

01

Сдвиг и уширение циркулярных состояний атома тепловым излучением

© А.А. Каменский, В.Д. Овсянников, И.Л. Глухов

Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

e-mail: san40@bk.ru;
ovd@phys.vsu.ru;
GlukhovOfficial@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2018 г.

В окончательной редакции 26.12.2018 г.

Принята к публикации 23.01.2019 г.

Получены аналитические выражения для спонтанных и термоиндуцированных сдвигов и ширин циркулярных состояний. Определены особенности асимптотического поведения полной ширины и сдвигов энергий высоковозбужденных ридберговских циркулярных орбит в поле теплового излучения. Предложены аппроксимационные формулы для упрощенных расчетов энергетических характеристик и продемонстрировано отсутствие не зависящей от температуры спонтанной части уширения в области высоких температур и главных квантовых чисел.

DOI: 10.21883/OS.2019.06.47760.379-18

1. Введение

Циркулярное состояние атома с фиксированным главным квантовым числом n обладает максимально возможным орбитальным моментом внешнего (валентного) электрона. Если n достаточно велико ($n \gg 1$), то при максимальном абсолютном значении углового момента и его проекции $|m| = l = n - 1$ орбита электрона локализуется в плоскости, перпендикулярной оси квантования. В атомах водорода циркулярные состояния имеются во всех возбужденных оболочках с главным квантовым числом $n \geq 2$. В атомах многоэлектронных элементов такие одноэлектронные состояния входят в состав сильно возбужденных водородоподобных оболочек с высокими орбитальными моментами $l \gg 1$. Высоковозбужденные состояния внешнего (валентного) электрона принято называть ридберговскими, поскольку их энергии описываются формулой Ридберга (здесь и всюду в работе, если не оговорено специально, используется атомная система единиц $e = m = \hbar = 1$, температура T всюду выражена в кельвинах):

$$E_{nl} = -\frac{Z^2}{2(n - \mu_{nl})^2}, \quad (1)$$

где Z — заряд остаточного иона ($Z = 1$ для нейтрального атома), μ_{nl} — квантовый дефект, определяющий отличие энергии связанного состояния многоэлектронного атома $|nl\rangle$ от энергии водородоподобного атома. В отличие от состояний с малыми орбитальными моментами квантовые дефекты μ_{nl} уровней с высокими моментами $l > 5$ равны нулю практически во всех атомах. Поэтому для радиальных волновых функций здесь применимо

водородоподобное представление

$$R_{nl}(r) = \frac{2Z^{3/2}}{(2l+1)n^2} \sqrt{\frac{(n+l)!}{n_r!}} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l \times \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) {}_1F_1\left(-n_r; 2l+2; \frac{2Zr}{n}\right), \quad (2)$$

позволяющее проводить расчеты электромагнитных восприимчивостей и амплитуд спонтанных и вынужденных радиационных переходов в аналитическом виде. Здесь использовано обозначение $n_r = n - l - 1$ для радиального квантового числа, определяющего число узлов полинома Лагерра, представленного в (2) конфлюэнтной гипергеометрической функцией ${}_1F_1(a; c; x)$ в соответствии с соотношением

$$L_k^\alpha(x) = \frac{(\alpha+1)_k}{k!} {}_1F_1(-k; \alpha+1; x). \quad (3)$$

Здесь $(a)_k = \Gamma(a+k)/\Gamma(a)$ — символ Похгаммера [1].

Ридберговские состояния стали доступными для экспериментальных наблюдений в результате быстрого развития лазерных технологий охлаждения атомов до сверхнизких температур порядка десятых долей микрокельвина (см., например, [2]). Высокая чувствительность ридберговских атомов к слабым внешним полям позволяет селективно возбуждать атомы в состоянии с заданными электромагнитными характеристиками, полезными для конкретных экспериментов и технологий. В частности, силы дальнего действия межатомного взаимодействия становятся настолько важными для ридберговских атомов, что позволяют блокировать возбуждение окружающих атомов [3] (так называемая „ридберговская блокада“, используемая для кодирования

логических операций в квантовых информационных системах [4]).

Другим примером практического использования ридберговских состояний в атомах может служить прецизионное определение температуры теплового излучения окружающей среды по температурной зависимости положения и ширины уровней на энергетической шкале [5]. В этой связи именно циркулярные состояния, обладающие наименьшей естественной шириной и наибольшей восприимчивостью к внешним возмущающим полям (в частности, максимальными численными значениями поляризуемостей, гиперполяризуемостей и констант вандер-ваальсова взаимодействия [6–8]), могут быть наиболее полезными из всего набора состояний с заданным главным квантовым числом. Поэтому основным объектом настоящей работы являются ридберговские состояния с фиксированным главным и максимальными орбитальным и магнитным квантовыми числами.

2. Естественная ширина и термоиндуцированное уширение уровня энергии циркулярного состояния

2.1. Спонтанный распад

Естественная ширина уровня энергии циркулярного состояния $|nlm\rangle$, где $l = |m| = n - 1$, определяется вероятностью дипольного радиационного перехода в ближайшее по энергии нижележащее состояние $|n'l'm'\rangle$ ($n' = n - 1$, $l' = l - 1 = |m'| = |m| - 1 = n - 2$) с излучением фотона частоты $\omega_{n,n-1} = E_n - E_{n-1} = Z^2(2n - 1)/(2(n - 1)^2n^2) \approx Z^2/n^3$. Исходя из общего выражения для вероятности дипольного радиационного перехода [6,9], которое после интегрирования по угловым переменным и суммирования по направлениям поляризации спонтанно испускаемого фотона и орбитального момента (по магнитным квантовым числам m') конечного состояния $|n'l'm'\rangle$ ридберговского электрона можно представить в виде

$$\Gamma_n^{\text{sp}} = \frac{4\omega_{n,n-1}^3(n-1)}{3c^3(2n-1)} |\langle n-1\ l-1\ |r|nl\rangle|^2, \quad (4)$$

где $c = 137.036$ а.е. — скорость света,

$$\langle n-1\ l-1\ |r|nl\rangle = \sqrt{\frac{(n-1)(2n-1)^3}{8Z^2}} \left[\frac{4n(n-1)}{(2n-1)^2} \right]^{n+1} \quad (5)$$

— радиальный матричный элемент дипольного радиационного перехода между циркулярными состояниями из смежных ридберговских оболочек с главными квантовыми числами n и $n - 1$. Так что естественная ширина циркулярного ридберговского состояния записывается аналитически в виде

$$\Gamma_n^{\text{sp}} = \frac{4Z^4}{3c^3n^3(n-1)(2n-1)} \left[\frac{4n(n-1)}{(2n-1)^2} \right]^{2n-1}. \quad (6)$$

Отсюда следует асимптотическое (для $n \rightarrow \infty$) выражение

$$\Gamma_n^{\text{sp}} = \frac{2Z^4}{3c^3n^5} \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{7}{8n^2} + \frac{35}{48n^3} + \frac{229}{384n^4} + \frac{233}{480n^5} + o(1/n^6) \right]. \quad (7)$$

Как видно из этого выражения, естественная ширина циркулярного состояния примерно в n^2 раз меньше ширины $\Gamma_{nl}^{\text{sp}} \propto n^{-3}$ состояний с малыми орбитальными моментами $l \ll n$ [6,7], что способствует возможности экспериментального наблюдения и практического использования состояний с максимально возможными орбитальными моментами. При этом ридберговские состояния обладают высокой чувствительностью к слабым внешним полям, в том числе и к полю теплового излучения окружающей среды. Поэтому при определении частот и ширины линий радиационных переходов из ридберговских состояний необходимо учитывать взаимодействие атома с полем теплового излучения.

2.2. Термоиндуцированный радиационный распад циркулярного состояния

Тепловое излучение индуцирует зависящие от температуры сдвиги и уширения атомных уровней, которые можно отождествить с действительной и мнимой частями штарковской энергии. В области интересных для практики температур для оценки штарковской энергии взаимодействия атома с полем теплового излучения достаточно ограничиться квадратичными по напряженности поля эффектами, определяемыми поляризуемостью атомных уровней. В силу хаотичности направления и поляризации действующего на атом теплового излучения эта энергия определяется только скалярной частью тензора дипольной динамической поляризуемости [7,10]:

$$\varepsilon_{nl}^{\text{BBR}} = \varepsilon_{nl}^{\text{BBR}} - i\Gamma_{nl}^{\text{BBR}}/2 = - \int_0^\infty \frac{E^2(\omega, T)}{4} \alpha_{nl}^s(\omega) d\omega, \quad (8)$$

которую можно представить в виде суперпозиции радиальных матричных элементов второго порядка [11]:

$$\alpha_{nl}^s(\omega) = \frac{1}{3(2l+1)} \sum_{l'=l\pm 1} l_{>} \langle nl|r'l' [g_{l'}^{E_{nl}+\omega+i0}(r', r) + g_{l'}^{E_{nl}-\omega+i0}(r', r)] r|nl\rangle. \quad (9)$$

Здесь $l_{>} = (l + l' + 1)/2$ — больший из двух угловых моментов l и l' . Действительную и мнимую части радиальной функции Грина $g_{l'}^{E_{nl}\pm\omega+i0}(r', r)$ можно выделить из спектрального разложения по полному набору состояний свободного атома, используя соотношение

Сохоцкого для резонансных слагаемых:

$$g_{l'}^{E_{nl} \pm \omega + i0}(r', r) = \sum_{n'} \langle r' | n' l' \rangle \langle n' l' | r \rangle \times \left[\mathcal{P} \left(\frac{1}{E_{n'l'} - E_{nl} \mp \omega} \right) + i\pi \delta(E_{n'l'} - E_{nl} \mp \omega) \right] + \int_0^\infty \langle r' | \varepsilon l' \rangle \langle \varepsilon l' | r \rangle \left[\mathcal{P} \left(\frac{1}{\varepsilon - E_{nl} - \omega} \right) + i\pi \delta(\varepsilon - E_{nl} - \omega) \right] d\varepsilon \quad (10)$$

Вместе с суммой по состояниям дискретного спектра здесь присутствует и интеграл по непрерывному спектру состояний атома с положительной энергией $\varepsilon > 0$ и орбитальным моментом l' .

Тогда действительная часть штарковской энергии (8) представляется в виде обозначаемого символом \mathcal{P} главного значения интеграла по частоте теплового излучения

$$E_{nl}^{\text{BBR}} = -\frac{1}{3(2l+1)} \sum_{l'=\pm 1} l' \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{E^2(\omega, T)}{4} \times \left\{ \sum_{n'} \frac{2(E_{n'l'} - E_{nl}) |\langle n' l' | r | nl \rangle|^2}{(E_{n'l'} - E_{nl})^2 - \omega^2} + \int_0^\infty \frac{2(\varepsilon + |E_{nl}|) |\langle \varepsilon l' | r | nl \rangle|^2}{(\varepsilon + |E_{nl}|)^2 - \omega^2} d\varepsilon \right\} d\omega. \quad (11)$$

Используя распределение Планка для плотности энергии теплового излучения, квадрат напряженности электрического поля на частоте ω можно представить в виде

$$E^2(\omega, T) = \frac{8\omega^3}{\pi c^3 [\exp(\omega/k_B T) - 1]}, \quad (12)$$

где $k_B = 1/(315776 \text{ К})$ — постоянная Больцмана.

Мнимая часть энергии (8) определяется суммарной вероятностью индуцированных тепловым излучением радиационных переходов из циркулярного состояния в состояния дискретного и непрерывного спектров. Частоты таких переходов определяются аргументами δ -функций Дирака из правой части выражения (10). В частности, слагаемое, соответствующее радиационному распаду и обращающее в нуль аргумент δ -функции Дирака на частоте теплового фотона $\omega = E_n - E_{n-1} \equiv \omega_{n, n-1}$, присутствует в функции Грина $g_{l-1}^{E_{nl} - \omega + i0}(r', r)$ с орбитальным моментом $l' = l - 1$. При этом вероятность термоиндуцированного распада

$$\Gamma_n^d(T) = \Gamma_n^{\text{sp}} \bar{n}(\omega_{n, n-1}, T) \quad (13)$$

отличается от вероятности (6) для спонтанного перехода в циркулярное состояние из соседней $n' = n - 1$ оболочки множителем

$$\bar{n}(\omega_{n, n-1}, T) = \frac{1}{\exp[\omega_{n, n-1}/(k_B T)] - 1}, \quad (14)$$

определяющим число тепловых фотонов (число заполнения или заселенность) планковского распределения на частоте $\omega_{n, n-1}$. Эту функцию можно рассматривать как относительную вероятность вынужденного радиационного распада связанного состояния атома с переходом на нижний уровень энергии $R_n^d(T) = \Gamma_n^d(T)/\Gamma_n^{\text{sp}} = \bar{n}(\omega_{n, n-1}, T)$. Важной особенностью этой функции главного квантового числа и температуры при $\omega_{n, n-1}/(k_B T) \ll 1$ является обратная пропорциональность квадрату заряда остаточного иона $R_n^d(T) \propto Z^{-2}$. Так что, несмотря на то, что термоиндуцированное уширение при высоких температурах ($k_B T \gg |E_n|$) пропорционально квадрату заряда остаточного иона, относительная скорость распадов $R_n^d(T)$ высоковозбужденных состояний ионов Z^2 -кратно подавлена по сравнению с аналогичной характеристикой в нейтральных атомах.

Асимптотическое (при $n^3 k_B T / Z^2 \gg 1$) выражение для вероятности термоиндуцированного распада можно записать аналогично (7) в виде

$$\Gamma_n^{\text{d(as)}} = \frac{2Z^2 k_B T}{3c^3 n^2} \left[1 - \frac{1}{2n} Q_4(1/n) - o(1/n^6) + \frac{1}{12} \left(\frac{Z^2}{n^3 k_B T} \right)^2 \times \left(1 + \frac{5}{2n} + \frac{35}{8n^2} + \frac{157}{24n^3} + o\left(\frac{1}{n^4}\right) \right) \right] - \frac{1}{2} \Gamma_n^{\text{sp}}, \quad (15)$$

где

$$Q_4(x) = 1 + \frac{3}{4}x + \frac{5}{12}x^2 + \frac{35}{192}x^3 + \frac{91}{1920}x^4$$

— полином 4-го порядка. Разложение по степеням $1/n$ в первом слагаемом правой части выражения (15), пропорциональном температуре, появляется в результате произведения асимптотического разложения спонтанной ширины (7) и разложения частоты перехода $\omega_{n, n-1}$. Последнее слагаемое, совпадающее с половиной спонтанной ширины, не зависит от температуры, поскольку определяется отношением квадратичного слагаемого к квадрату линейного из разложения экспоненты формулы (14) в ряд по степеням аргумента.

2.3. Термоиндуцированное возбуждение циркулярного состояния

В отличие от распада с излучением фотона и переходом в состояние с меньшей энергией, возможного как спонтанно, так и вынужденно, под действием теплового излучения атом может также поглощать тепловые фотоны и совершать вынужденные переходы в связанные состояния с большей энергией. Такие состояния с $n' > n$ и орбитальными моментами $l' = l \pm 1$ присутствуют в разложении (10) функции Грина $g_{l'}^{E_{nl} + \omega + i0}(r', r)$. Дельта-функции мнимой части выбирают из интеграла (8) частоты фотонов теплового излучения $\omega = \omega_{n', n}$, совпадающие с частотами переходов атома в верхние связанные состояния $\omega_{n', n} = E_{n'} - E_n$. Таким образом,

суммарная вероятность возбуждений представляется в виде

$$\Gamma_n^e(T) = \frac{4}{3c^3(2l+1)} \sum_{n', l'=\pm 1}^{E_{n'l'} > E_{nl}} \frac{l_{>} \omega_{n'n}^3 |\langle n'l' | r | nl \rangle|^2}{\exp[\omega_{n'n}/(k_B T)] - 1}, \quad (16)$$

где суммирование распространяется на весь бесконечный набор связанных состояний с главными квантовыми числами $n' \geq n+1$ и орбитальными моментами $l_{>} = n$ и $l_{<} = n-2$.

Аналитические выражения для радиальных матричных элементов перехода в состояния $n' = n+p$ ($p = 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} & |\langle n+p \ l+1 | r | nl \rangle|^2 \\ &= 4n^2 \frac{(p+1)(2n+p-1)}{p(2n+p)} |\langle n+p \ l-1 | r | nl \rangle|^2 \\ &= \frac{p^{2p-3} n^2 (n+p)^2 (2n)_p}{p! (2n+p)^{2p-1} Z^2} \left[\frac{4n(n+p)}{(2n+p)^2} \right]^{2n+2} \end{aligned} \quad (17)$$

показывают, что при $n \gg 1$ слагаемые ряда в (16) с промежуточным моментом $l' = l+1$ примерно в $4n^2(p+1)/p$ раз превосходят соответствующие слагаемые ряда с $l' = l-1$, что соответствует известному правилу Бете для вероятности возбуждения [6]. При этом последующий член в обоих рядах (для $l' = l \pm 1$) примерно в $2n/p$ раз меньше предыдущего, так что ряды (16) быстро сходятся при всех значениях температуры T . В частности, при $n = 5$ для определения вероятности возбуждения с точностью до пятого десятичного знака достаточно учесть слагаемые ряда с $n' \leq 30$, для точности до седьмого знака достаточно в сумме по n' учесть не более 150 слагаемых. При $n = 10$ и точности до пятого и седьмого знаков достаточно учета вкладов от слагаемых с $n' < 26$ и $n' < 85$ соответственно. При $n = 100$ достаточно учесть не более 5 и 7 слагаемых, определяющих сумму ряда (16) с относительной погрешностью 10^{-5} и 10^{-7} . Такое ускорение сходимости связано с быстрым убыванием радиальных матричных элементов с $n' > n$, зависимость которых от главного квантового числа циркулярного состояния при больших значениях n и p ($n' = n+p \gg n \gg 1$) становится пропорциональной $\exp(-2n)$:

$$\begin{aligned} |\langle n' \ l+1 | r | nl \rangle|^2 &\approx 4n^2 |\langle n' \ l-1 | r | nl \rangle|^2 \\ &\approx \frac{|\langle \varepsilon = 0, \ l+1 | r | nl \rangle|^2}{n'^3/Z^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$|\langle \varepsilon = 0, \ l+1 | r | nl \rangle|^2 \approx \frac{2^{2(n+2)} n^{9/2}}{\sqrt{\pi} Z^4} \exp(-2n) \quad (19)$$

— матричный элемент порогового ионизационного перехода в состояние континуума с нулевой энергией.

По этой же причине вклад вероятности ионизационных переходов в состояния непрерывного спектра Γ_n^{ion} в полную вероятность возбуждений состояний с энергией $E_{\text{exc}} > E_n$ становится экспоненциально малым [7], и при $n > 10$ не влияет на первые 7 десятичных значащих цифр, определяющих полную ширину циркулярного ридберговского состояния $\Gamma_n^{\text{tot}}(T) = \Gamma_n^{\text{sp}} + \Gamma_n^{\text{d}} + \Gamma_n^{\text{e}} + \Gamma_n^{\text{ion}}(T)$. Заметим, что выражение для матричного элемента (5) дипольного перехода из циркулярного состояния вниз на смежную циркулярную орбиту получается из (17), если положить $p = -1$ и использовать стандартные соотношения для символа Похгаммера $(a+p)(a)_p = (a)_{p+1}$ и $(a)_0 = 1$, а также для факториала $p!(p+1) = (p+1)!$ и $0! = 1$.

Используя аналитические выражения для радиальных матричных элементов (17) и частот переходов $\omega_{nn'}$, можно получить аналогичное (15) асимптотическое представление для вероятности термоиндуцированного возбуждения (16) в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_n^{\text{e(as)}} &= \frac{2Z^2 k_B T}{3c^3 n^2} \left[1 + \frac{1}{2n} Q_4(1/n) + o(1/n^6) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{12} \left(\frac{Z^2}{n^3 k_B T} \right)^2 \left(1 + \frac{7}{2n} + \frac{65}{8n^2} + \frac{383}{24n^3} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + o\left(\frac{1}{n^4}\right) \right) \right] - \frac{1}{2} \Gamma_n^{\text{sp}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Формулы (15) и (20) показывают, что в суммарной вероятности спонтанных и термоиндуцированных переходов не зависящая от температуры составляющая естественной ширины исчезает, оставляя только T -зависящие слагаемые, которые (без учета экспоненциально малой T -зависящей вероятности ионизации) при $Z^2/(n^3 k_B T) \ll 1$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Gamma_n^{\text{tot}}(T) &= \Gamma_n^{\text{sp}} + \Gamma_n^{\text{d}} + \Gamma_n^{\text{e}} = \frac{4Z^2 k_B T}{3c^3 n^2} \\ &\times \left\{ 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{Z^2}{n^3 k_B T} \right)^2 \left[1 + \frac{3}{n} + \frac{25}{4n^2} + \frac{45}{4n^3} + o\left(\frac{1}{n^4}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь учтены слагаемые разложения в ряды по степеням малых параметров $1/n \ll 1$ для матричных элементов (17) и частот вплоть до $1/n^7$, а также по малому аргументу экспоненты $Z^2/(n^3 k_B T) \ll 1$ (вплоть до $[Z^2/(n^3 k_B T)]^3$), присутствующей в выражениях (14) и (16) для термоиндуцированных ширин. При $T = 100$ К и $n = 15$ второе слагаемое в фигурной скобке не превышает 0.1 для нейтрального атома ($Z = 1$) и его вклад убывает обратно пропорционально произведению $n^6 T^2 / Z^4$. Таким образом, при выполнении условия $Z^2/(n^3 k_B T) < 1$ суммарная ширина уровня энергии циркулярного состояния (спонтанная + термоиндуцированная) совпадает с относительной точностью порядка $(Z^2/n^3 k_B T)^2 / 12$ с асимптотическим выражением для

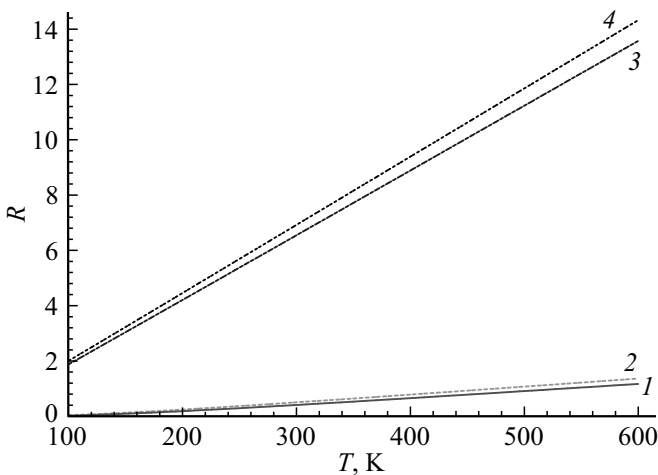


Рис. 1. Зависимость от температуры T относительных вероятностей распада $R_n^d(T)$ (1, 3) и возбуждений $R_n^e(T)$ (2, 4) для циркулярных состояний с главными квантовыми числами $n = 10$ (1, 2) и $n = 20$ (3, 4).

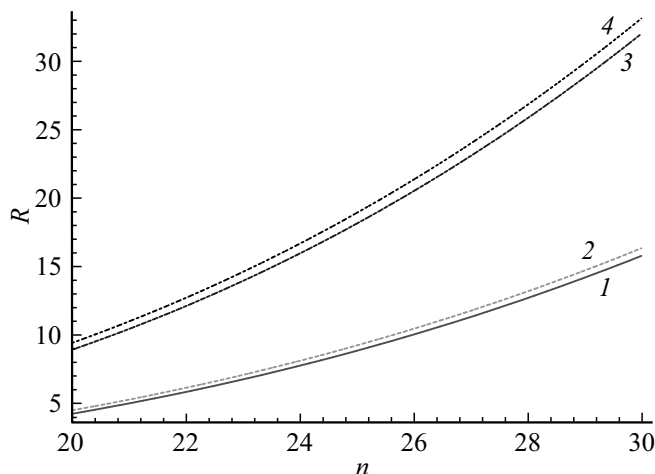


Рис. 2. Зависимость от главного квантового числа n относительных вероятностей распада $R_n^d(T)$ (1, 3) и возбуждений $R_n^e(T)$ (2, 4) циркулярных состояний при температуре $T = 200$ К (1, 2) и 400 К (3, 4).

термоиндуцированной ширины, впервые наблюдавшейся и рассчитанной Галлагером и Куке в 1979–1980 г. [12,13] (см. также [14]).

Подробную информацию о процессах вынужденного распада и возбуждения можно получить, если представить полную ширину (21) в виде

$$\Gamma_n^{\text{tot}}(T) = \Gamma_n^{\text{sp}} [1 + R_n^{\text{BBR}}(T)], \quad (22)$$

где абсолютные вероятности термоиндуцированных переходов заменены относительными вероятностями $R_n^{\text{BBR}}(T) = R_n^d(T) + R_n^e(T) + R_n^{\text{ion}}(T)$, где $R_n^{\text{d,e,ion}}(T) = \Gamma_n^{\text{d,e,ion}}(T)/\Gamma_n^{\text{sp}}$. При этом вероятности термоиндуцированной ионизации $R_n^{\text{ion}}(T)$ для состояний с $n > 10$ можно пренебречь, полагая $R_n^{\text{BBR}}(T) = R_n^d(T) + R_n^e(T)$.

Численные расчеты показывают, что при всех значениях n и T вероятность возбуждений превышает вероятность распадов. Это можно объяснить бесконечным числом состояний $|n'l'\rangle$ с $n' > n$, $l' = l \pm 1$ и энергией $E_{n'}$ выше энергии E_n рассматриваемого состояния $|nl\rangle$ в отличие от единственного состояния с $n' = n - 1$, $l' = l - 1$ с энергией $E_{n'} < E_n$, в которое циркулярное состояние может распасться. Такое соотношение для относительных ширин показано на рис. 1 и 2, иллюстрирующих зависимости $R_n^d(T)$ и $R_n^e(T)$ от температуры и от главного квантового числа.

Аналитическое выражение для относительной скорости возбуждений можно записать аналогично формуле (14) для числа фотонов (заселенности) теплового излучения на частоте $\omega = \omega_{n, n-1}$ в виде дроби

$$R_n^e(T) = \frac{P_q^e(1/n)}{\exp(Z^2/n^3 k_B T) - 1}, \quad (23)$$

числитель которой представляет собой полином q -й степени от малого параметра $x = 1/n \ll 1$,

$$P_q^e(x) = \sum_{i=0}^q a_i x^i. \quad (24)$$

Коэффициенты этого полинома можно получить как с помощью стандартной процедуры аппроксимации результатов численных расчетов по формулам (16) и (6) [10], так и аналитически с помощью разложения нескольких первых слагаемых ряда (16) в ряд по степеням $1/n$. При этом аргумент экспоненты в (23) соответствует отношению энергии возбуждения ближайшего уровня $E_{n+1} - E_n \approx Z^2/n^3$ к тепловой энергии $k_B T$. Разложение экспоненты в ряд по степеням этого аргумента дает прямо пропорциональную зависимость R_n^e от температуры и кубическую зависимость от главного квантового числа n , а также не зависящее от температуры слагаемое, соответствующее вычитаемым $-\Gamma_n^{\text{sp}}/2$ в выражениях (15) и (20). Эти вычитаемые сокращаются в суммарной вероятности с асимптотикой для вероятности спонтанного распада (7), так что не зависящие от температуры слагаемые в (21) отсутствуют.

Аналитическое выражение для полинома шестого порядка по степеням $x = 1/n$ имеет вид:

$$P_6^e(x) = 1 - \frac{x}{2} - \frac{x^3}{12} - \frac{11x^4}{192} - \frac{x^5}{30} - \frac{437x^6}{23040} - \frac{Z^2 x^4}{4k_B T} \left(1 + \frac{x^2}{6}\right). \quad (25)$$

Таким образом, с ростом n полином $P_6^e(1/n)$ стремится к единице. При этом коэффициент $a_2 = 0$, поэтому квадратичное по $1/n$ слагаемое в (25) отсутствует. Начиная с $1/n^3$, нечетные степени аргумента полинома $P_6^e(1/n)$ чередуются с четными степенями. При этом четные степени аргумента, начинающиеся с $1/n^4$, приобретают температурно-зависящую поправку, пропорциональную

дроби $Z^2/(4k_B T)$, которые можно рассматривать, как зависящие от температуры поправки к нечетным степеням $1/n, 1/n^3 \dots$, пропорциональные $Z^2/(4n^3 k_B T)$.

2.4. Ионизация циркулярного состояния излучением черного тела

Мнимая часть интеграла по энергии непрерывного спектра в выражении (10) для радиальной функции Грина $g_{l'l\pm 1}^{E_{nl}+\omega+i0}$ на частоте $\omega > |E_{nl}|$ представляет собой произведение волновых функций состояний континуума с энергией $\varepsilon = E_{nl} + \omega$:

$$\text{Im} \left\{ g_{l'l\pm 1}^{E_{nl}+\omega+i0}(r, r') \right\} = \pi \langle r | \varepsilon l' \rangle \langle \varepsilon l' | r' \rangle.$$

Этому произведению соответствует мнимая часть динамической поляризуемости (9), которая определяет сечение ионизации состояния $|nl\rangle$ фотонами теплового излучения:

$$\begin{aligned} \sigma_{nl}(\omega) &= \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \{ \alpha_{nl}(\omega) \} \\ &= \frac{4\pi^2\omega}{3c(2l+1)} \sum_{l'} l_{>} |\langle \varepsilon l' | r | nl \rangle|^2. \end{aligned} \quad (26)$$

Таким образом ионизационная составляющая термоиндуцированного уширения может быть представлена в виде

$$\Gamma_{nl}^{\text{ion}}(T) = \int_{|E_{nl}|}^{\infty} \sigma_{nl}(\omega) \frac{cE^2(\omega, T)}{8\pi\omega} d\omega, \quad (27)$$

где дробь в подынтегральном выражении определяет плотность потока тепловых фотонов.

Результаты численных расчетов для ридберговских состояний с малыми орбитальными моментами $l \ll n$ (S -, P -, D -, F -состояний атомов щелочных металлов) показывают, что асимптотическая зависимость от главного квантового числа ионизационной компоненты термоиндуцированного уширения $\Gamma_{nl}^{\text{ion}}(T) \propto n^{-7/3}$ заметно отличается от зависимостей от n для суммарной вероятности термоиндуцированных переходов в состояния дискретного спектра $\Gamma_{nl}^{\text{d}}(T) + \Gamma_{nl}^{\text{c}}(T) \propto n^{-2}$ [15]. Для состояний с большими значениями орбитального момента $1 \ll l \leq n-1$ различие вкладов в термоиндуцированное уширение от переходов в состояния континуума и дискретного спектра существенно усиливается.

Для переходов из высоковозбужденных циркулярных состояний с $n \gg 1$ в непрерывный спектр можно получить достаточно простые аналитические выражения, демонстрирующие экспоненциальное убывание матричных

элементов с ростом n :

$$\begin{aligned} |\langle \varepsilon l' = l+1 | r | nl \rangle|^2 &\approx 4n^2 |\langle \varepsilon l' = l-1 | r | nl \rangle|^2 \\ &\approx \sqrt{\frac{n}{\pi}} \left(\frac{4n^2}{Z^2} \right)^2 \frac{2^{2n}}{\Omega^{7/2+n}} \exp \left(-2n \frac{\text{arctg}(\sqrt{\Omega-1})}{\sqrt{\Omega-1}} \right), \end{aligned} \quad (28)$$

где $\Omega = \omega/|E_n|$ — энергия ионизирующего фотона в единицах энергии связи. Экспоненциальное затухание матричных элементов переходит на сечение ионизации $\sigma_n(\omega) \propto \exp(-2n)$ [7] и далее — на ионизационную ширину (27). Поэтому вклад $\Gamma_n^{\text{ion}}(T)$ в тепловое уширение $\Gamma_n^{\text{BBR}}(T)$ оказывается ниже погрешностей численных расчетов вероятностей распадов (15) и возбуждений связанных состояний (20) уже при $n > 5$. Следует заметить, что такой же эффект наблюдается и при расчете суммы сил осцилляторов дипольных переходов $S_n = \sum 2\omega_{n'n} |\langle n' | z | n \rangle|^2$, где вклад непрерывного спектра составляет примерно 15% при $n=2$, 1% при $n=5$, менее 0.03% при $n=10$. При этом основной вклад в S_n дает переход в ближайшее по энергии состояние $|n' = n+1, l' = l+1\rangle$, которое, как и состояние $|nl\rangle$, является циркулярным.

Для небольших значений главного квантового числа температурная зависимость термоиндуцированного уширения выглядит нелинейной. В частности, для $n=10$, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 0.07$ при $T=100$ К, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 0.44$ при $T=200$ К, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 0.92$ при $T=300$ К. Однако при $n^3 k_B T \gg 1$ зависимость R_n^{BBR} от температуры становится линейной, а зависимость от главного квантового числа n — кубической, как это следует из явного выражения аргумента экспоненты в уравнении (23). В частности, для $n=30$, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 15.5$ при $T=100$ К, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 32.1$ при $T=200$ К, $R_n^{\text{BBR}}(T) \approx 48.5$ при $T=300$ К. Соответствующие значения для $n=60$, равные 133, 270 и 402, примерно в 8 раз больше, чем для $n=30$, как и должно быть для кубической пропорциональности $R_n^{\text{BBR}}(T) \propto n^3$.

3. Термоиндуцированный сдвиг энергии циркулярного состояния

Для расчета сдвига энергии (11) циркулярного состояния излучением черного тела (12) удобно использовать формулу Фарли-Винга [14]

$$\begin{aligned} \varepsilon_{nl}^{\text{BBR}} &= -\frac{2}{3\pi c^3(2l+1)} (k_B T)^3 \\ &\times \sum_{l'} l_{>} \left\{ \sum_{n'} |\langle n' l' | r | nl \rangle|^2 \mathcal{F} \left(\frac{E_{n'l'} - E_{nl}}{k_B T} \right) \right. \\ &\left. + \int_0^{\infty} |\langle \varepsilon l' | r | nl \rangle|^2 \mathcal{F} \left(\frac{\varepsilon + |E_{nl}|}{k_B T} \right) d\varepsilon \right\}, \end{aligned} \quad (29)$$

в которой интеграл по частоте теплового излучения из уравнения (11) представлен функцией

$$\mathcal{F}(y) = -2y \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{(x^2 - y^2)(\exp(x) - 1)}. \quad (30)$$

Эта функция представлена главным значением интеграла Коши с полюсной особенностью в подынтегральном выражении и является плавной нечетной функцией своего аргумента, автоматически устраняющей сингулярности интегралов по частоте теплового излучения и по непрерывному спектру атома в (11).

Простое преобразование подынтегрального выражения позволяет выделить в аналитическом виде основной вклад в интеграл при малых значениях аргумента y , на расчет которого символ главного значения \mathcal{P} не влияет:

$$\mathcal{F}(y) = -\frac{\pi^2}{3}y - 2y^3\Phi(y). \quad (31)$$

Остающийся при этом интеграл

$$\Phi(y) = \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{(x^2 - y^2)(\exp(x) - 1)} \quad (32)$$

через элементарные функции не выражается. Однако его можно выразить в виде ряда от интегральных экспонент $Ei(z)$ [16,17]:

$$\Phi(y) = -\frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \exp[(k+1)y] Ei[-(k+1)y] + \exp[-(k+1)y] Ei[(k+1)y] \right\}. \quad (33)$$

Поскольку интегральные экспоненты представляют собой главные значения интегралов Коши с полюсными особенностями, объем вычислений суммы ряда здесь может значительно превышать объем вычислений исходного выражения для функции (30). Более эффективным является использование выражения для интеграла (32) через ψ -функцию, которое можно представить в виде [17]

$$\Phi(y) = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[\ln \left(\frac{iy}{2\pi} \right) - \psi \left(\frac{iy}{2\pi} \right) \right]. \quad (34)$$

Выражения (31)–(34) позволяют существенно уточнить поведение функции Фарли-Винга в наиболее важной для ридберговских состояний области численных значений аргумента $y \leq 1$. Таким образом, асимптотические значения функции (30) с большой точностью описываются выражениями

$$\mathcal{F}(y) \approx \begin{cases} -\frac{\pi^2}{3}y - y^3 \left[\ln \left(\frac{|y|}{2\pi} \right) + \gamma \right] + y^5 \frac{\xi(3)}{4\pi^2}, & \text{для } y < 1; \\ \frac{2\pi^4}{15y} + \frac{16\pi^6}{63y^3} + \frac{16\pi^8}{15y^5}, & \text{для } y \gg 1, \end{cases} \quad (35)$$

где $\gamma = 0.5772156649$ — постоянная Эйлера, $\xi(3) = 1.202056903$ — дзета-функция Римана.

Использование этих асимптотик позволяет существенно повысить скорость и эффективность численных расчетов термоиндуцированного сдвига (29). Точность линейной аппроксимации (первое слагаемое в верхней строке правой части (35)) в области $0.01 > y > 0.001$ составляет не более трех десятичных знаков. Кубическая поправка и поправка 5-го порядка существенно повышают точность асимптотики для малых значений аргумента. В частности, относительная погрешность приближенного значения при $y = 0.5$, полученного по формуле верхней строки, не превышает 10^{-6} , при $y = 1.0$ — менее 10^{-4} .

Для $y \gg 1$ использованы три первых слагаемых ряда геометрической прогрессии по параметру $(x/y)^2$, заменяющей сомножитель $1/(y^2 - x^2)$ при $x^2 < y^2$. Результаты численных расчетов интеграла (30) в областях $0 < y \leq 0.5$ и $y > 40$ демонстрируют согласие с асимптотическими оценками (35) до пятого десятичного знака включительно. Поэтому на практике численное интегрирование для определения значений функции $\mathcal{F}([E_{n'} - E_n]/k_B T)$ в расчетах сдвига энергии (29) с относительной погрешностью, не превышающей 0.001%, необходимо выполнять только в области значений аргумента $0.5 < y < 40$. Для существенного ускорения расчетов достаточно разбить этот интервал на отрезки длиной $\Delta y = 0.01$, внутри которых можно использовать линейную интерполяцию по численным значениям функции $\mathcal{F}(y)$ на концах отрезков. Эти значения необходимо рассчитать предварительно и использовать в процедуре вычислений сдвигов (29) для конкретных значений параметров n и T .

В целом численные значения функции $\mathcal{F}(y)$ позволяют определить абсолютную величину и знак вклада состояний дискретного и непрерывного спектров в правой части выражения (29). В частности, при $n^3 k_B T > 0.382$ единственное состояние дискретного спектра с $n' = n - 1$ и энергией ниже энергии E_n рассматриваемого циркулярного состояния, а также дискретные состояния с отрицательной энергией $E_{n'} > E_n + 2.62k_B T$ (если такие имеются) и состояния непрерывного спектра с положительной энергией $\epsilon > E_n + 2.62k_B T$ дают отрицательный вклад в сдвиг $\epsilon_{nl}^{\text{BBR}}$. Состояния с энергией, не удовлетворяющей указанным неравенствам, дают положительный вклад в ϵ_n^{BBR} .

Следует обратить внимание на существенное количественное и качественное отличие процедур и результатов численных расчетов сумм бесконечного ряда по состояниям дискретного спектра и интегралов по непрерывному спектру атома в выражении (29) для циркулярных состояний с $l = n - 1$ от расчетов для состояний с малыми орбитальными моментами $l \ll n$. Подробный анализ вкладов дискретных состояний и континуума в суммы сил осцилляторов, в суммы моментов сил осцилляторов и в термоиндуцированные сдвиги состояний с малыми орбитальными моментами представлен в работах [7] и [18]. Для циркулярных

состояний с большими n вклад непрерывного спектра определяется экспоненциально малыми матричными элементами (28) ионизационного перехода. Поэтому учет интеграла по непрерывному спектру практически не изменяет результата расчета сдвига (29), полученного только суммированием нескольких слагаемых ряда по состояниям дискретного спектра. Аналогичное экспоненциальное убывание с ростом главного квантового числа $n' = n + p$ демонстрируют и матричные элементы (17) переходов в связанные состояния $nl \rightarrow n'l \pm 1$. Поэтому основной вклад в сдвиг (29) аналогично вкладу в уширение за счет возбуждений дают самые близкие состояния с $p = 1, 2, 3$ (см. выше текст, следующий за уравнением (16)). Вследствие существенно нелинейной зависимости получение поправок порядка y^5 или какое-либо уточнение асимптотической аппроксимации (35) с помощью элементарных функций для $\mathcal{F}(y)$ в области $|y| \ll 1$ не представляется возможным. Тем не менее, для сдвига можно предложить полиномиальную аппроксимацию, существенно расширяющую область использования асимптотического приближения [14]:

$$\varepsilon_n^{\text{BBR}}(T) = \frac{\pi}{3c^3} (k_B T)^2, \quad (36)$$

работающего практически только при условии $n^3 k_B T \gg 10$. Для этого можно использовать полиномиальное приближение вида [10]

$$\varepsilon_n^{\text{BBR}}(T) = \varepsilon_0 \left(\frac{T}{300} \right)^2 (a_0^\varepsilon + a_1^\varepsilon y + a_2^\varepsilon y^2), \quad (37)$$

где $\varepsilon_0 = \pi(k_B 300)^2 / (3c^3) = 2416.65$ Гц асимптотическое (для $n^3 k_B T \gg 10$) значение термоиндуцированного сдвига при комнатной температуре $T = 300$ К. Аргумент квадратичного полинома в (37) можно представить в виде комбинированного параметра $y = \sqrt{2|E_n|/k_B T} = Z/(n\sqrt{k_B T})$, объединяющего зависимости сдвига от температуры и от главного квантового числа. Чтобы зависимость от главного квантового числа была рациональной аналогично полиному по степеням $1/n$ в (23), в качестве энергетического параметра атома в подкоренном выражении аргумента полинома y выбрана энергия связи уровня $|E_n| = Z^2/(2n^2)$ — в отличие от энергии перехода в ближайшее состояние $\omega_{n, n-1} \approx \omega_{n+1, n} \approx Z^2/n^3$ в аргументе экспоненты в выражении (23), аппроксимирующем вероятности возбуждений в связанные состояния.

Для определения коэффициентов a_i^ε использован метод полиномиальной интерполяции результатов численного расчета сдвига энергии (29) для $n = 15, 60, 150$ при температурах $T = 100, 300, 1000$ К. Для всех значений температуры коэффициент a_0^ε оказался практически равным единице. Численные значения коэффициентов a_1^ε и a_2^ε существенно меньше единицы и плавно зависят от температуры. Эту зависимость можно аппроксимировать

i	b_{i0}^ε	b_{i1}^ε	b_{i2}^ε
0	1	1.085(-7)	-1.726(-10)
1	1.165(-4)	7.287(-9)	5.234(-10)
2	-3.145(-4)	-2.675(-7)	-3.109(-10)

полиномом вида

$$a_i^\varepsilon(T) = \sum_{j=0}^2 \frac{b_{ij}^\varepsilon}{(k_B T)^j}, \quad i = 0, 1, 2, \quad (38)$$

в котором коэффициенты b_{ij}^ε являются константами, численные значения которых представлены в таблице. Как видно из таблицы, поправочный полином при $n > 10$ и $T > 100$ К отличается от единицы менее, чем на 10%, и это отличие быстро исчезает с ростом произведения $\sqrt{n^2 T}$, так что при $T = 300$ К и $n > 12$ отличие составляет менее 1%.

4. Заключение

Полученные в настоящей работе результаты аналитических расчетов для сдвигов и уширений уровней энергии циркулярных состояний дают важную информацию о влиянии теплового излучения на спектральные характеристики высоковозбужденных ридберговских атомов. Выбор циркулярных орбит оправдан возможностью аналитических расчетов, поскольку одноэлектронные возбужденные состояния с высокими орбитальными моментами имеют нулевые квантовые дефекты и описываются водородоподобными волновыми функциями. Наряду с водородоподобными атомами и ионами такие состояния имеются у всех многоэлектронных атомов. Поэтому результаты выполненных расчетов применимы практически к любому атому или иону. Разложение по степеням малых параметров $1/n$ и $Z^2/n^3 k_B T$ демонстрирует в аналитическом виде взаимное сокращение вкладов от спонтанной и не зависящей от температуры термоиндуцированной ширины. Так что при больших значениях параметра $n^3 k_B T / Z^2$ в полной ширине уровня энергии циркулярного состояния остаются только слагаемые, прямо пропорциональные и обратно пропорциональные целым степеням температуры.

Финансирование работы

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 18-02-00053-а, а также Министерством образования и науки РФ в рамках Госзадания по проектам № 3.1659.2017/4.6 (А.А.К.) и № 3.7514.2017/8.9 (В.Д.О.).

Список литературы

- [1] Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. Гипергеометрическая функция. Функции Лежандра. М.: Наука, 1973. 295 с.
- [2] Колачевский Н.Н., Хабарова К.Ю. // УФН. 2014. Т. 184. № 12. С. 1354.
- [3] Singer K., Reetz-Lamour M., Amthor T., Marcassa L.G., Weidemüller M. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 163001.
- [4] Saffman M., Walker T.G., Mølmer K. // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 2313.
- [5] Ovsiannikov V.D., Derevianko A., Gibble K. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 093003.
- [6] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматлит, 1960. 562 с.
- [7] Glukhov I.L., Mokhnenko S.N., Nikitina E.A., Ovsiannikov V.D. // Eur. Phys. J. D. 2015. V. 69. P. 1.
- [8] Kamenski A.A., Manakov N.L., Mokhnenko S.N., Ovsiannikov V.D., Zenischeva A.A. // Eur. Phys. J. D. 2018. V. 72. P. 174.
- [9] Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 320 с.
- [10] Glukhov I.L., Nikitina E.A., Ovsiannikov V.D. // J. Phys. B. 2016. V. 49. P. 035003.
- [11] Manakov N.L., Ovsiannikov V.D., Rapoport L.P. // Phys. Rep. 1986. V. 141. P. 319.
- [12] Gallagher T.F., Cooke W.E. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 835.
- [13] Cooke W.E., Gallagher T.F. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 588.
- [14] Farley J.W., Wing W.H. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 2397.
- [15] Ovsiannikov V.D., Glukhov I.L., Nekipelov E.A. // J. Phys. B. 2011. V. 44. P. 195010.
- [16] Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Элементарные функции. М.: Наука, 1981. С. 327, 2.3.7.15. 800 с.
- [17] Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ФизМатГиз, 1963. С. 327, 3.356.3; С. 342, 3.415.1. 1108 с.
- [18] Ovsiannikov V.D., Glukhov I.L., Nekipelov E.A. // J. Phys. B. 2012. V. 45. P. 095003.