

Атомная физика

Лекция 14

проф. Попов Александр Михайлович

Квантовая система в поле электромагнитной волны

Квантовая система – атом, молекула, ядро, электронная подсистема твердого тела, квантовые точки, нити

Считаем, что знаем «атомный» гамильтониан и умеем решать задачу на его собственные значения и функции

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}, t))\psi(\vec{r}, t) \quad \psi(\vec{r}, t = 0) = \psi_i(\vec{r}) \text{ – одно из стационарных состояний}$$

Как записать оператор взаимодействия с электромагнитным полем?

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$$

$$k = \omega/c$$

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

$$\frac{F_M}{F_{El}} \approx \frac{\nu}{c} \cong \alpha = 1/137 \ll 1$$

$$a \ll \lambda$$

Эл. дипольное приближение

$$W = -e\vec{E}(t)\vec{r} = -\vec{d}\vec{E}(t) \quad \longrightarrow \quad \hat{W}(t) = -\hat{\vec{d}}\vec{E}(t)$$

Квантовая система в поле электромагнитной волны

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}, t))\psi(\vec{r}, t), \quad W(\vec{r}, t) = -\vec{d}\vec{E}(t) \quad \psi(\vec{r}, t = 0) = \psi_i(\vec{r})$$

«Слабые» поля:

$$dE \sim ea_0 E \ll e^2/a_0 \Rightarrow E \ll E_{at} = e/a_0^2 \approx 5.1 \cdot 10^9 \text{ B/cm} \Rightarrow I \ll I_{at} = cE_{at}^2/8\pi \approx 3.5 \cdot 10^{16} \text{ Bm/cm}^2$$

Решение

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

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

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

Умножим последовательно на

$$\psi_f^*(\vec{r}) \exp\left((i/\hbar) E_f t\right)$$

Нестационарная теория возмущений

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

Под действием поля в системе возникают переходы

Обозначения $\langle \psi_f | \hat{W} | \psi_n \rangle = \langle f | \hat{W} | n \rangle = W_{fn} = \int \psi_f^* \hat{W} \psi_n d\tau$

$$\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar \quad \text{- частота перехода}$$

Разложение по малому параметру E/E_{at}

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

Первый порядок

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

Нестационарная теория возмущений II

Решение

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

амплитуда вероятности перехода из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$ за время t .

Второй порядок теории возмущений

$$i\hbar \frac{dC_f^{(2)}}{dt} = \sum_n C_n^{(1)} \langle \psi_f | \hat{W} | \psi_n \rangle \exp(i\omega_{fn}t)$$

к-тый порядок теории возмущений

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

Первый порядок нестационарной ТВ

Мгновенное включение поля $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{\vec{d}_{fi}}{\hbar} \int_0^t \vec{E}(t) \exp(i\omega_{fi}t) dt = i \frac{\vec{d}_{fi} \vec{E}_0}{\hbar} \int_0^t \cos(\omega t) \exp(i\omega_{fi}t) dt$$

$$\Delta\omega = \omega_{fi} - \omega$$

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{\vec{d}_{fi} \vec{E}_0}{2\hbar} \left(\frac{\exp(i(\omega_{fi} - \omega)t) - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} + \frac{\exp(i(\omega_{fi} + \omega)t) - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} \right)$$

RWA

$$C_f^{(1)}(t) = i \frac{\vec{d}_{fi} \vec{E}_0}{2\hbar} \exp\left(i \frac{\Delta\omega t}{2}\right) \frac{\sin(\Delta\omega t/2)}{\Delta\omega/2}$$

Поле линейно поляризовано

резонанс при $\omega \approx |\omega_{fi}|$
пусть $\omega_{fi} > 0$

$$P_{fi}(t) = |C_f^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\vec{d}_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\sin^2(\Delta\omega t/2)}{(\Delta\omega/2)^2}$$

Пределы применимости $P_{fi} \ll 1$ $\rightarrow |\vec{d}_{fi}| E_0 / (\hbar \Delta\omega) \ll 1 \rightarrow E \ll E_{at}$??

Точный резонанс $P_{fi}(t) = \frac{|\vec{d}_{fi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\sin \Delta\omega t/2}{\Delta\omega t/2} \right)^2 t^2 \sim t^2$

Дополнительное ограничение по времени воздействия

Нестационарная теория возмущений

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

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

Вероятность перехода
в единицу времени

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

Ситуация выглядит так, что в классическом поле
энергия может поглощаться (испускаться) порциями $\hbar\omega$

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad E_f = E_i - \hbar\omega$$

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

3

$$B_{fi} = \frac{4\pi^2 |d_{fi}|^2}{3c\hbar^2}, \quad w_{fi} = B_{fi} I_\omega \quad B_{fi} = B_{if}$$

ПРАВИЛА ОТБОРА

$$d_{fi} \neq 0$$



Разрешенные и запрещенные переходы. Правила отбора

$$\vec{d}_{fi} = e \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i d^3 r \neq 0$$

- переход разрешен в **дипольном приближении в первом порядке теории возмущений** во взаимодействии атома полем волны

Гармонический осциллятор

$$\psi_n = N_n H_n(\xi) \exp(-\xi^2/2)$$

$$z_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(z) z \psi_n(z) dz$$

$$N_n = \left(\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}} \right)^{-1}$$

$$\xi = z/a$$

$$a = \sqrt{\hbar/m\omega}$$

Рекуррентное
соотношение

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

$$m = n \pm 1 \quad E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$$

$$z_{n+1,n} = N_{n+1} N_n a \int_{-\infty}^{\infty} H_{n+1}(\xi) \left(n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \right) \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{N_{n+1}^2 N_n}{N_{n+1}} \frac{a}{2} \int H_{n+1}^2(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = \frac{aN_n}{2N_{n+1}} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} a$$

$$z_{10} = a/\sqrt{2} \quad \frac{z_{n+1,n}}{z_{10}} = \sqrt{n+1}$$

Разрешенные и запрещенные переходы. Правила отбора

Центрально-симметричное поле.

$$|n, \ell, m_\ell\rangle = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) \quad \langle n, \ell, m_\ell | x, y, z | n', \ell', m_{\ell'} \rangle$$

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos \varphi, \\ y = r \sin(\theta) \sin \varphi, \\ z = r \cos \theta, \end{cases} \quad Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi) = P_\ell^{|m_\ell|}(\cos \theta) \exp(im_\ell \varphi)$$

$$\int_0^{2\pi} \exp(-im_\ell \varphi) \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 1 \end{Bmatrix} \exp(im_{\ell'} \varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \exp(i(m_{\ell'} - m_\ell) \varphi) \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 1 \end{Bmatrix} d\varphi \rightarrow \begin{cases} \int \exp(i(m_{\ell'} - m_\ell \pm 1) d\varphi, \\ \int \exp(i(m_{\ell'} - m_\ell) d\varphi. \end{cases} \quad \Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

$$\cos \theta P_\ell^{(m)}(\cos \theta) = \frac{\ell + m}{2\ell + 1} P_{\ell-1}^{(m)}(\cos \theta) + \frac{\ell - m + 1}{2\ell + 1} P_{\ell+1}^{(m)}(\cos \theta) \quad \ell' = \ell \pm 1$$

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

Δn - любое

Правила отбора. Атом водорода

Δn - любое

$\Delta \ell = \pm 1$

$\Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Спин

$\Delta m_s = 0$

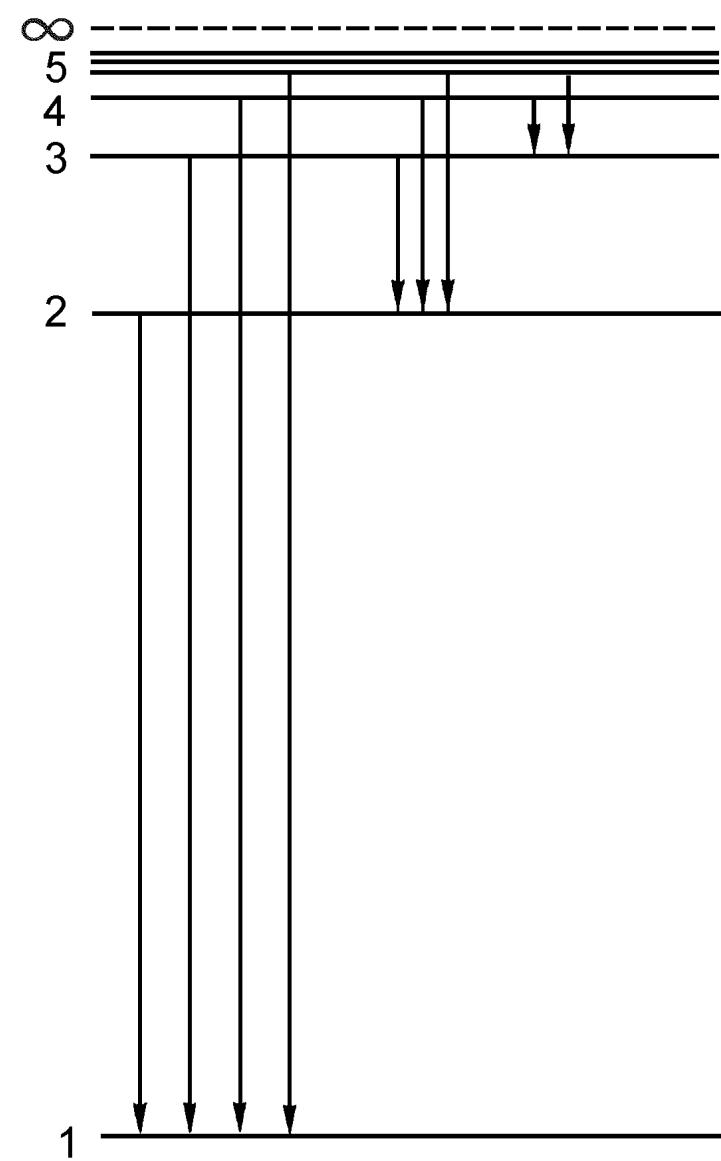
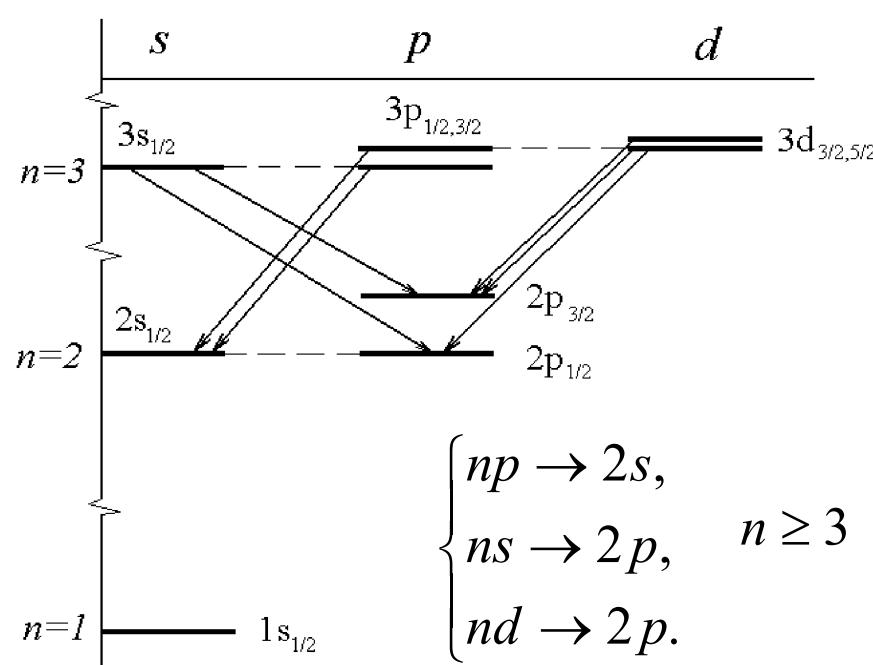
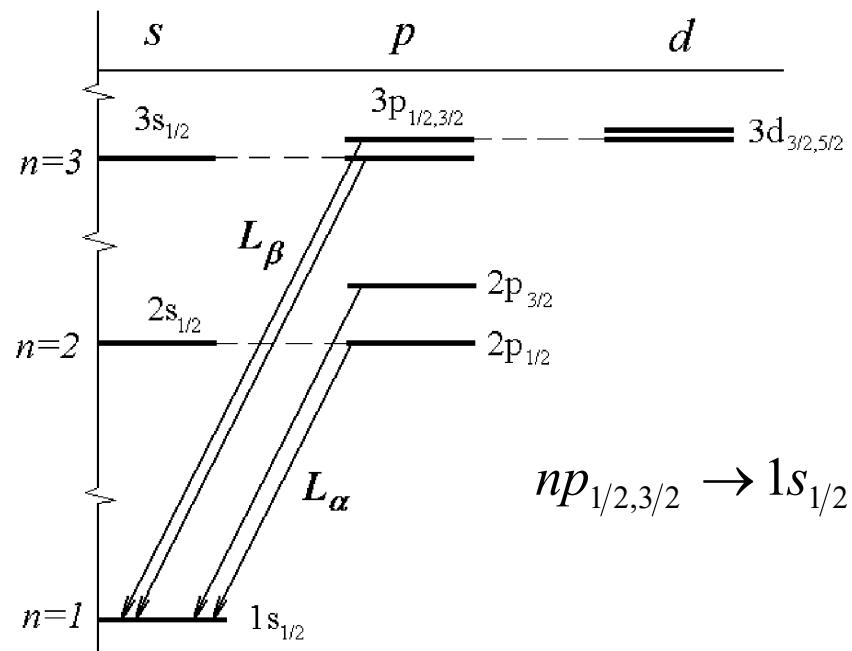
Два базиса $n, \ell, m_\ell, m_s \leftrightarrow n, \ell, j, m_j$

$$m_j = m_\ell + m_s$$

$$\Delta m_j = \Delta m_\ell + \Delta m_s = 0, \pm 1$$

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

Серии в спектре атома водорода



Спектры щелочных металлов

На примере натрия ($z=11$) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3^2S_{1/2}$

Главная (основная) $n^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ $n \geq 3$ principal

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

Диффузная $n^2D \rightarrow 3^2P$ $n \geq 3$ diffuse

Фундаментальная $n^2F \rightarrow 3^2D$ $n \geq 4$ fundamental

Тонкая структура

Дублеты главной и резкой серий,

Триплеты диффузной и фундаментальной серий

