

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 $\Delta\nu \approx \pm 1, \Delta J = \pm 1$.

Электронно-колебательно-вращательный переход

Переход между разными электронными состояниями (между разными термами)

молекулы

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

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

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

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

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

≈ 0

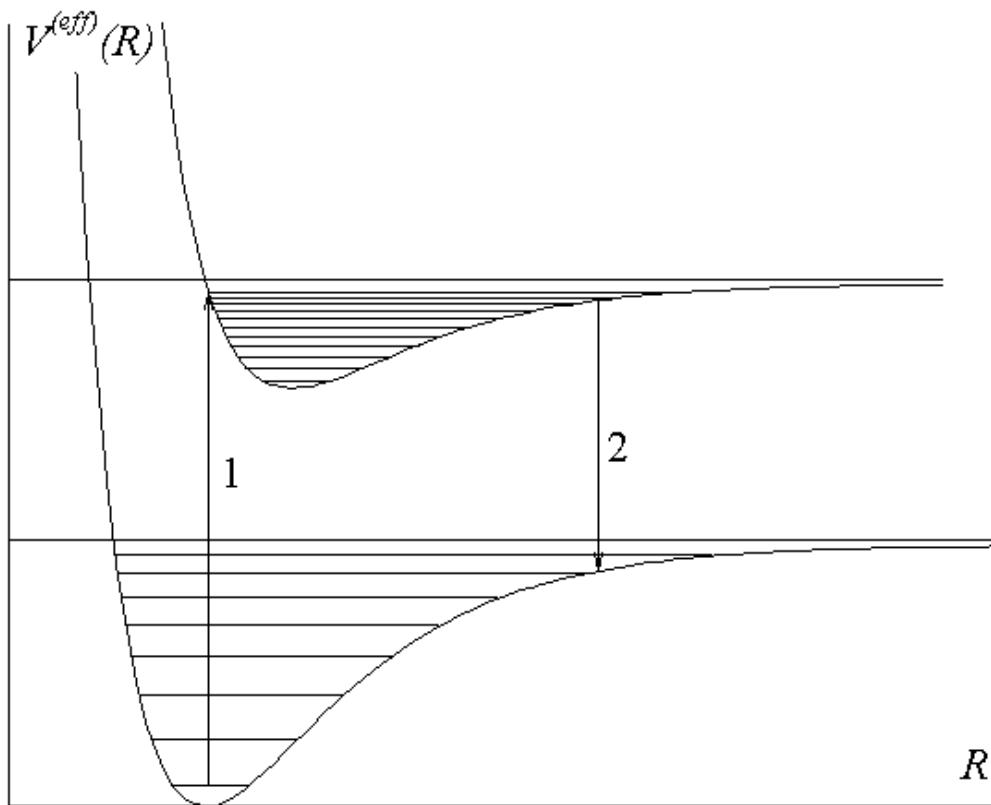
Переходы в пределах одного электронного терма

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

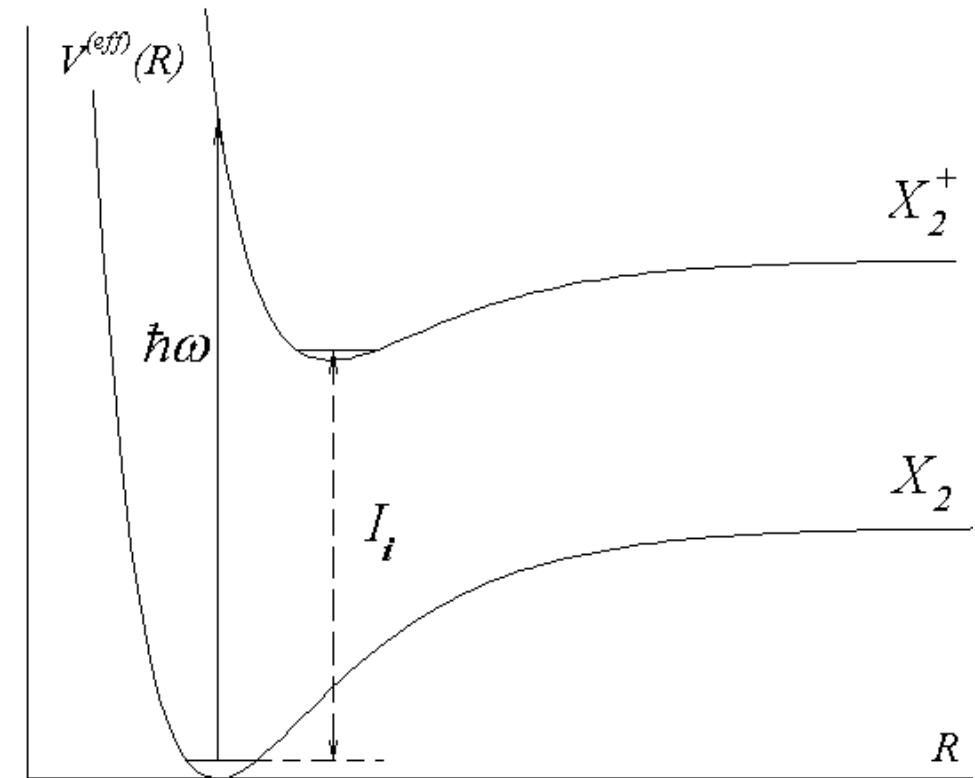
Правила отбора $\Delta S = 0$ $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$

$\Delta \nu$ – 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

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

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

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/E_{at}

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

Первый порядок

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

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 (двуихквантовые) переходы

Свойства двухквантовых переходов

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

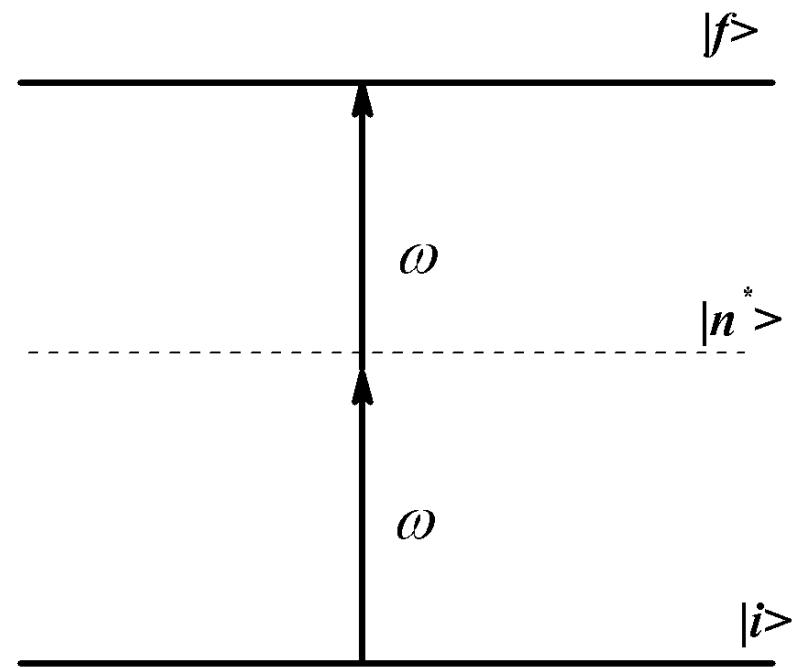
2) Правила отбора $|i\rangle \rightarrow |n\rangle \rightarrow |f\rangle$ $\ell_f = \ell_n \pm 1 = \begin{cases} \ell_i, \\ \ell_i \pm 2. \end{cases}$ $\Delta\ell = 0, \pm 2$

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

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

Проблема полюсов в знаменателе

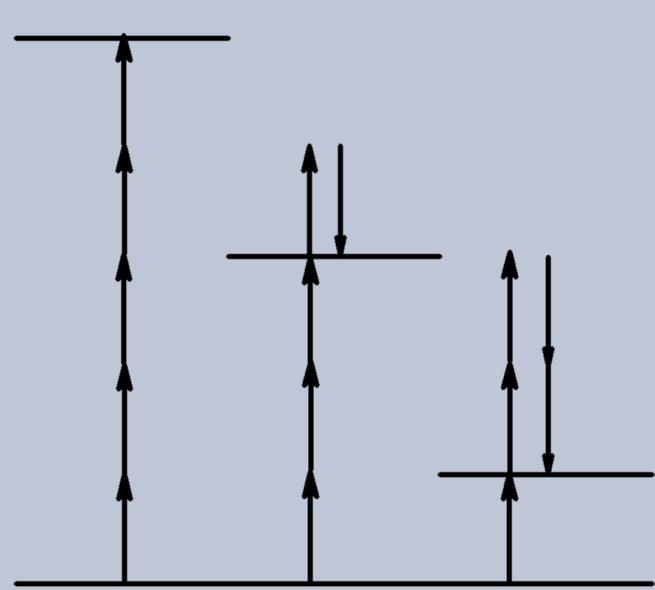


Высшие порядки теории возмущений

Многофотонные процессы

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

5ый порядок ТВ



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

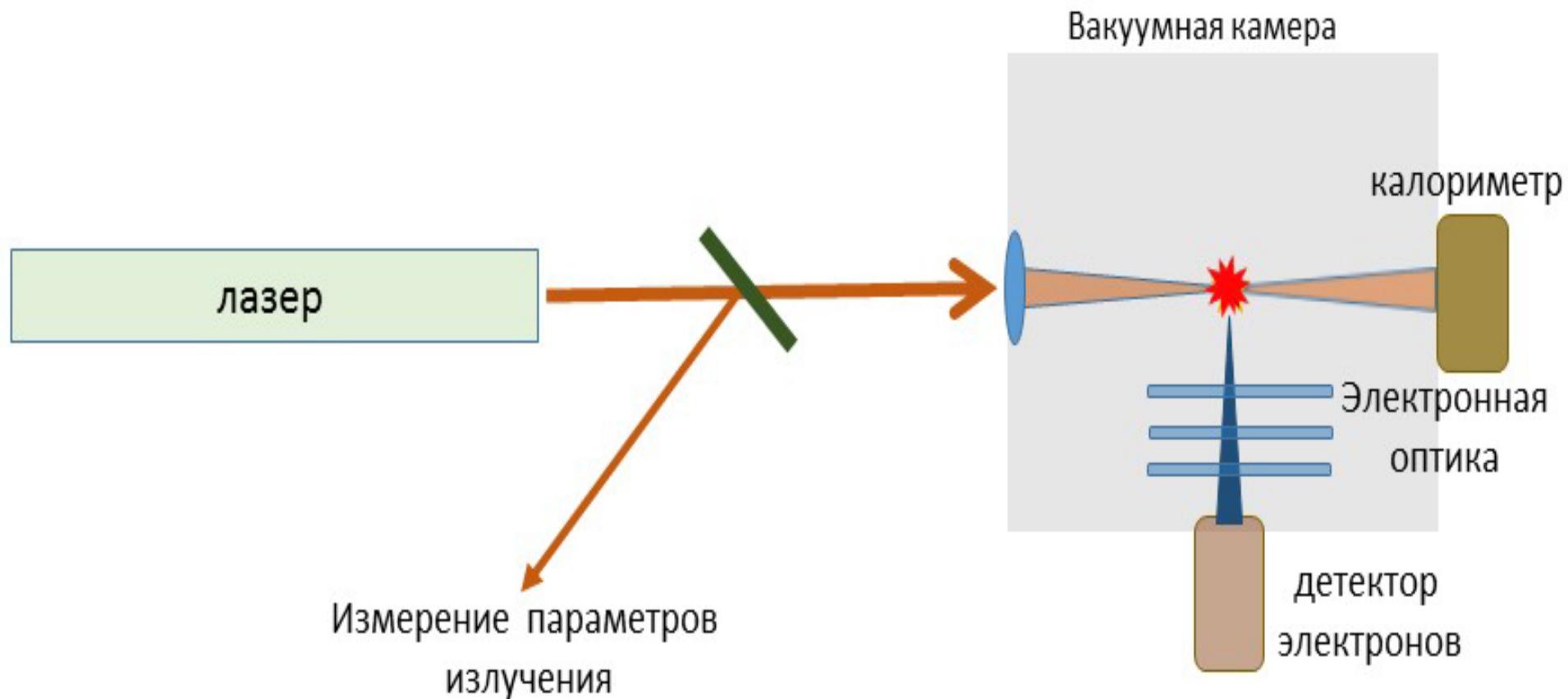
В общем случае в k -том порядке ТВ возможно поглощение m и испускание $m-k$ фотонов

Правила отбора для k фотонных переходов??

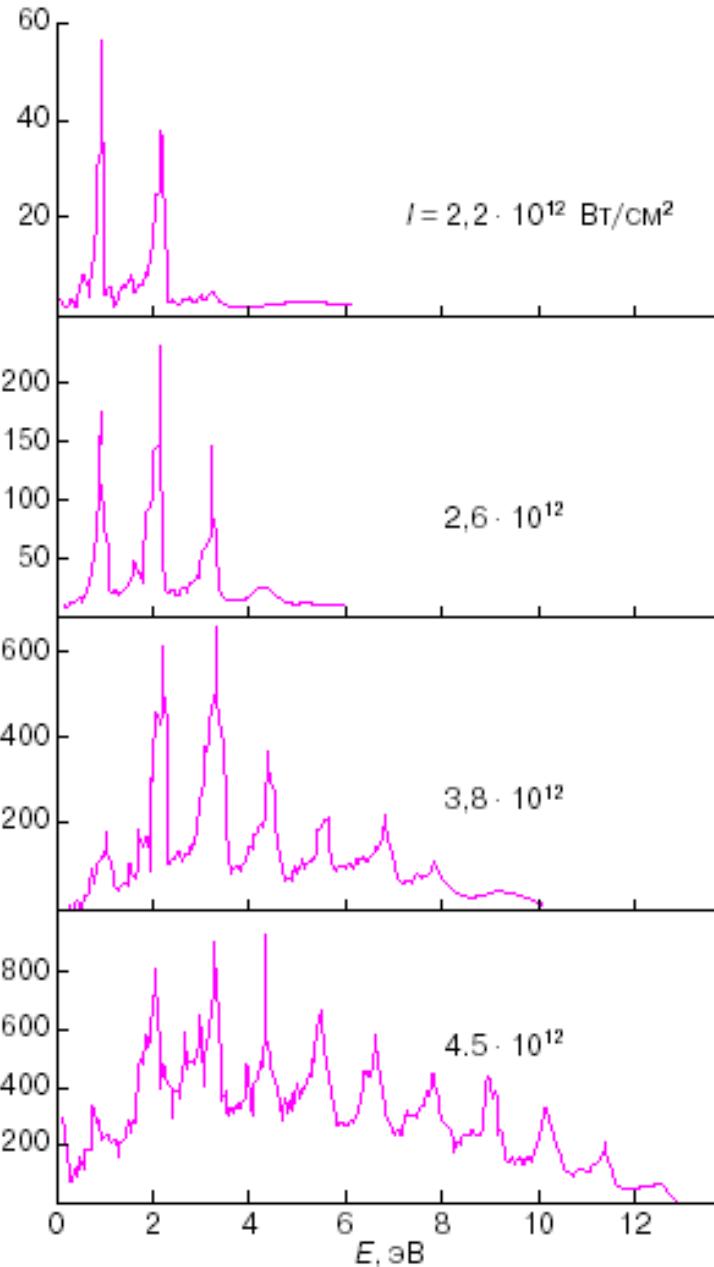
Опыты Н.Б. Делоне (1964) Многоквантовый фотоэффект

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

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



вероятность $\sim I^N$



Спектр фотоэлектронов

Надпороговая ионизация атомов

P. 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 энергией

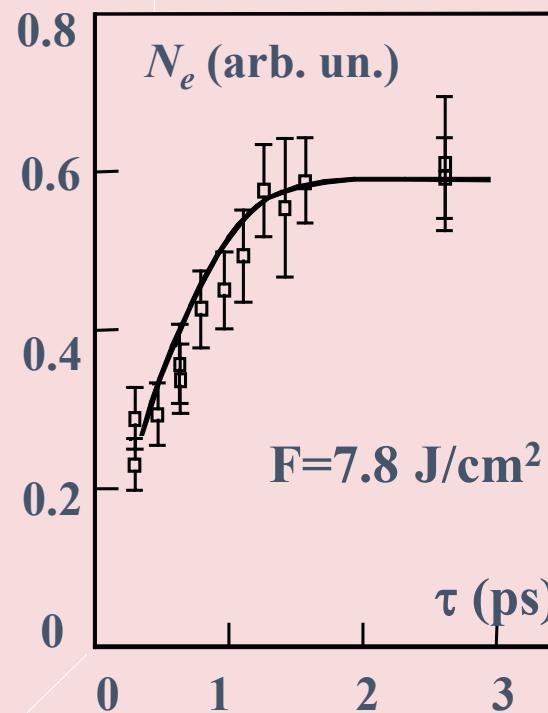
$$E_n \approx (N_{\min} + n)\hbar\omega - I_i$$

Закрытие каналов ионизации

Теория Л.В. Келдыша фотоионизации (1964)

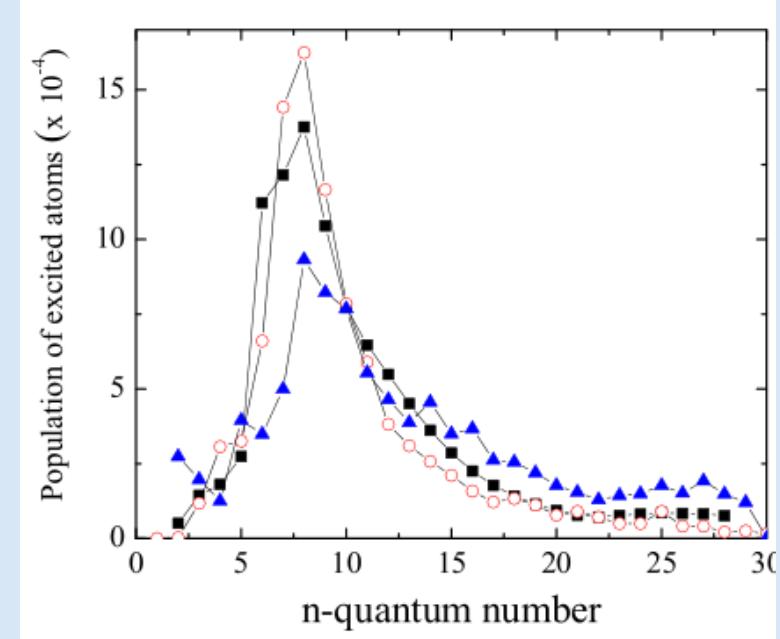
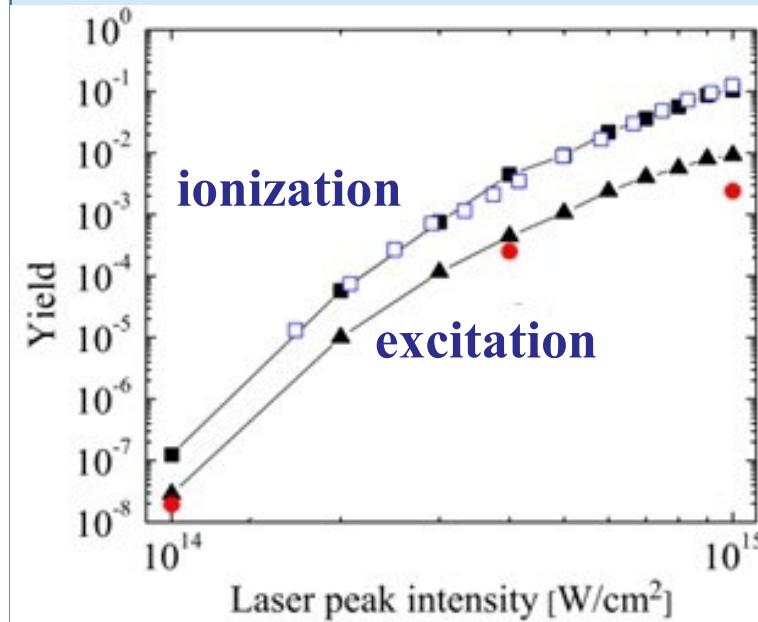
Эффект стабилизации атомов

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



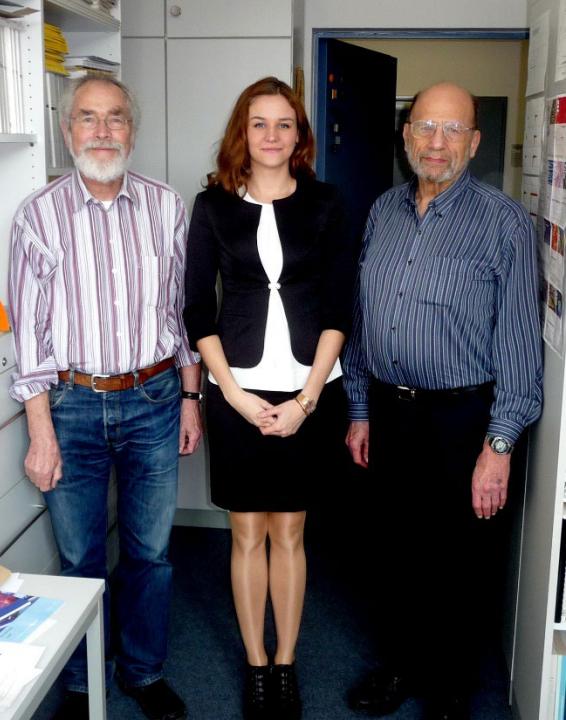
Вероятность ионизации за импульс
Атомы Ba, $n=27$ ($6s27d \ ^1D_2$)

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
Не в широком диапазоне интенсивностей с максимумом
распределения при значениях главного квантового числа $n = 6-10$.

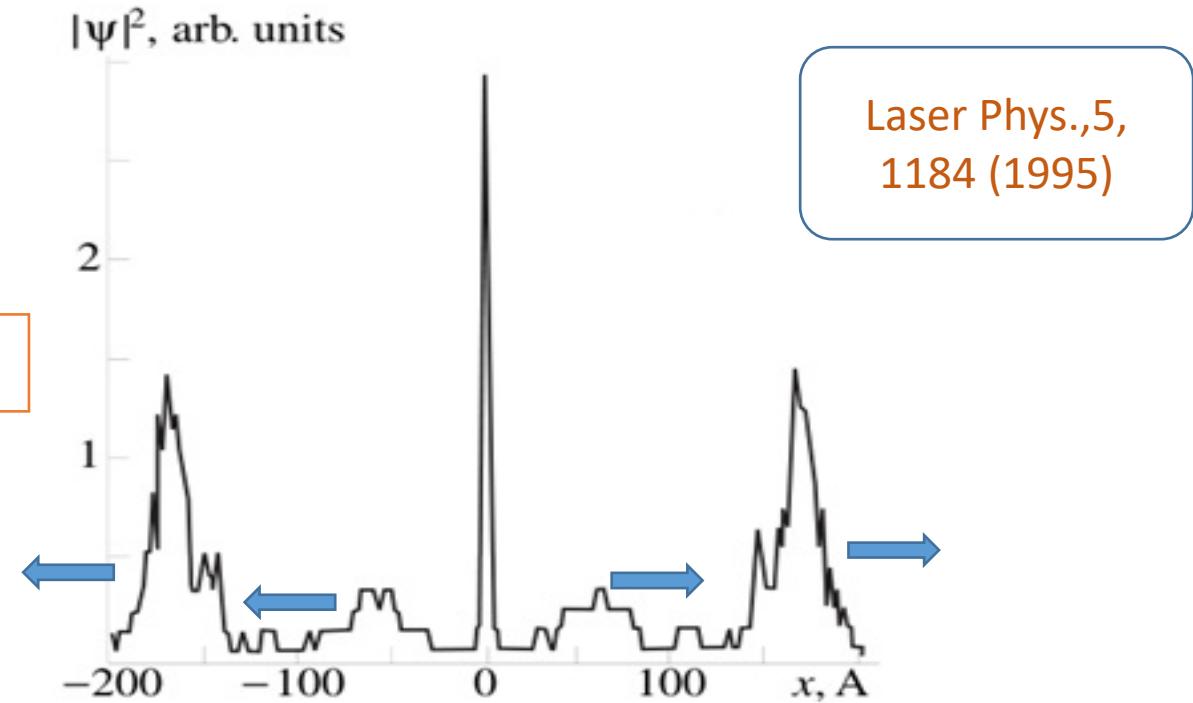
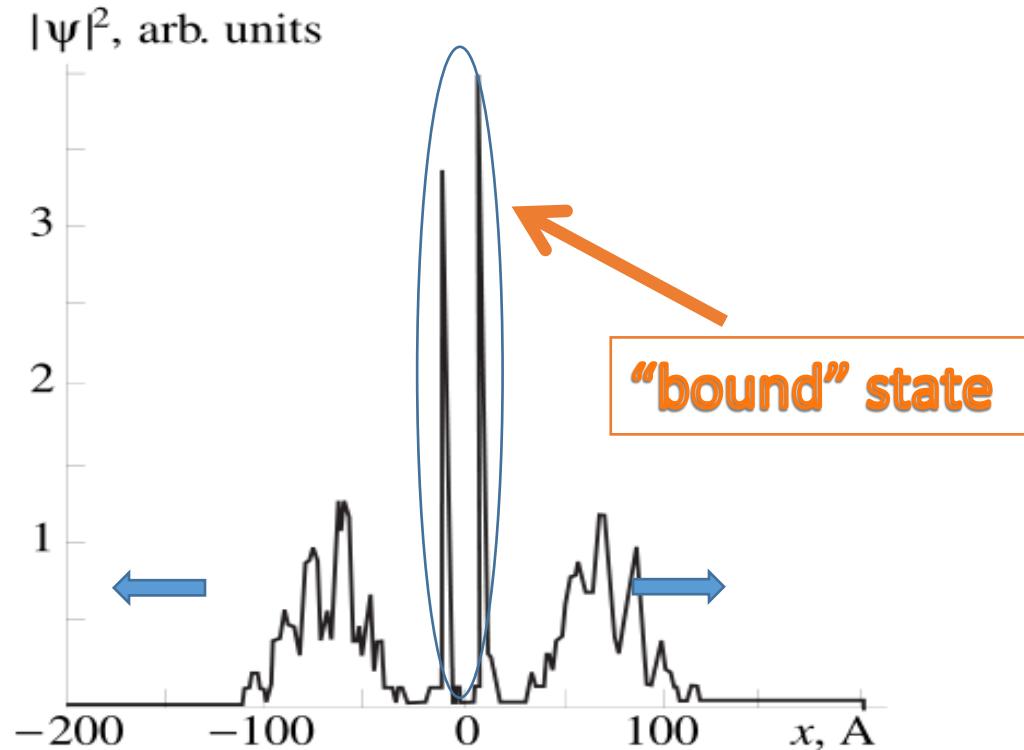
Визит лаборатории U. Eichmann (MBI, Berlin)



Эффект стабилизации атомов

Теория

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



Связанное состояние локализовано вблизи ядра. Уходящий поток вероятности мал