19), следует, что разность орбитальных квантовых чисел конечного и начального состояний также должна быть нечетным числом

$$|l_f - l_i| = 2p + 1, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (21)$$

В противном случае вероятность перехода обращается в нуль. Нетрудно видеть, что основной вклад в сумму (14) вносит слагаемое с наименьшим l , удовлетворяющим перечисленным условиям. Согласно правилу сложения моментов (18), таковым является

$$l = |l_f - l_i|. \quad (22)$$

С учетом вышеизложенного амплитуда перехода окончательно записывается в виде

$$A_{if}(t) = C_{fi}^1 M_{fi}^1(\alpha_0) \frac{\exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega)t\right) - 1}{\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega}. \quad (23)$$

Здесь l определено формулой (22); предполагается, что знаменатель в (23) отличен от нуля.

В случае $l_f = l_i \pm 1$ ($l = 1$) полученные выражения совпадают с аналогичными выражениями, описывающими одноквантовый переход в рамках обычной теории возмущений, когда оператор перехода записан в "представлении ускорения" (см., например, [7]). Такие переходы являются дипольно-разрешенными в теории возмущений, они наиболее вероятны. Однако, как показывает выражение (21), возможны также переходы между состояниями, для которых $l = |l_f - l_i| = 2p + 1$, $p = 1, 2, 3, \dots$. Очевидно, что такие переходы являются дипольно-запрещенными в традиционном подходе.

Поскольку, как видно из (16), (23), вероятность перехода пропорциональна интенсивности возбуждающего поля в степени l , то для $l \geq 3$ вероятность перехода становится нелинейной функцией интенсивности поля. Это коренным образом отличается от предсказаний обычной теории возмущений, где вероятность одноквантового перехода в низжайшем порядке пропорциональна интенсивности в первой степени. Поэтому обнаружение нелинейной зависимости вероятности процесса от интенсивности приложенного электромагнитного поля будет служить экспериментальным подтверждением результатов работы. Отметим здесь условие $|n_f - n_i| \gg 1$, возникающее из условия (10) и естественного предположения, что квант $\hbar\omega$ порядка энергетического расстояния между начальным и конечным состоянием атома.

Приведем некоторые численные оценки. Например, для отношения матричных элементов $\eta = M_{fi}^1(\alpha_0)/M_{fi}^3(\alpha_0)$ (см. (16)), где $M_{fi}^1(\alpha_0)$ определяет амплитуду обычного дипольного перехода из состояния $n_i = 10$, $l_i = 5$, $m_i = 0$ в состояние $n_f = 30$, $l_f = 6$, $m_f = 1$, а $M_{fi}^3(\alpha_0)$ — амплитуду дипольно-запрещенного перехода из того же начального состояния в конечное состояние $n_f = 30$, $l_f = 8$, $m_f = 1$ при $E_0 = 9 \cdot 10^5$ В/см, $\omega = 10^{14}$ с $^{-1}$, имеем $\eta \sim 10$, т.е. вероятность дипольно-запрещенного перехода всего в 10^2 раз меньше вероятности обычного дипольного перехода, рассматриваемого в теории возмущений.

Проведенное рассмотрение связано-связанных переходов в высокочастотном электромагнитном поле является определенным продвижением за рамки теории возмущений (ср. критерии (12), (1)). Оно стало возможным благодаря более точному, чем это обычно делается, учету взаимодействия атома с полем волны уже на начальном этапе решения задачи — в волновых функциях нулевого приближения (5). Отметим, что в определенном смысле близкие волновые функции для состояний непрерывного спектра рассматривались в задачах многофотонной ионизации атомов [8–11]. Это позволило выйти за рамки теории возмущений и получить предельный переход к случаю ионизации атома постоянным полем (известно, что в случае постоянного поля теория возмущений неприменима, поскольку радиус сходимости соответствующего ряда равен нулю). Заметим также, что полученные результаты применимы не только к атому

водорода, но и к многоэлектронным атомам. Так как при $n \gg 1$ электрон в среднем находится далеко от атомного остатка, то влияние остатка можно учесть, заменив во всех формулах n на $n - \delta_l$, где δ_l — квантовый дефект.

За рамками рассмотрения остался резонансный случай ($\varepsilon_f - \varepsilon_i = \hbar\omega$), который требует привлечения других математических средств. Ситуация осложняется тем, что в резонансном случае обычное двухуровневое приближение оказывается неприменимым, так как из-за сильного смешивания состояний, связанных переходами, идущими с нарушением дипольных правил отбора, электрон быстро покидает выделенную двухуровневую систему и происходит расплывание волнового пакета. На классическом языке это означает, что движение электрона в поле становится стохастическим (подробнее см. в [12]).

Список литературы

- [1] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: ГИФМЛ, 1960. 562 с.
- [2] Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989. 723 с.
- [3] Буреева Л.А. // *Астрономический журнал*. 1968. Т. 45. Вып. 8. С. 1215–1219.
- [4] Гореславский С.П., Делоне Н.Б., Крайнов В.П. // *ЖЭТФ*. 1982. Т. 82. Вып. 6. С. 1789–1798.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1989. 767 с.
- [6] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1988. 215 с.
- [7] Амуся М.Я. Атомный фотоэффект. М.: Наука, 1987. 272 с.
- [8] Келдыш Л.В. // *ЖЭТФ*. 1964. Т. 47. Вып. 5(11). С. 1945–1956.
- [9] Никишов А.И., Ритус В.И. // *ЖЭТФ*. 1966. Т. 50. Вып. 2. С. 255–267.
- [10] Переломов А.М., Попов В.С., Терентьев М.В. // *ЖЭТФ*. 1966. Т. 50. Вып. 5. С. 1391–1404.
- [11] Переломов А.М., Попов В.С., Терентьев М.В. // *ЖЭТФ*. 1966. Т. 51. Вып. 1(7). С. 309–313.
- [12] Делоне Н.Б., Крайнов В.П., Шепелянский Д.Л. // *УФН*. 1983. Т. 140. Вып. 3. С. 355–392.