

Лекция 12.

Взаимодействие квантовой системы с электромагнитным полем.

В этом разделе мы рассмотрим вопрос о взаимодействии квантовой системы с полем электромагнитной волны. Для определенности мы будем говорить о воздействии поля излучения на атом, но фактически в качестве квантовой системы может выступать и атомное ядро, и молекула, и электронная подсистема твердого тела. Пусть атомная система описывается гамильтонианом \hat{H}_0 , причем будем в дальнейшем считать, что мы знаем набор собственных значений и собственных функций атомного гамильтониана ψ_n и E_n , удовлетворяющих уравнению

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n. \quad (12.1)$$

Мы должны теперь записать гамильтониан системы в присутствии внешнего электромагнитного поля. Будем считать, что у нас имеется плоская линейно поляризованная электромагнитная волна, напряженности электрического и магнитного полей в которой записываются в виде

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t), \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= \vec{H}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t). \end{aligned}$$

Со стороны поля волны на атомный электрон действует сила Лоренца

$$\vec{F} = e\vec{E} + \frac{e}{c}[\vec{v} \times \vec{H}].$$

Мы будем считать, что поле достаточно слабое, и электрон остается нерелятивистским¹. Поскольку в электромагнитной волне в вакууме $|\vec{E}_0| = |\vec{H}_0|$, то магнитная и электрическая части силы Лоренца связаны соотношением

$$\frac{F_M}{F_{El}} \approx \frac{v}{c} \cong \alpha = 1/137 \ll 1, \quad (12.2)$$

поэтому магнитной частью силы Лоренца можно пренебречь, и считать, что на атомный электрон воздействует только электрическое поле волны. Будем также считать, что длина волны воздействующего излучения $\lambda = 2\pi c/\omega$ заметно больше характерного размера квантовой системы, т.е.

$$a \ll \lambda. \quad (12.3)$$

Для атома в качестве оценки размера a следует использовать боровский радиус. Это означает, что для излучения оптического диапазона частот условие (12.3) также хорошо выполняется. Следовательно, что при выполнении условия (12.3) электрическое поле волны можно считать пространственно однородным

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t.$$

Если же мы захотим рассматривать взаимодействие рентгеновского излучения с энергией квантов ~ 10 кэВ ($\lambda \sim 1$ А), то необходимо учитывать пространственную неоднородность поля электромагнитной волны.

Условия (12.2) и (12.3) представляют собой условия применимости электрического дипольного приближения для взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем, суть которого заключается в возможности пренебречь действием магнитно-

¹ В тяжелых многозарядных ионах электроны являются изначально релятивистскими, поэтому в этом случае все наши дальнейшие рассуждения, вообще говоря, не справедливы.

го поля волны на атомную систему и в возможности не учитывать изменение напряженности электрического поля волны на характерном размере системы.

Условия применимости электрического дипольного приближения, как правило, выполнены и при анализе взаимодействия γ - излучения с атомными ядрами. Действительно, характерная энергия нуклонов в атомных ядрах составляет величину порядка нескольких МэВ, т.е. нуклоны являются нерелятивистскими (энергия покоя нуклона ~ 1000 МэВ). Для энергий γ - квантов $E_\gamma = 1 - 10$ МэВ соответствующие длины волн составляют $\lambda \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ см, что также больше размера атомного ядра $R_N \sim 10^{-13} - 10^{-12}$ см.

Фактически электрическое дипольное приближение является первым членом мультипольного разложения энергии взаимодействия квантовой системы с полем излучения. Учет членов порядка v/c и a/λ по теории возмущений приводит к магнитному дипольному и электрическому квадрупольному приближениям. Всюду в дальнейшем мы будем работать только в рамках электрического дипольного приближения, пренебрегая мультиполями высших порядков.

Энергию взаимодействия атома, как системы зарядов, с внешним электрическим полем запишем в виде

$$W = -(\vec{d}\vec{E}), \quad (12.4)$$

где $\vec{d} = e \sum_i \vec{r}_i$ - дипольный момент системы. Для простоты мы будем работать в одно-

электронном приближении, полагая, что $\vec{d} = e\vec{r}$, где \vec{r} - координата атомного электрона (начало координат совмещено с атомным ядром).

Переход от классической теории к квантовой предполагает, что выражение (12.4) следует рассматривать как определение оператора взаимодействия атома с внешним электромагнитным полем в дипольном приближении

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = -\left(\hat{\vec{d}}\vec{E}(t)\right).$$

Здесь $\hat{\vec{d}}$ - оператор дипольного момента. Как видно, с точностью до величины заряда электрона этот оператор совпадает с введенным ранее оператором координаты. В дальнейшем мы будем рассматривать только случай линейной поляризации поля излучения. Направляя ось z вдоль направления вектора электрического поля волны, перепишем выражение для оператора взаимодействия в виде

$$\hat{W}(\vec{r}, t) = -\hat{d}_z E(t). \quad (12.5)$$

Таким образом, в рассматриваемых приближениях гамильтониан атома в электромагнитном поле мы можем записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}, t), \quad (12.6)$$

а эволюция системы во времени под действием поля волны описывается решением нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}, t))\psi(\vec{r}, t). \quad (12.7)$$

Заметим, что на примере оператора \hat{W} мы впервые столкнулись с оператором, который явно зависит от времени. Прежде чем обсуждать методику решения уравнения (12.7) сопоставим энергии взаимодействия, которые входят в полный гамильтониан \hat{H} , а именно энергию взаимодействия атомного электрона с внешним электромагнитным полем W и

энергию его взаимодействия с атомным ядром $V \sim e^2/a_0$ (a_0 - борковский радиус). Полагая, что дипольный момент атома есть величина порядка ea_0 , получим $W \sim ea_0E$. Как видно, для значений напряженности поля

$$E \ll e/a_0^2 \quad (12.8)$$

величина дополнительной энергии, обусловленной воздействием внешнего электромагнитного поля, мала по сравнению с внутриатомной энергией. В таких условиях воздействие внешнего поля волны можно рассматривать как малую поправку и учесть по теории возмущений. Условие (12.8) имеет простой физический смысл. Величина $E_{at} = e/a_0^2 \approx 5 \cdot 10^9$ В/см есть внутриатомное значение напряженности электрического поля. Поэтому решение задачи по теории возмущений возможно, если напряженность поля волны существенно меньше внутриатомного значения. Для электромагнитных волн чаще задают не значения напряженности поля, а величину интенсивности излучения $I = cE_0^2/8\pi$. Поэтому условие (12.8) как условие применимости теории возмущений по взаимодействию квантовой системы с полем электромагнитной волны можно переписать в виде

$$I \ll I_{at}, \quad (12.9)$$

где $I_{at} = cE_{at}^2/8\pi$ - так называемое атомное значение интенсивности. Как видно из определения, это такая интенсивность излучения, амплитуда напряженности электрического поля волны в котором равна напряженности поля внутри атома E_{at} . Оценка атомной интенсивности дает $I_{at} \approx 3.5 \cdot 10^{16}$ Вт/см².

Полученное значение весьма велико. В долазерную эпоху (до 60-х годов прошлого века) такие интенсивности казались принципиально недостижимыми. Использование режима модуляции добротности позволило в первой половине 60-х годов XX века получить интенсивности $\sim 10^{10} - 10^{12}$ Вт/см². Освоение этого диапазона интенсивностей привело к открытию широкого круга эффектов и развитию нового раздела физики - нелинейной оптики. Однако, соответствующие значения интенсивностей на много порядков меньше атомного значения и, следовательно, задача о воздействии таких оптических полей на атомную систему может быть рассмотрена в рамках теории возмущений. В середине 80-х годов прошлого века в лазере на кристалле титаната сапфира (Ti:Sapphire) были получены импульсы фемтосекундной длительности, в которых были достигнуты потоки энергии излучения порядка I_{at} . Использование техники усиления так называемых чирпированных импульсов² (G.Mourou) позволило еще существенно увеличить интенсивность лазерного излучения (вплоть до $10^{20} - 10^{22}$ Вт/см²) и получить напряженности электрического поля в волне многократно превышающие внутриатомное значение.

Мы ограничимся рассмотрением случая лишь слабых (по критериям 12.8-12.9) электромагнитных полей, воздействие которых на атом может быть учтено по теории возмущений.

Нестационарная теория возмущений.

Как мы уже отмечали, общая задача об эволюции атомной системы в поле электромагнитной волны в дипольном приближении предполагает решение нестационарного уравнения Шредингера (12.7) с оператором взаимодействия в виде (12.5). Мы будем по-

²Более подробно о получении импульсов предельно короткой длительности методами оптической компрессии – см. С.А.Ахманов, С.Ю.Никитин «Физическая оптика», М.: МГУ, (1988), часть IV.

лагать, что в начальный момент времени ($t = 0$) система находится в некотором стационарном состоянии невозмущенного атомного гамильтониана \hat{H}_0 , то есть

$$\psi(\vec{r}, t = 0) = \psi_i(\vec{r}), \quad (12.10)$$

где ψ_i - одна из функций, удовлетворяющих стационарному уравнению Шредингера (12.1). Система собственных функций атомного гамильтониана \hat{H}_0 является полной, это означает, что волновая функция произвольного состояния $\psi(\vec{r}, t)$ может быть однозначно представлена в виде линейной комбинации собственных функций невозмущенного гамильтониана³:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right). \quad (12.11)$$

Здесь мы явно указали зависимость волновой функции стационарного состояния от времени. Учитывая разложение (12.11), мы можем переписать начальное условие (12.10) в виде

$$C_n(t = 0) = \delta_{ni} = \begin{cases} 0, & n \neq i, \\ 1, & n = i, \end{cases} \quad (12.12)$$

то есть в начальный момент времени лишь один из коэффициентов разложения отличен от нуля. Отметим, что разложение (12.11) фактически определяет физический смысл решения, которое мы ищем. Поскольку коэффициенты разложения $C_n(t)$ есть амплитуды вероятности обнаружить систему в момент времени t в n -ном стационарном состоянии, то наше решение означает, что в процессе внешнего воздействия в системе возникнут переходы между состояниями атомного гамильтониана, причем их вероятность будет определяться квадратом модуля коэффициента разложения $|C_n(t)|^2$.

Подставляя разложение (12.11) в уравнение (12.7), получим

$$i\hbar \sum_n \left(\frac{dC_n}{dt} - \frac{i}{\hbar} E_n C_n \right) \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) = \sum_n C_n (\hat{H}_0 + \hat{W}) \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right).$$

Учитывая, что ψ_n есть собственная функция атомного гамильтониана, перепишем полученное в виде

$$i\hbar \sum_n \frac{dC_n}{dt} \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) = \sum_n C_n \hat{W} \psi_n \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right). \quad (12.13)$$

Умножим теперь (12.13) на комплексно сопряженную волновую функцию какого-либо состояния атомного состояния $\psi_f^*(\vec{r}) \exp((i/\hbar) E_f t)$ и проинтегрируем по всей области определения функций. Тогда используя условие ортогональности собственных функций оператора Гамильтона, получим

$$i\hbar \frac{dC_f}{dt} = \sum_n C_n \langle \psi_f | \hat{W} | \psi_n \rangle \exp(i\omega_{fn} t), \quad (12.14)$$

где $\langle \psi_f | \hat{W} | \psi_n \rangle = \langle f | \hat{W} | n \rangle = W_{fn} = \int \psi_f^* \hat{W} \psi_n d\tau$ - матричный элемент оператора \hat{W} , $\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar$ - частота перехода.

Система уравнений для коэффициентов разложения по базису собственных функций (12.14) тождественна исходному уравнению Шредингера (12.7). Мы будем ре-

³ В общем случае при записи этого выражения необходимо учесть также состояния континуума.

шать эту систему приближенно в рамках нестационарной теории возмущений. Представим амплитуды вероятности C_n в виде ряда теории возмущений

$$C_n = C_n^{(0)} + C_n^{(1)} + C_n^{(2)} + \dots, \quad (12.15)$$

причем каждый последующий член ряда много меньше предыдущего. В качестве малого параметра будем рассматривать возмущение W . В нулевом порядке малости мы рассматриваем решение в отсутствие действия возмущения. Тогда, очевидно,

$$C_n^{(0)}(t) = \delta_{ni}.$$

Подставляя (12.15) в (12.14) и удерживая члены только первого порядка малости, получим для случая $f \neq i$:

$$i\hbar \frac{dC_f^{(1)}}{dt} = \sum_n C_n^{(0)} \langle \psi_f | \hat{W} | \psi_n \rangle \exp(i\omega_{fn}t) = \langle \psi_f | \hat{W} | \psi_i \rangle \exp(i\omega_{fi}t).$$

Тогда выполняя интегрирование по времени, в первом порядке теории возмущений получаем

$$C_f^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t W_{fi}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt. \quad (12.16)$$

Фактически, выражение (12.16) является решением поставленной задачи и определяет амплитуду вероятности перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ за время t под действием возмущения $\hat{W}(\vec{r}, t)$.

Учитывая выражение (12.5) для оператора взаимодействия атома с полем волны, перепишем (12.16) в виде

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{d_{fi}}{\hbar} \int_0^t E(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt = i \frac{d_{fi} E_0}{\hbar} \int_0^t \cos(\omega t) \exp(i\omega_{fi}t) dt.$$

Здесь d_{fi} - матричный элемент оператора z - проекции дипольного момента системы. Полученный интеграл легко вычисляется. Учитывая что

$$\cos \omega t = \frac{1}{2} (\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)),$$

получим

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{d_{fi} E_0}{2\hbar} \left(\frac{\exp(i(\omega_{fi} - \omega)t) - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{fi} + \omega)t) - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} \right). \quad (12.17)$$

Отметим, что частота перехода $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ может быть как положительной, так и отрицательной. Если $E_f > E_i$, то есть переход идет с поглощением энергии, то $\omega_{fi} > 0$. И, наоборот, если переход идет с испусканием энергии, то $\omega_{fi} < 0$. В любом случае видно, что процесс идет эффективно только вблизи резонанса, когда частота внешнего поля примерно совпадает с частотой перехода $\omega \approx |\omega_{fi}|$. Для определенности будем рассматривать переход с поглощением энергии поля. Тогда вблизи резонанса вторым слагаемым в (12.17) можно пренебречь по сравнению с первым:

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{d_{fi} E_0}{2\hbar} \left(\frac{\exp(i(\omega_{fi} - \omega)t) - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right).$$

Вводя величину $\Delta\omega = \omega_{fi} - \omega$ - отстройка от резонанса, перепишем выражение для амплитуды вероятности в виде:

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{d_{fi} E_0}{2\hbar} \exp\left(i \frac{\Delta\omega t}{2}\right) \frac{\sin(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega/2}. \quad (12.18)$$

Возводя по модулю в квадрат, найдем выражение для вероятности электромагнитного перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ за время t :

$$P_{fi}(t) = |C_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega/2)^2}. \quad (12.19)$$

Проанализируем полученное выражение. Прежде всего, отметим, что теория возмущений является применимой при выполнении условия $P_{fi} \ll 1$, то есть

$$|d_{fi}| E_0 / (\hbar \Delta\omega) \ll 1. \quad (12.20)$$

Фактически это условие задает ограничение сверху на допустимую напряженность поля электромагнитной волны. Однако, это предельное значение интенсивности определяется в том числе отстройкой от резонанса, и если эта отстройка от резонанса мала, то формально теория возмущений может оказаться неприменимой уже в достаточно слабых полях. Действительно, в случае точного резонанса $\Delta\omega \equiv 0$ из (12.19) находим

$$P_{fi}(t) = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\sin \Delta\omega t/2}{\Delta\omega/2} \right)^2 t^2 \sim t^2. \quad (12.21)$$

Это означает, что условие $P_{fi} \ll 1$ выполнено лишь на ограниченном интервале времени. Аналогичная ситуация формально возникает и в отсутствие точного резонанса при выполнении условия $\Delta\omega t \ll 1$. Таким образом, в общем случае возможность использования теории возмущений по взаимодействию атома с электромагнитным полем ограничена как величиной интенсивности излучения, так и длительностью воздействия.

В важном частном случае на больших временах (формально при $t \rightarrow \infty$), но для малых вероятностей перехода, используя известное представление для δ -функции

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha^2 t} = \pi \delta(\alpha),$$

из (12.19) нетрудно получить

$$P_{fi}(t) = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi \delta(\omega_{fi} - \omega) t,$$

т.е. на больших временах вероятность перехода растет линейно по времени. Это позволяет нам ввести вероятность перехода в единицу времени

$$w_{fi} = P_{fi}/t = \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \cdot 2\pi \delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|d_{fi}|^2 E_0^2}{4} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (12.22)$$

Как видно, полученное выражение можно интерпретировать в том смысле, что переход из начального состояния $|i\rangle$ в конечное $|f\rangle$ сопровождается поглощением кванта электромагнитного поля $\hbar\omega$. При этом, в соответствии с постулатами Бора переход возможен только в случае

$$E_f = E_i + \hbar\omega.$$

Аналогично, в случае если конечное состояние лежит ниже по энергии, мы бы получили

$$E_f = E_i - \hbar\omega.$$

Последние два соотношения представляют закон сохранения энергии при поглощении (испускании) кванта поля.

Поле воздействующей на атом электромагнитной волны нам будет удобнее характеризовать интенсивностью излучения

$$I = \frac{cE_0^2}{8\pi}.$$

Поэтому выражение (12.22) можно переписать в виде:

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{c\hbar^2} \cdot I \cdot \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (12.23)$$

При использовании соотношения (12.23) возникает формальная трудность. Как следует понимать соотношение с δ -функцией? В данном случае мы подразумеваем, что выражение (12.23) должно быть проинтегрировано по частотам, то есть воздействующее излучение не совсем монохроматично. Полагая, что интенсивность излучения может быть представлена в виде

$$I = \int I_\omega d\omega,$$

где I_ω - спектральная плотность интенсивности излучения, перепишем (12.23) в виде

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{c\hbar^2} \cdot \int I_\omega \delta(\omega_{fi} - \omega) d\omega.$$

Интеграл с δ -функцией элементарно вычисляется, в результате имеем

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{c\hbar^2} I_{\omega=\omega_{fi}}, \quad (12.24)$$

то есть вероятность перехода определяется значением спектральной интенсивности излучения на частоте перехода.

Напомним, что d_{fi} в выражении (12.24) есть матричный элемент z -компоненты дипольного оператора. Поскольку $d^2 = d_x^2 + d_y^2 + d_z^2$ и для сферически симметричной системы $d_z^2 = d^2/3$, выражение (12.24) обычно записывают в виде

$$w_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{3c\hbar^2} I_\omega = B_{fi} I_\omega. \quad (12.25)$$

Здесь

$$B_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{3c\hbar^2} \quad (12.26)$$

- коэффициент Эйнштейна вынужденного перехода⁴. Как видно из (12.26),

$$B_{fi} = B_{if}.$$

Правила отбора.

Рассмотренная теория взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем позволяет сформулировать правила отбора – указать соотношения между квантовыми числами начального и конечного состояний, для которых электромагнитный переход оказывается возможен (разрешен). Общий подход к решению проблемы ясен. Если

⁴ Отметим, что коэффициент Эйнштейна B_{fi} иногда вводят как коэффициент пропорциональности между вероятностью перехода и спектральной плотностью энергии электромагнитного поля на частоте перехода ρ_ω . Соответствующее выражение может быть легко написано, если учесть что $I_\omega = c\rho_\omega$.

$$\vec{d}_{fi} = e \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i d^3 r \neq 0, \quad (12.27)$$

то переход является разрешенным, наоборот, если $d_{fi} = 0$, то говорят, что переход запрещен. Действительно, в этом случае согласно (12.25) вероятность перехода оказывается равна нулю даже в сильном электромагнитном поле. Следует, однако, иметь в виду, что все сказанное выше относится только к электрическому дипольному приближению, причем в низшем порядке теории возмущений. Поэтому запрещенный в электрическом дипольном приближении переход может быть разрешен в высших порядках мультипольного разложения, например, как электрический квадрупольный или магнитный дипольный переход. Может также оказаться, что он разрешен в более высоких порядках теории возмущений по дипольному приближению. Поэтому, понятие «запрещенный переход» не означает реально, что такой переход невозможен в принципе. Скорее всего, он маловероятен по сравнению с переходами, разрешенными в электрическом дипольном приближении.

Рассмотрим несколько примеров формулировки правил отбора для различных квантовых систем.

1. Правила отбора для переходов в линейном гармоническом осцилляторе. Рассмотрим матричный элемент

$$x_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(x) x \psi_n(x) dx, \quad (12.28)$$

где

$$\psi_n = N_n H_n(\xi) \exp(-\xi^2/2), \quad \xi = x/a, \quad a = \sqrt{\hbar/m\omega}.$$

Для вычисления матричного элемента (12.28) воспользуемся рекуррентным соотношением для полиномов Эрмита (см. П_3):

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi). \quad (12.29)$$

Подставляя (12.29) в (12.28), получим

$$x_{mn} = N_m N_n a \int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi) \left(n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \right) \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (12.30)$$

Учитывая свойство ортогональности полиномов Эрмита, замечаем, что последний интеграл отличен от нуля только в случае

$$m = n \pm 1,$$

то есть электромагнитные переходы возможны только между парой соседних состояний гармонического осциллятора. Поскольку

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega,$$

то эффективное взаимодействие осциллятора с внешним электромагнитным полем возможно лишь в случае совпадения частоты осциллятора с частотой внешнего поля.

Проведем конкретные вычисления матричного элемента $x_{n+1,n}$. В этом случае из (12.30) имеем

$$\begin{aligned} x_{n+1,n} &= N_{n+1} N_n a \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1}(\xi) \left(n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \right) \exp(-\xi^2) d\xi = \\ &= N_{n+1}^2 \frac{N_n}{N_{n+1}} \frac{a}{2} \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1}^2(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{a N_n}{2 N_{n+1}} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} a. \end{aligned} \quad (12.31)$$

В частности для переходов между основным и нижним возбужденным состояниями получаем:

$$x_{10} = a/\sqrt{2}. \quad (12.32)$$

Сопоставляя (12.31) и (12.32), найдем

$$\frac{x_{n+1n}}{x_{10}} = \sqrt{n+1}, \quad (12.33)$$

то есть вероятность перехода между уровнями с номерами осциллятора n и $n+1$ оказывается в $n+1$ раз больше, чем между парой нижних состояний.

2. Правила отбора для заряженной частицы в центрально-симметричном поле. Эта задача имеет принципиально важное значение для атомной физики, поскольку атом представляет собой систему с центральной симметрией. Вспомним, что волновая функция стационарного состояния системы в этом случае записывается в виде

$$|n, \ell, m_\ell\rangle = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi).$$

Наша задача теперь рассмотреть следующие матричные элементы

$$\langle n, \ell, m_\ell | x, y, z | n', \ell', m_\ell' \rangle. \quad (12.34)$$

Вспомним, что

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos \varphi, \\ y = r \sin(\theta) \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta, \end{cases}$$

а также

$$Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) = P_{\ell}^{|m_\ell|}(\cos \theta) \exp(im_\ell \varphi).$$

Тогда при вычислении матричных элементов (12.34) возникнут следующие интегралы

$$\int_0^{2\pi} \exp(-im_\ell \varphi) \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 1 \end{cases} \exp(im_\ell' \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \exp(i(m_\ell' - m_\ell) \varphi) \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 1 \end{cases} d\varphi \rightarrow \begin{cases} \int \exp(i(m_\ell' - m_\ell \pm 1) \varphi) d\varphi, \\ \int \exp(i(m_\ell' - m_\ell) \varphi) d\varphi. \end{cases}$$

Первый из и полученных интегралов отличен от нуля, если $m_\ell' - m_\ell = \mp 1$, второй – при $m_\ell' = m_\ell$. Таким образом, получаем следующее правило отбора по магнитному квантовому числу m_ℓ :

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1, \quad (12.35)$$

т.е. при электромагнитных переходах в дипольном приближении магнитное квантовое число либо изменяется на единицу, либо не меняется.

Аналогичным образом решается вопрос о правилах отбора по орбитальному квантовому числу: Например, для матричного элемента оператора z - проекции дипольного момента с учетом выражения (П4.10) имеем

$$\ell' = \ell \pm 1, \quad (12.36)$$

при электрическом дипольном переходе орбитальное квантовое число изменяется на единицу.

Правилам отбора (12.35), (12.36) можно придать простой физический смысл. Если считать, что в процессе перехода происходит излучение (поглощение) кванта электромагнитного поля (фотона), спин которого равен единице, соотношение (12.36) представляет собой закон сохранения момента количества движения в системе «атом + электромагнитное поле». Фотон уносит единичный момент. Что касается проекции, то она может не менять своего значения, или также измениться на единицу. При этом можно по-

казать, что случаю $\Delta m_\ell = 0$ соответствует испускание линейно поляризованных фотонов, а случаю $\Delta m_\ell = \pm 1$ - фотонов с круговой поляризацией.

Что касается возможных значений изменения главного квантового числа, то нам следует рассмотреть радиальный интеграл

$$I = \int_0^\infty R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}(r) r^3 dr.$$

Это интеграл оказывается отличным от нуля при произвольных значениях квантовых чисел. Поэтому никаких ограничений на изменение главного квантового числа нет:

$$\Delta n - \text{любое.} \quad (12.37)$$

Совокупность условий (12.35)-(12.37) и составляют правила отбора для переходов в центрально-симметричном поле, в частности в атоме водорода.

Для формулирования полного набора правил отбора в атоме водорода а также в произвольном одноэлектронном атоме⁵ необходимо еще учесть наличие спинового механического момента электрона. Поскольку оператор взаимодействия с электромагнитным полем в дипольном приближении не зависит от спиновых переменных системы, мы можем записать

$$\Delta m_s = 0, \Delta s = 0. \quad (12.38)$$

Последнее утверждение для одноэлектронного атома является лишним, поскольку в этом случае всегда $s = 1/2$. Сформулируем еще правила отбора для изменения полного механического момента атома j и его проекции m_j . Поскольку $m_j = m_\ell + m_s$, то из (12.35) и (12.38) получаем

$$\Delta m_j = \Delta m_\ell + \Delta m_s = 0, \pm 1. \quad (12.39)$$

Для квантового числа j из правил отбора для орбитального и спинового моментов получаем

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (12.40)$$

Важно что, несмотря на то, что излученный фотон уносит единичный момент, оказывается возможным и случай $\Delta j = 0$. Такая ситуация реализуется в результате того, что изменяется взаимная ориентация векторов $\vec{\ell}$ и \vec{s} в пространстве так, что величина полного механического момента атома остается неизменной.

Спектральные серии атома водорода.

Рассмотрим на основе сформулированных правил отбора совокупность разрешенных электромагнитных переходов в атоме водорода. Остановимся сначала на переходах в основное состояние $1s_{1/2}$. В соответствии с правилом отбора по орбитальному моменту переход возможен только из возбужденных p -состояний с произвольным значением главного квантового числа. Все p -состояния являются дублетами ($j = 1/2, 3/2$). В соответствии с правилом отбора по j переход в $1s_{1/2}$ разрешен с обоих компонентов дублета $np_{1/2,3/2}$. Указанные переходы

⁵ Под одноэлектронным атомом в данном случае мы понимаем любой атом, у которого сверх полностью заполненных оболочек и подоболочек имеется единственный электрон. При этом подразумевается, что рассматриваются переходы, связанные с изменением состояния именно этого электрона. Например, атом Al (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) имеет один p -электрон сверх полностью заполненных подоболочек. Электромагнитные переходы, связанные с изменением состояния этого внешнего электрона могут быть также рассмотрены в одноэлектронном приближении.

$$np_{1/2,3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$$

приведены на рис.12.1 и образуют серию Лаймана. В частности головная линия серии Лаймана L_α есть переход $2p_{1/2,3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$.

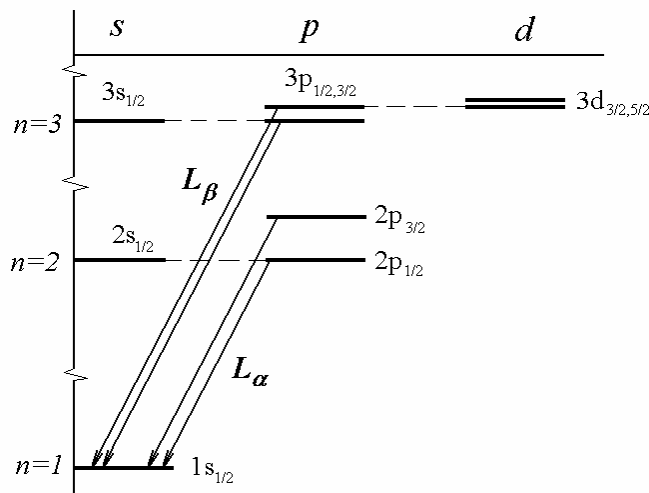


Рис.12.1. Серия Лаймана в спектре атома водорода.

Рассмотрим теперь совокупность переходов, образующих серию Бальмера. При обсуждении модели атома Бора мы уже говорили о том, что это переходы на уровень $n = 2$ из более высоких энергетических состояний. В соответствии с правилами отбора возможны следующие переходы

$$\begin{cases} np \rightarrow 2s, \\ ns \rightarrow 2p, \\ nd \rightarrow 2p. \end{cases} \quad n \geq 3.$$

Более подробно остановимся на анализе тонкой структуры головной линии серии Бальмера. Она формируется следующими переходами (см.

рис.12.2): $3p_{1/2,3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$, $3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2,3/2}$, $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2,3/2}$, $3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$. Отметим, что с нижней компоненты дублета $3d_{3/2}$ возможны переходы на обе компоненты дублета $2p$, в то время как для верхней компоненты дублета $3d_{5/2}$ правило отбора по j разрешает переход лишь на верхнюю компоненту дублета $2p_{3/2}$. Как видно, возникает семь линий. Однако, если учесть вырождение состояний $ns_{1/2}$ и $np_{1/2}$ а также $np_{3/2}$ и $nd_{3/2}$, получим,

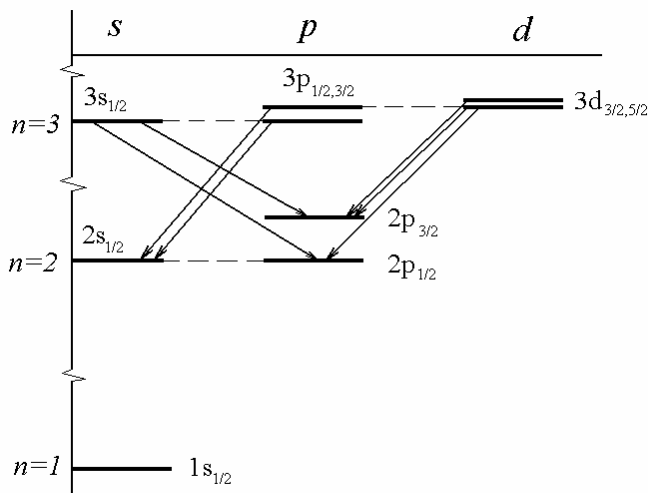


Рис.12.2. Тонкая структура головной линии серии Бальмера.

что длины волн переходов $3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$, $3p_{1/2} \rightarrow 2s_{1/2}$ и $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$, $3p_{3/2} \rightarrow 2s_{1/2}$ попарно совпадают. Поэтому в приближении, основанном на релятивистской теории Дирака, тонкая структура H_α линии имеет пять компонент. Следует иметь в виду, что более точный анализ спектра водородоподобных ионов показывает, что вырождение $ns_{1/2}$ и $np_{1/2}$ состояний по квантовому числу j также снимается. Снятие вырождения обусловлено так называемым лэмбовским сдвигом атомных уровней.

Этот эффект будет рассмотрен в Л_13. Величина лэмбовского сдвига существенно меньше, чем тонкое расщепление. Поэтому чтобы экспериментально обнаружить наличие семи компонент H_α линии требуется спектральный прибор с большей разрешающей способностью.

Спектральные серии атомов щелочных металлов.

Мы уже говорили о том, что атомы щелочных металлов, на внешней оболочке которых находится единственный электрон, являются водородоподобными. Поэтому их спектральные серии во многом похожи на спектральные серии атома водорода. Тем не менее отсутствие «случайного» вырождения по орбитальному моменту вносит свою специфику в формирование спектров этих элементов, к рассмотрению которой мы сейчас перейдем. В качестве примера на рис.12.3 приведены спектральные серии, возникающие при электромагнитных переходах в атоме натрия. Основное состояние атома

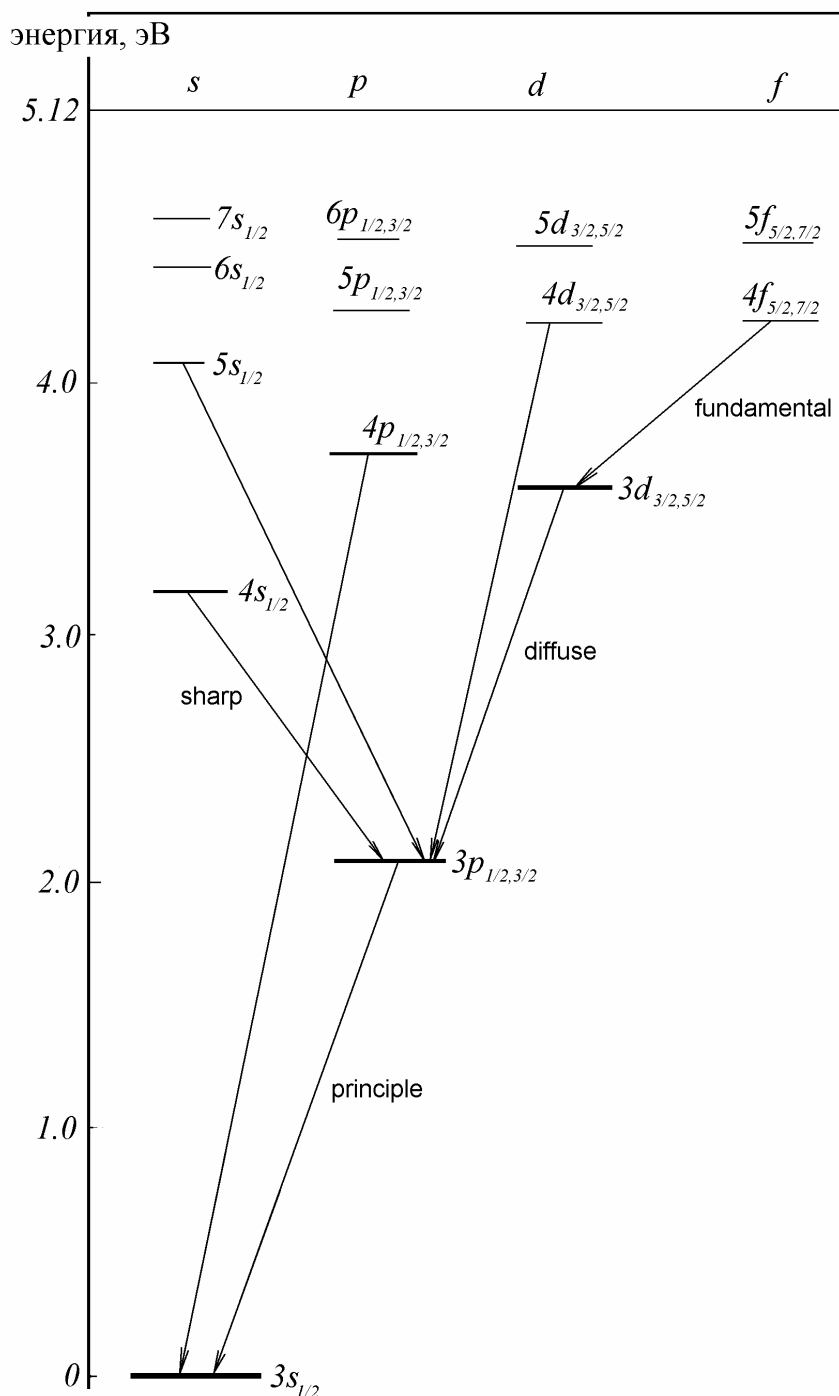


Рис.12.3. Спектральные серии атома натрия.

натрия - $3^2S_{1/2}$. Переходы в это состояние со всех выше лежащих P - состояний образуют основную или главную серию

$$n^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}, \quad n \geq 3.$$

Все линии этой серии имеют дублетную структуру. Аналогично переходы

$$n^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2,3/2}, \quad n \geq 4$$

образуют резкую серию в спектре атома натрия. Очевидно, все линии резкой серии также являются дублетами. Далее имеем серии

$$n^2D \rightarrow 3^2P, \quad n \geq 3,$$

$$n^2F \rightarrow 3^2D, \quad n \geq 4,$$

которые называются диффузной и фундаментальной сериями⁶. Нетрудно видеть, что тонкая структура линий этих серий состоит из трех компонент.

Названия серий «главная», «резкая», «диффузная» «фундаментальная» в англоязычной литературе звучат как “principle”, “sharp”, “diffuse” и “fundamental”. Собственно первые буквы в названиях этих серий исторически и были использованы для систематизации атомных состояний по величине углового момента.

Электромагнитные переходы в многоэлектронных атомах.

В случае электромагнитных переходов в многоэлектронных атомах ситуация оказывается несколько более сложной. Действительно, дипольный оператор, который отвечает за электромагнитный переход, является нечетной функцией координат, то есть меняет свой знак при замене $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Это означает, что атомные термы, между которыми происходит переход, должны обладать различной пространственной четностью. Это правило отбора известно как правило Лапорта⁷. В одноэлектронном атоме это правило выполняется автоматически, поскольку четность волновой функции определяется как $P = (-1)^{\ell}$ и действует правило отбора $\Delta\ell = \pm 1$. В многоэлектронном атоме четность терма есть

$$P = (-1)^{\sum \ell_i}, \quad (12.41)$$

где алгебраическая сумма берется по всей совокупности атомных электронов⁸. Поэтому для того, что бы определить, удовлетворяется ли правило Лапорта, необходимо знать орбитальные квантовые числа всей совокупности атомных электронов, то есть фактически необходимо знать электронную конфигурацию. Четность терма в справочной литературе часто указывают с помощью маленькой буквы «о» (от английского «odd» – нечетный), которая пишется справа сверху относительно символа терма ^{2S+1}L . Например, обозначение $^3P^0$ показывает, что речь идет о триплетном терме с отрицательной четностью. Если буква «о» отсутствует, то четность терма считается положительной. Отметим, что все термы в пределах одной конфигурации характеризуются одинаковой четностью. Это означает, что в дипольном приближении переходы между термами одной конфигурации запрещены правилом Лапорта.

В случае если переход разрешен правилом Лапорта (которое показывает, разрешен ли переход между электронными конфигурациями), можно сформулировать сле-

⁶ Фундаментальную серию называют также серией Бергмана.

⁷ O.Laporte (1902-1971) - американский физик.

⁸ В полностью заполненной подоболочке число электронов всегда является четным, то есть многоэлектронная волновая функция подоболочки всегда характеризуется положительной четностью. Следовательно, в (12.41) суммирование фактически следует проводить по орбитальным квантовым числам электронов, находящимся в не полностью заполненных подоболочках.

дующие правила отбора, которые определяют, разрешен ли переход между термами заданных конфигураций. Эти правила имеют следующий вид:

$$\Delta L = 0, \pm 1,$$

$$\Delta S = 0.$$

Правило отбора по спину часто называют запретом интеркомбинаций. Отметим что, в отличие от одноэлектронной атомной системы, суммарный орбитальный момент электронной оболочки многоэлектронного атома может и не меняться при переходе ($\Delta L = 0$). С физической точки зрения это связано с тем, что в многоэлектронном атоме при излучении фотона, уносящего единичный момент, может произойти переориентация орбитальных моментов отдельных атомных электронов так, что суммарный орбитальный момент электронной оболочки не меняется.

Кроме того, укажем еще правило отбора, указывающее разрешенные переходы между атомными состояниями.

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Это правило имеет точно такой же вид, как и в одноэлектронном атоме. При этом дополнительно необходимо учесть, что переход $J = 0 \rightarrow J = 0$ (так называемый «0-0 - переход») является запрещенным. Этот запрет связан с невозможностью удовлетворить закону сохранения момента количества движения, когда в начальном и конечном состоянии у атома момент отсутствует, а в системе появился фотон, несущий единичный момент.

В качестве примера использования сформулированных правил отбора рассмотрим возможные переходы в спектре атома гелия (см. рис.12.4). Основное состояние атома гелия 1S_0 в конфигурации $1s^2$. Это состояние характеризуется положительной четностью. Четными являются и все термы (и состояния) в конфигурации $1s2s$. В этой конфигурации имеются термы 1S и 3S . Переходы из этих термов в терм конфигурации $1s^2$ запрещены правилом Лапорта. Кроме того, переход $1s2s(^3S) \rightarrow 1s^2(^1S)$ запрещен также по спину. Значит, соответствующие атомные состояния являются долгоживущими. Состояния, переход из которых во все ниже лежащие состояния, является запрещенным принято называть метастабильными⁹. Все термы конфигурации $1s2p$ являются нечетными. Поэтому правило Лапорта разрешает переходы в термы конфигураций $1s^2$ и $1s2s$. Однако, из триплетного терма $1s2p(^3P)$ возможен только переход в триплетный терм $1s2s(^3S)$, в то время как из синглетного терма рассматриваемой конфигурации возможны переходы в синглетные термы обеих ниже лежащих конфигураций $1s^2$ и $1s2s$:

$$1s2p(^1P) \rightarrow \begin{cases} 1s2s(^1S), \\ 1s^2(^1S). \end{cases}$$

Отметим, что поскольку в одноэлектронных возбужденных состояниях атома гелия четность конфигурации и суммарный орбитальный момент определяются орбитальным квантовым числом возбужденного электрона, для атома *He* оказывается возможным также использовать правила отбора, сформулированные нами для переходов в одноэлектронных атомах.

⁹ Метастабильные состояния представляют большой интерес в различных областях физики, химии и биологии, поскольку они могут являться резервуаром, в котором можно запастись энергией. Например, возбуждение метастабильных состояний в газовом разряде широко используется в процессе накачки газовых лазеров.

Рассмотрим еще один пример использования правила Лапорта для определения разрешенных атомных переходов. Пусть у нас имеется атом углерода. Терм с минимальной энергией 3P принадлежит конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$. Эта конфигурация характеризуется положительной четностью. Рассмотрим еще несколько конфигураций атома углерода, а именно

$$1s^2 2s^2 2p3s$$

$$1s^2 2s^2 2p3p$$

$$1s^2 2s^2 2p3d$$

Первая и третья из этих конфигураций являются нечетными, поэтому правило Лапорта разрешает переходы в термы этих конфигураций. Разрешен, или запрещен конкретный

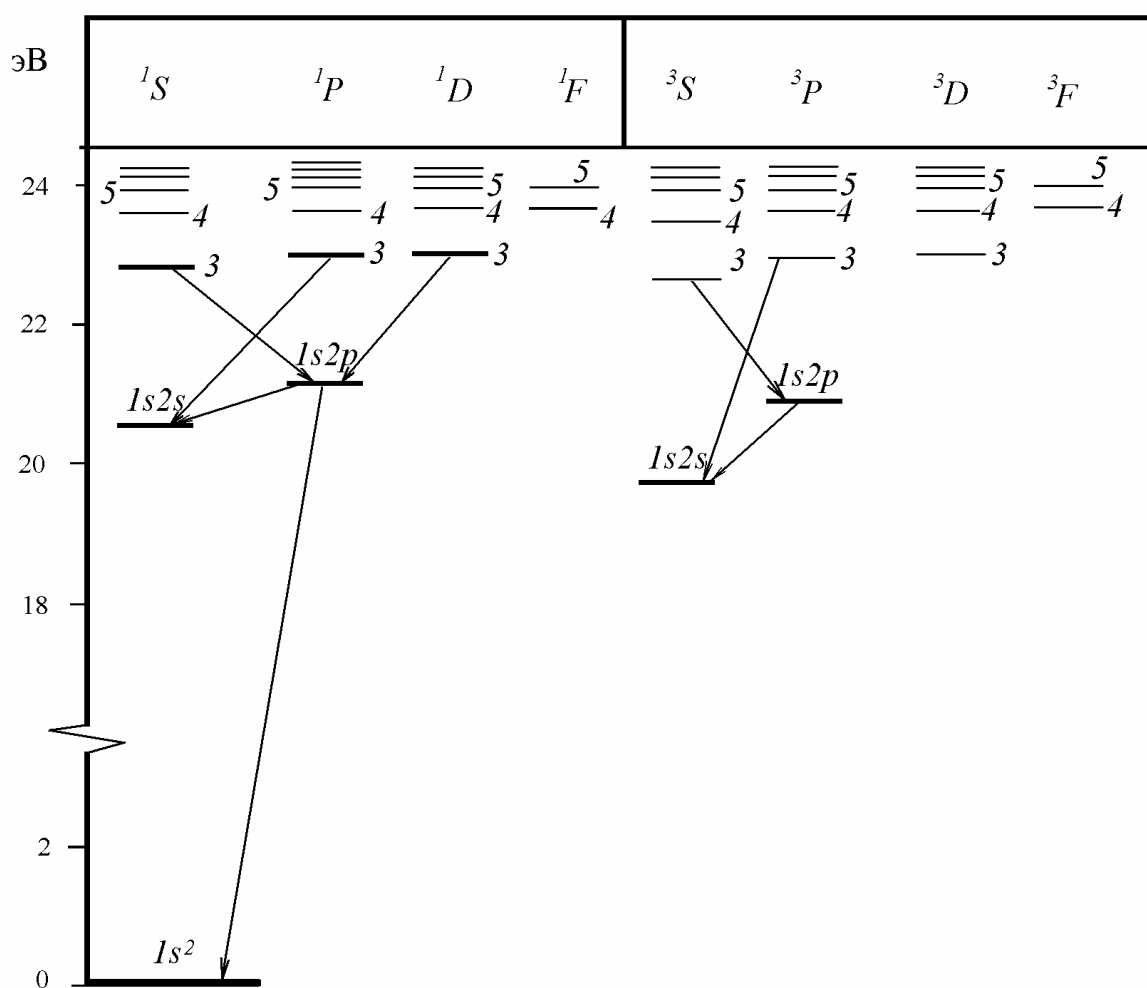


Рис.12.4. Разрешенные переходы в спектре гелия.

переход, надо определять, используя правила отбора для квантовых чисел L , S и J . В тоже время четность конфигурации $2p3p$ также является положительной. Поэтому переходы во все термы этой конфигурации являются запрещенными.

В заключение раздела отметим еще раз, что сформулированные правила отбора являются приближенными. Они получены для электрического дипольного приближения в первом порядке теории возмущений по дипольному взаимодействию. Кроме того, в многоэлектронных атомах запрещенные переходы могут происходить вследствие того, что приближение LS - связи, в рамках которого эти правила отбора сформулированы,

является недостаточно точным. Фактически, в этом случае квантовые числа L и S введены лишь приближенно, поскольку стационарное состояние атома не может быть охарактеризовано точно определенными значениями L и S . Именно такая ситуация характерна для тяжелых атомов, например, для атома ртути, у которого линия с нарушением интеркомбинационного запрета является почти такой же интенсивной, как и переходы без изменения спина.

Задачи.

- 12.1. Электрон находится в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме в основном состоянии. Определить вероятность перехода за импульс в первое возбужденное состояние под действием лазерного импульса гауссовой формы $E = E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right) \cos(\omega_0 t)$. Считать, что $\omega_0 \tau \gg 1$, $\omega_0 \approx \omega_{21}$. Как и почему вероятность возбуждения зависит от длительности лазерного импульса?
- 12.2. Сформулировать правила отбора для заряженной частицы, находящейся в одномерной прямоугольной бесконечно глубокой потенциальной яме.
- 12.3. Определить длины волн головных линий серии Лаймана и серии Бальмера в спектре атома водорода.
- 12.4. Спектральные линии каких серий могут возникнуть при возбуждении атомов натрия и калия в состояние $5s$?
- 12.5. Сколько компонент имеют линии диффузной серии в атомах щелочных металлов?
- 12.6. Какие излучательные переходы возможны при возбуждении атома гелия в состояния, принадлежащие конфигурации $1s3d$?
- 12.7. Определить все возможные термы атома углерода для электронных конфигураций $1s^2 2s^2 2p^1 4\ell$ (ℓ - любое возможное орбитальное квантовое число). Указать все возможные электромагнитные переходы между термами заданных конфигураций и основным термом конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$.