

Атомная физика

Лекция 16

проф. Попов Александр Михайлович

Электромагнитные переходы в молекулах

Дипольный момент ядерной подсистемы $\vec{D}^{(N)} = e\vec{R}_1 + e\vec{R}_2$

В системе центра масс $\vec{\mathfrak{R}} = (M_1\vec{R}_1 + M_2\vec{R}_2)/(M_1 + M_2)$

$$\vec{D}^{(N)} = 2e\vec{\mathfrak{R}} + e\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}\vec{R}$$

В гомоядерной молекуле ($M_1 = M_2$) нет прямого воздействия на ядерную подсистему.

Матричный элемент дипольного оператора

$$\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\phi_i^{(N)}(\vec{R}) \quad \Psi_f(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\phi_f^{(N)}(\vec{R})$$

$$\vec{d}_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} + \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} | \Psi_i \rangle + \langle \Psi_f | \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle$$

Переход между состояниями одного электронного терма $\langle \psi_i^{(e)} | \vec{d}^{(e)} | \psi_i^{(e)} \rangle \equiv 0$

В гомоядерных молекулах колебательно-вращательные переходы в пределах одного электронного терма запрещены.

Правила отбора по колебательному и вращательному квантовому числам $\Delta v \approx \pm 1, \Delta J = \pm 1$.

Электронно-колебательно-вращательный переход

Переход между разными электронными состояниями (между разными термами) молекулы

$$\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_i^{(N)}(\vec{R}) \quad \Psi_f(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_f^{(N)}(\vec{R})$$

$$\vec{d}_{fi} = \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} + \vec{D}^{(N)} | \Psi_i \rangle \xrightarrow{\text{элект. часть}} \langle \Psi_f | \vec{d}^{(e)} | \Psi_i \rangle = \int \left(\varphi_f^{(N)}(\vec{R}) \right)^* \vec{d}_{fi}^{(e)}(\vec{R}) \varphi_i^{(N)}(\vec{R}) d\vec{R}$$

$$\vec{d}_{fi}^{(e)}(\vec{R}) = \int \left(\psi_f^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \right)^* \vec{d}^{(e)} \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} \quad \text{Обычно} \quad \vec{d}_{fi}^{(e)}(\vec{R}) = d_0 \cong \text{const}$$

$$\text{Тогда } \vec{d}_{fi} \sim F_{fi} = \left\langle \varphi_f^{(N)}(R) \left| \varphi_i^{(N)}(R) \right. \right\rangle -$$

фактор Франка – Кондона (интеграл перекрытия ядерных функций на верхнем и нижнем терме)

≈ 0

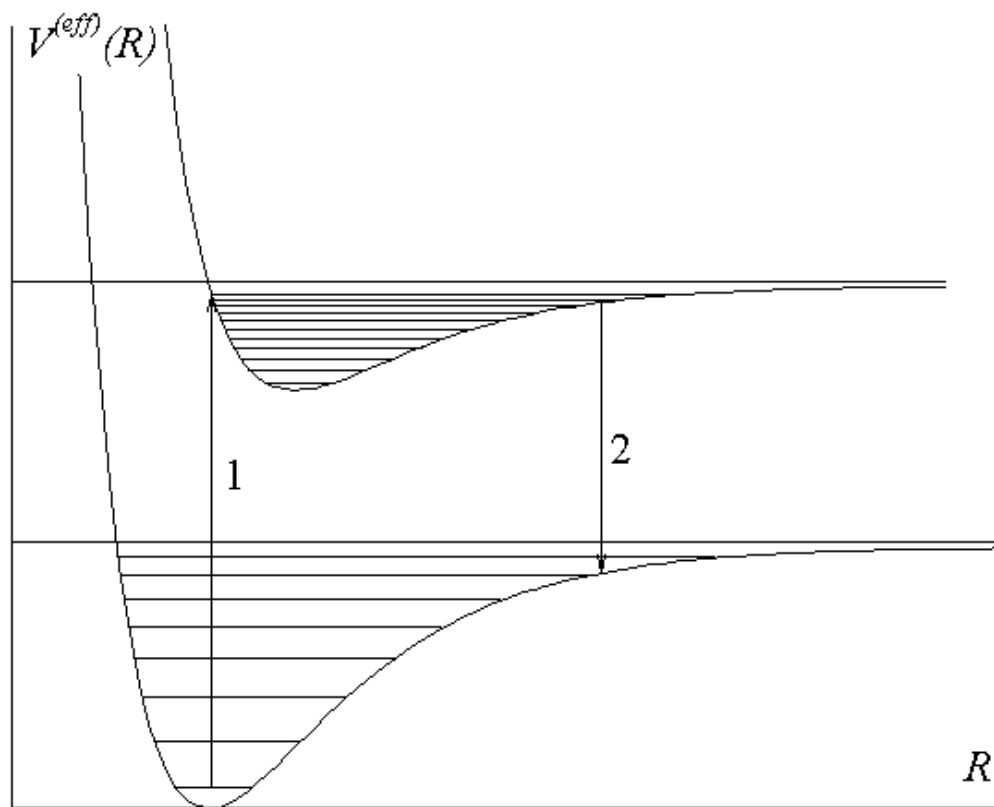
Переходы в пределах одного электронного терма

$$\vec{d}_{ii}^{(e)}(R) = \left\langle \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \left| \vec{d}^{(e)} \right| \psi_i^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \quad \vec{d}_{fi} = \left\langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) \left| \vec{d}_{ii}^{(e)}(R) \right| \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \right\rangle + \left\langle \phi_f^{(N)}(\vec{R}) \left| \vec{D}^{(N)} \right| \phi_i^{(N)}(\vec{R}) \right\rangle$$

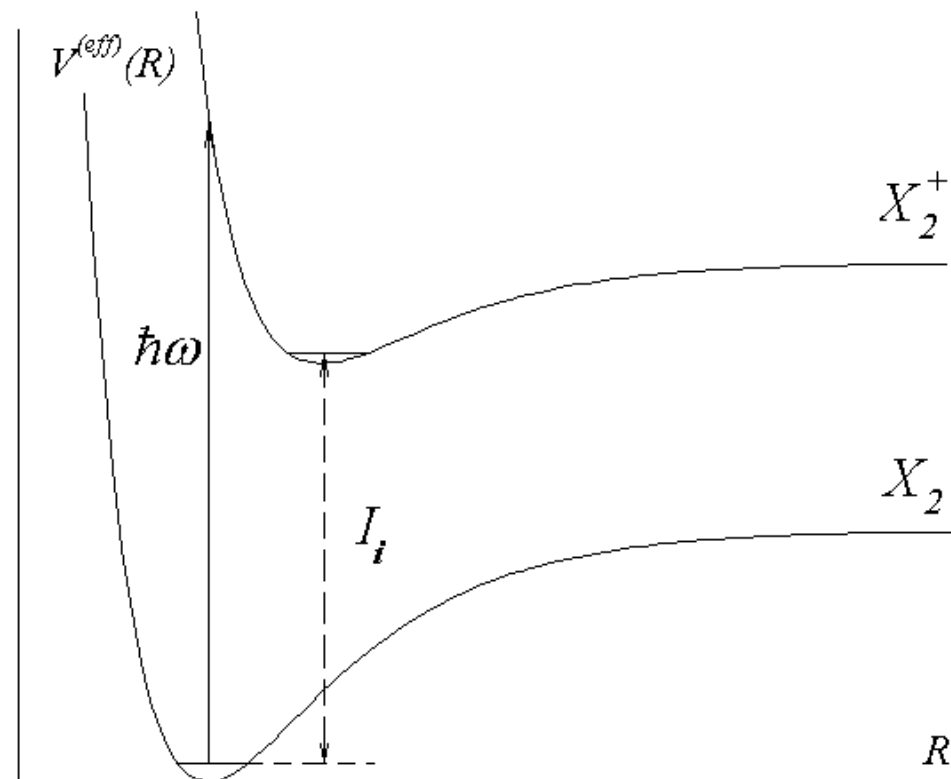
Правила отбора $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$

Δv – любое, $\Delta J = 0, \pm 1$.

Переходы между электронными термами молекулы



Переходы при возбуждении и
девозбуждении молекулы



Фотоионизация молекулы

Квантовая система в поле электромагнитной волны.

Многофотонные процессы

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

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

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

Решение

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

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

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



Под действием поля в системе
возникают переходы

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

Нестационарная теория возмущений

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

Разложение по малому параметру E/Eat

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

Первый порядок

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

Второй порядок

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

k-тый порядок теории возмущений

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

Двухфотонные (двухквантовые) переходы

Свойства двухквантовых переходов

1) Зависимость от интенсивности $w_{fi}^{(2)} \sim E_0^4 \sim I^2$

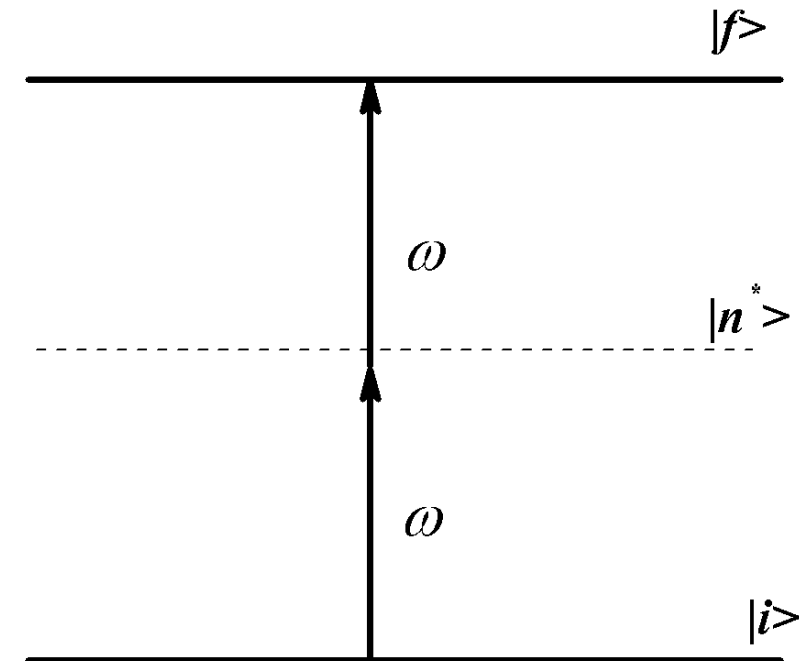
2) Правила отбора $|i\rangle \rightarrow |n\rangle \rightarrow |f\rangle$ $\ell_f = \ell_n \pm 1 = \begin{cases} \ell_i, \\ \ell_i \pm 2. \end{cases}$ $\Delta\ell = 0, \pm 2$

3) Сравнение с вероятностью
однофотонных переходов $\frac{w_{fi}^{(2)}}{w_{fi}} \sim \left(\frac{d_{fi} E}{\hbar \omega_{fi}} \right)^2 \sim \left(\frac{ea_0 E}{e^2/a_0} \right)^2 \sim (E/E_{at})^2$

4) Роль резонансов

$$w_{fi}^{(2)} = \left| \frac{d_{fn^*} d_{ni} E_0^2}{4\hbar^2} \times \frac{1}{(\omega_{n^*i} - \omega)} \right|^2 \times 2\pi\delta(\omega_{fi} - 2\omega)$$

Проблема полюсов в знаменателе



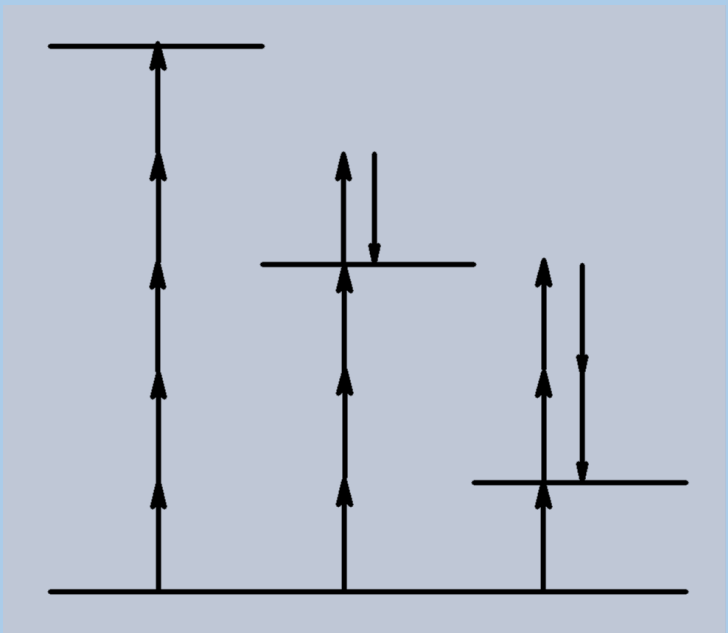
Высшие порядки теории возмущений

Многофотонные процессы

$$w^{(k)} \sim I^k$$

$$E_f = E_i \pm k\hbar\omega$$

5ый порядок ТВ



В общем случае в k -том порядке ТВ возможно поглощение m и испускание $m-k$ фотонов

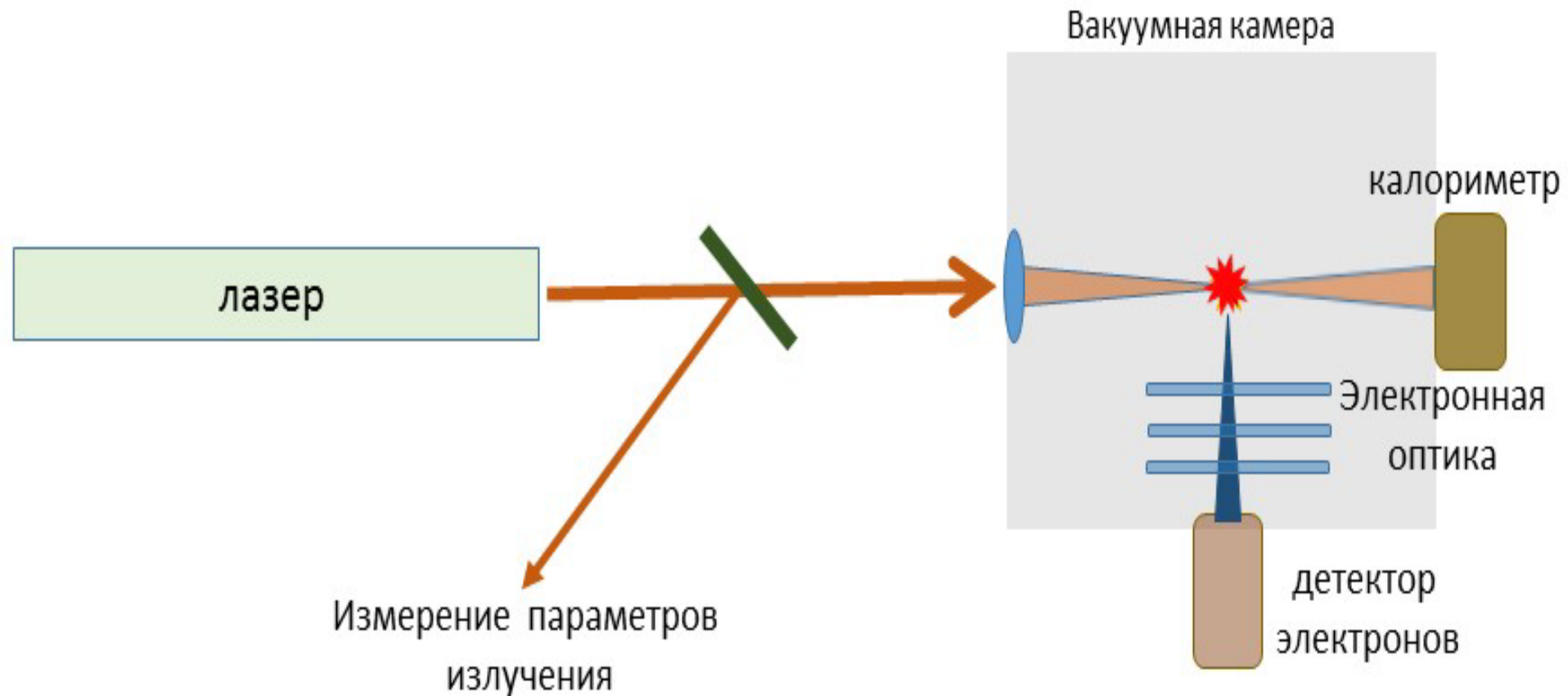
Правила отбора для k фотонных переходов??

Опыты Н.Б. Делоне (1964)

Многоквантовый фотоэффект

Семифотонная ионизация атомов ксенона (12.13 эВ)
импульсом рубинового лазера (1.78 эВ)

$$E_k = N\hbar\omega - I_i$$



вероятность $\sim I^N$

Надпороговая ионизация атомов

Р. Agostini, 1979

ATI (above threshold ionization) - поглощение избыточного числа квантов сверх минимально необходимого для перехода в континуум

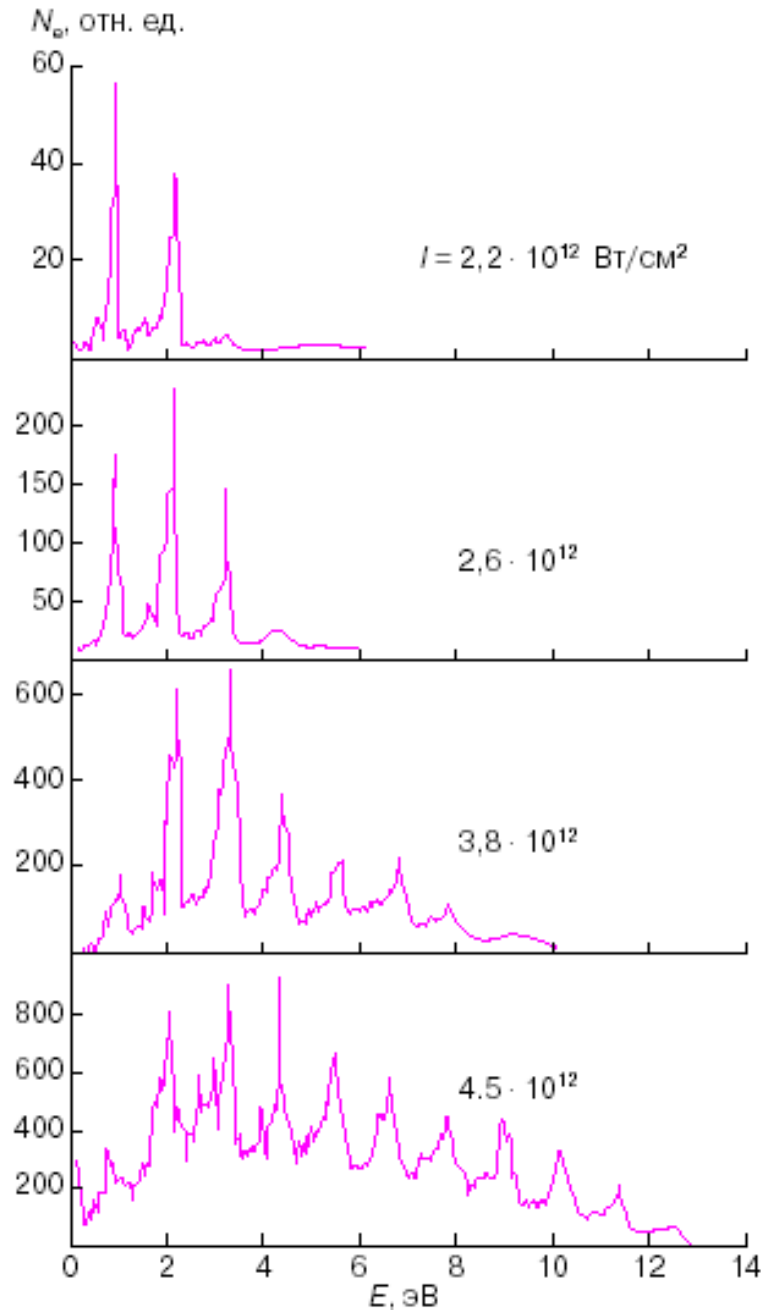
Ионизация атомов ксенона излучением *Nd* лазера ($\lambda=1064$ нм $\hbar\omega = 1.17$ эВ) с интенсивностью $10^{12} - 10^{13}$ Вт/см². 11-квантовый фотоэффект.

В континууме заселяются состояния с энергий

$$E_n \approx (N_{\min} + n)\hbar\omega - I_i$$

Заккрытие каналов ионизации

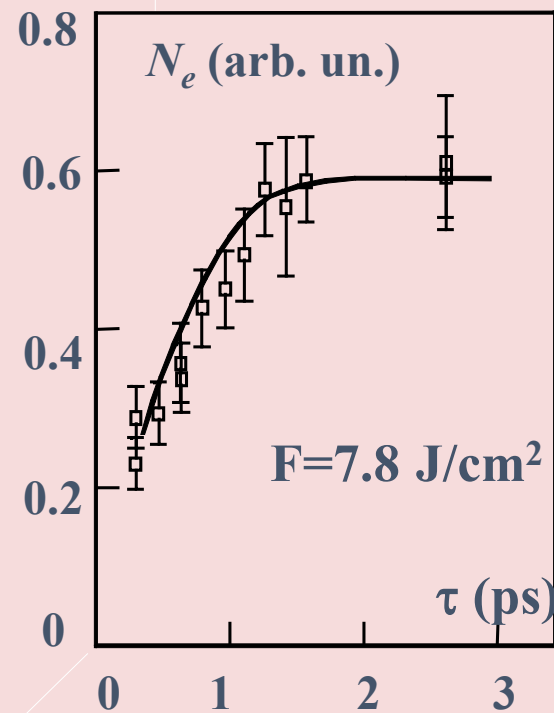
Теория Л.В. Келдыша фотоионизации (1964)



Спектр фотоэлектронов

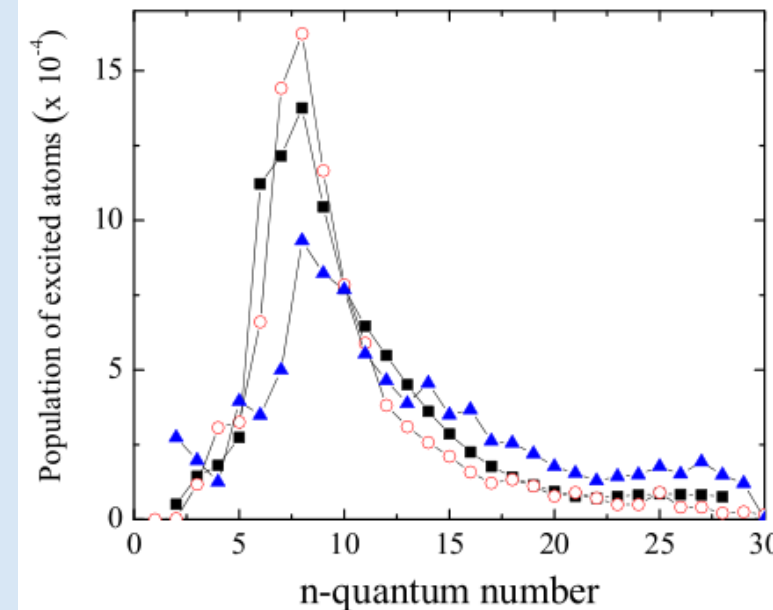
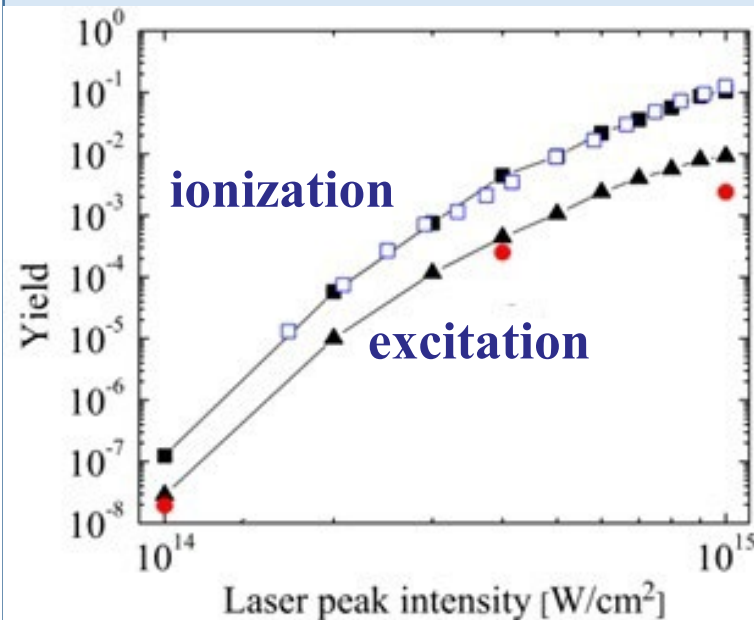
Эффект стабилизации атомов

**Ionization suppression of Rydberg atoms
by short laser pulses** Hoogenraad et al.,
Phys. Rev. A, 50, 4133 (1994)



Вероятность ионизации за импульс
Атомы Ba, $n=27$ ($6s27d \ ^1D_2$)

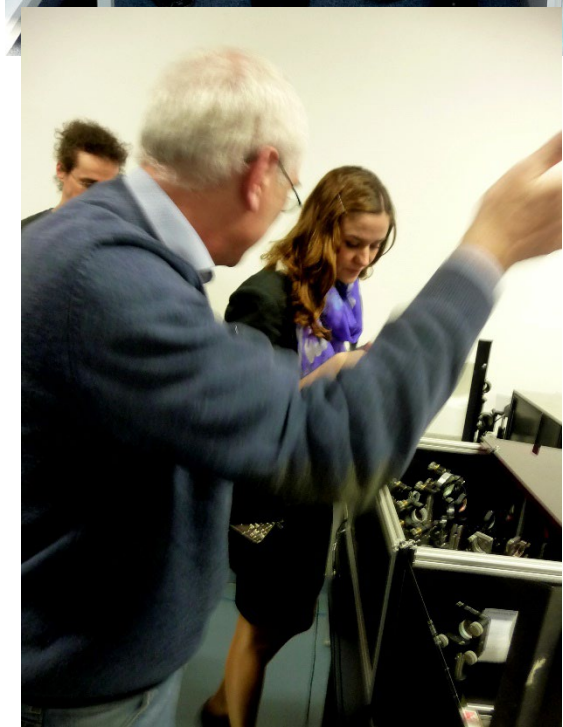
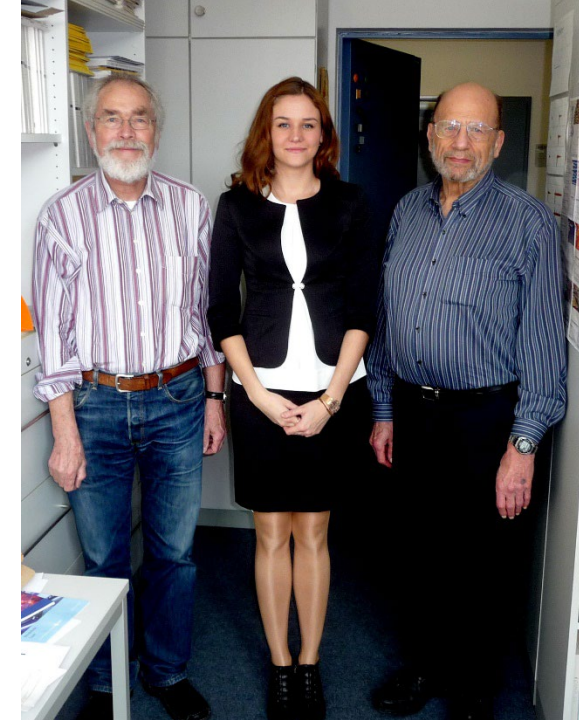
Strong-Field Tunneling without Ionization,
..., U. Eichmann and W. Sandner, Phys.Rev.Lett 101, 233001 (2008)



He ($1s^2, \ ^1S_0$) Ti:Sa лазер, $\tau = 30 \text{ fs}$, $\mathcal{E} = 2 \text{ mJ}$:

10% ионизуемых атомов остаются в возбужденном состоянии атома
He в широком диапазоне интенсивностей с максимумом
распределения при значениях главного квантового числа $n = 6-10$.

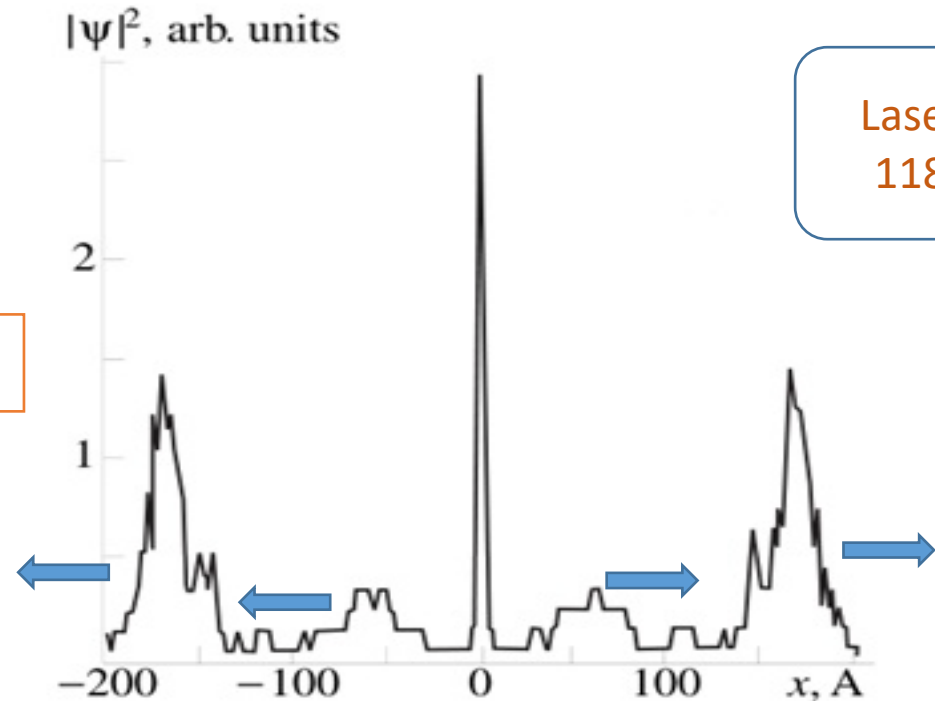
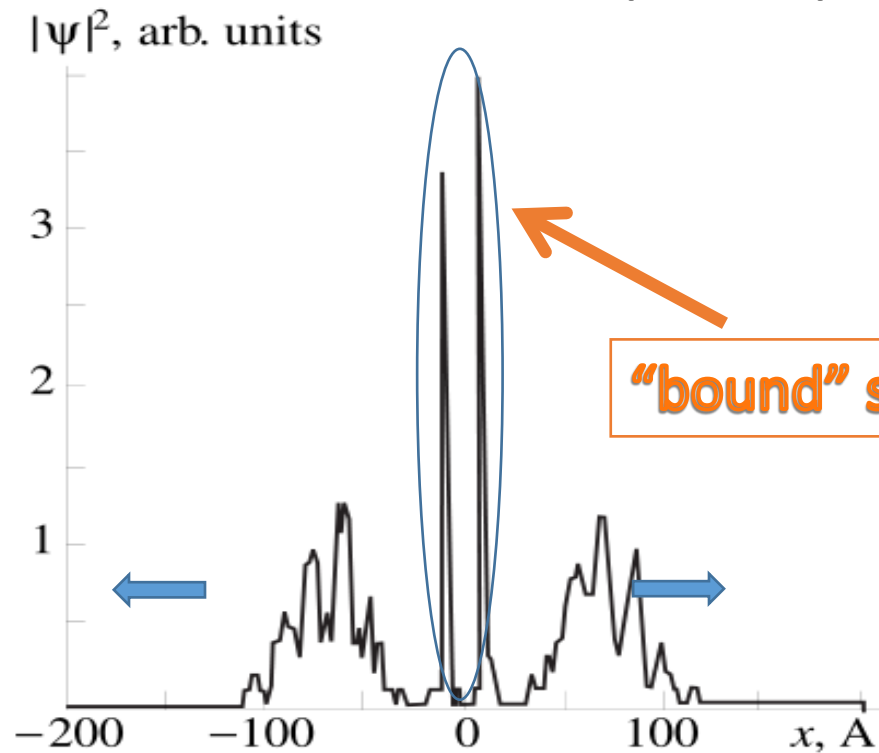
Визит лабораторию U. Eichmann (MBI, Berlin)



Эффект стабилизации атомов

Теория

1. М.В. Федоров (1988) Интерференционная стабилизация
2. М.Pont, М.Gavrila (1990) Механизм Крамерса - Хеннебергера



Связанное состояние локализовано вблизи ядра. Уходящий поток вероятности мал