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

$$\widehat{H_0}\psi_n = E_n\psi_n$$

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

$\psi(\vec{r}, t = 0) = \psi_i(\vec{r})$ – одно из стационарных состояний

Как записать оператор взаимодействия с электромагнитным полем?

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

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

$$k = \omega/c$$

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

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

$$a \ll \lambda$$

Эл. дипольное приближение

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

Квантовая система в поле электромагнитной волны

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

«Слабые» поля:

$$dE \sim ea_0E << e^2/a_0 \Rightarrow E << E_{at} = e/a_0^2 \approx 5.1\cdot10^9\,\text{В}/\text{см} \Rightarrow I << I_{at} = cE_{at}^2/8\pi \approx 3.5\cdot10^{16}\,\text{Вт}/\text{см}^2$$

Решение

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

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

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

Умножим последовательно на $\psi_f^*(\vec{r})\exp\left((i/\hbar)E_ft\right)$

Нестационарная теория возмущений

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

Разложение по малому параметру *E/Eat*

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

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

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 в состояния дискретного спектра и континуума

Второй порядок теории возмущений

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

k-тый порядок теории возмущений

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

Первый порядок нестационарной ТВ

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

Поле линейно поляризовано

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

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

RWA

резонанс при $\omega \approx |\omega_{fi}|$

пусть $\omega_{fi} > 0$

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

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

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

Пределы применимости $P_{fi} << 1$ $\Rightarrow$ $|d_{fi}|E_0/(\hbar\Delta\omega) << 1$ $\Rightarrow$ $E << E_{at}$ **??**

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

Дополнительное ограничение по времени воздействия

Нестационарная теория возмущений

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

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

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

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

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

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

3

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

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 взаимодействию атома полем волны

Гармонический осциллятор

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

$$\psi_n = N_n H_n(\xi) \exp\left(-\xi^2/2\right) \qquad N_n = \left(\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}\right)^{-1} \qquad \xi = z/a \qquad a = \sqrt{\hbar/m\omega}$$

Рекуррентное соотношение

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

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

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

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

Разрешенные и запрещенные переходы. Правила отбора

Центрально-симметричное поле.

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

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

$$\int_0^{2\pi}\exp(-im_\ell\varphi)\begin{Bmatrix}\cos\varphi\\ \sin\varphi\\ 1\end{Bmatrix}\exp(im_\ell'\varphi)d\varphi = \int_0^{2\pi}\exp(i(m_\ell'-m_\ell)\varphi)\begin{Bmatrix}\cos\varphi\\ \sin\varphi\\ 1\end{Bmatrix}d\varphi \to \begin{cases}\int\exp(i(m_\ell'-m_\ell\pm1)d\varphi, \\ \int\exp(i(m_\ell'-m_\ell)d\varphi.\end{cases}$$

$\Delta m_\ell = 0,\pm1$

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

$\ell' = \ell\pm1$

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

Δn- любое

Правила отбора. Атом водорода

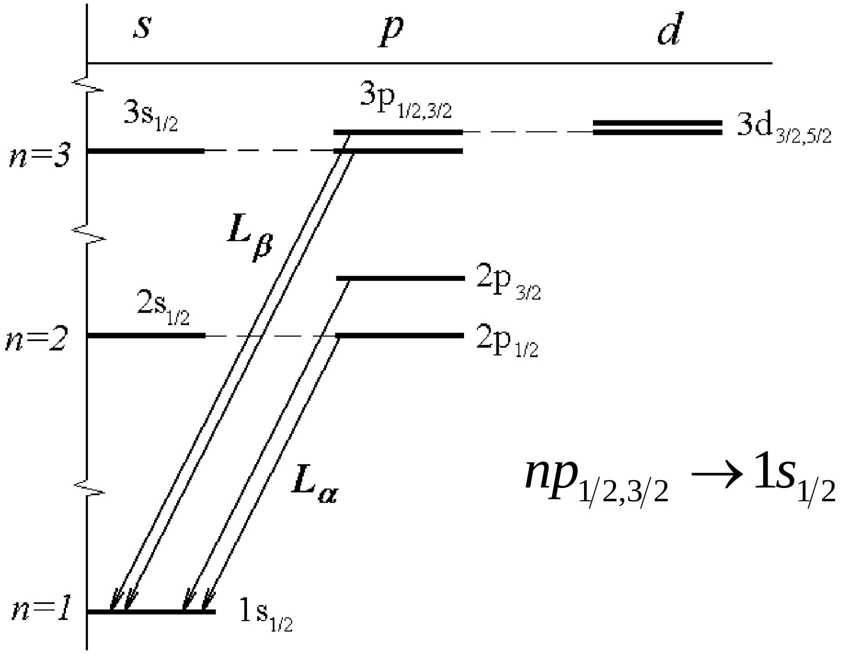
Δn- любое $\qquad \Delta\ell = \pm 1 \qquad \Delta m_\ell = 0, \pm 1$

Спин $\qquad \Delta m_s = 0$

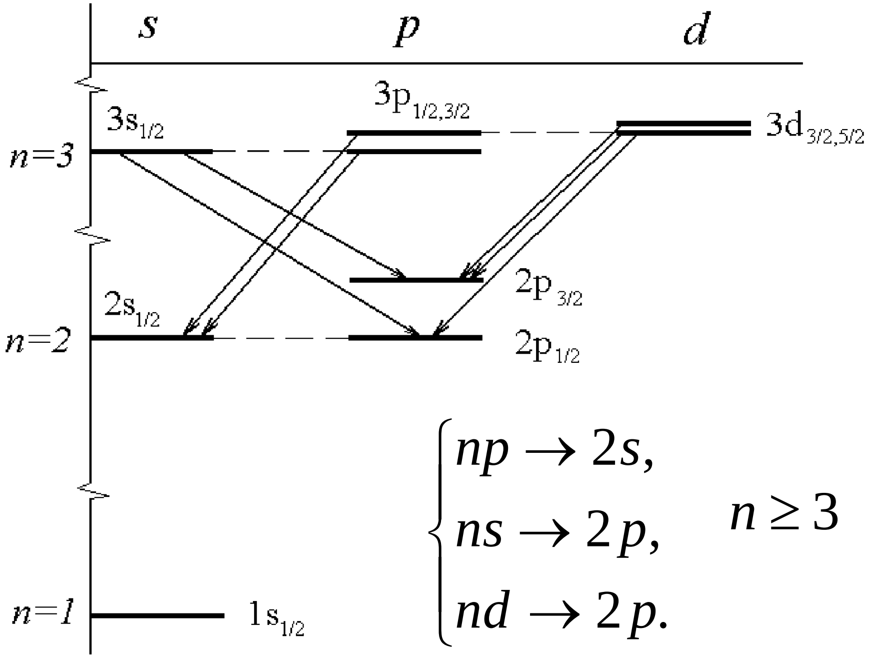
Два базиса $n, \ell, m_\ell, m_s \quad \leftrightarrow n, \ell, j, m_j$

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

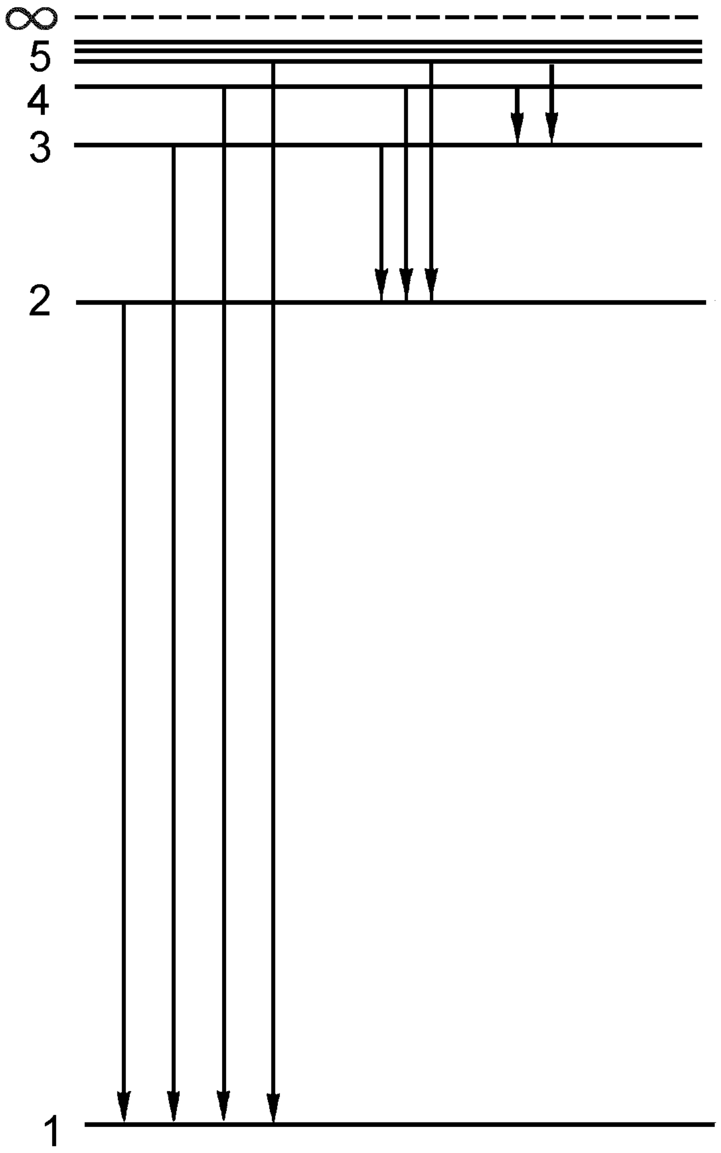
Серии в спектре атома водорода



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



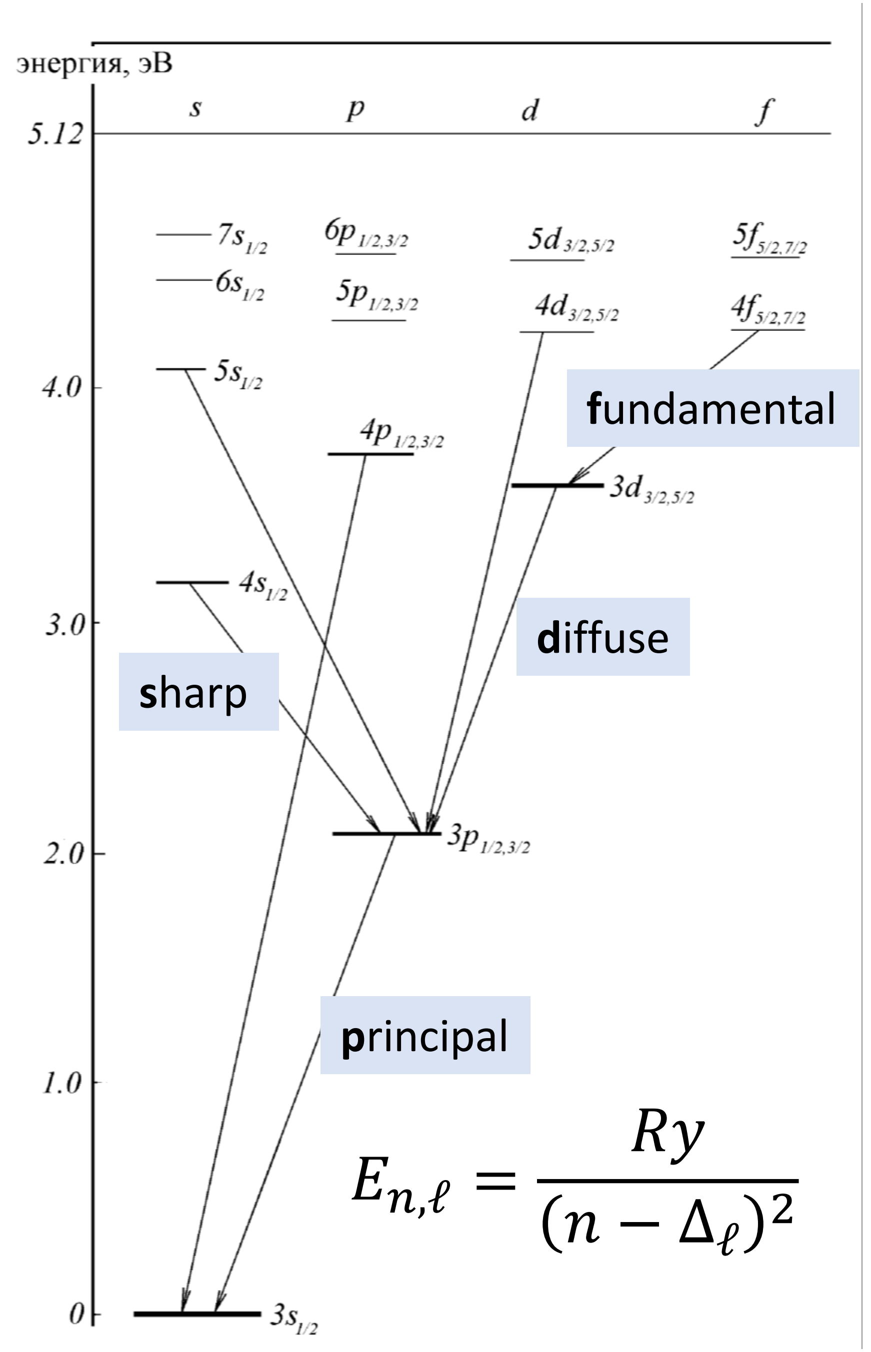
$$\begin{cases} np \to 2s, \\ ns \to 2p, \\ nd \to 2p. \end{cases} \qquad n \geq 3$$



Спектры щелочных металлов

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

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**



$$E_{n,\ell} = \frac{Ry}{(n-\Delta_\ell)^2}$$

<u>Тонкая структура</u>

Дублеты главной и резкой серий,

Триплеты диффузной и фундаментальной серий