

# 原子双光子激发截面的计算

李 源 波  
(四川大学物理系)

## 提 要

在不可约张量法基础上, 利用二次量子化方法计算了原子的双光子激发截面。作为一个实例, 计算了Hg原子的双光子激发截面。理论结果与实验结果在数量级上有较好的符合。

关键词: 双光子激发截面; L-S耦合。

原子的双光子激发截面可写为下式<sup>[1~3]</sup>:

$$\sigma = A \cdot \left\{ \frac{G\omega^3}{2L_0 + 1} \sum_{\mathbf{a}} \sum_{\mathbf{b}} |T^{(\mathbf{a})}|^2 \right\}, \quad (1)$$

$$T^{(\mathbf{a})} = \sum_j \frac{\langle \mathbf{a} | \hat{e} \cdot \hat{r} | j \rangle \langle j | \hat{e} \cdot \hat{r} | \mathbf{b} \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_0 - \omega \hbar}$$

激发截面 $\sigma$ 的单位是 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ , 上式中 $G$ 是光源统计因子,  $\omega$ 是入射光的频率,  $\mathbf{a}, j, \mathbf{b}$ 分别是标记原子的初态、中间态和末态的一组量子数, 而 $|\mathbf{a}\rangle, |j\rangle$ 和 $|\mathbf{b}\rangle$ 是相应的波函数。 $\hat{e}$ 是光的单位偏振矢。并认为原子属于L-S耦合,  $L_0$ 和 $L_b$ 是原子处于初态和末态的总轨道角动量子数,  $M_0$ 和 $M_b$ 分别为相应的磁量子数。计算采用原子单位。式中 $A = 2.505 \times 10^{-52}$ 。

假定原子的初态是 $l^N S L M_S M_L$ , 通过双光子过程, 跃迁到末态 $l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L$ ,  $S'' L'' M''_S M''_L$ 。其中 $N$ 是同态电子的数目。这样, (1)式中的 $T^{(\mathbf{a})}$ 取下面的形式:

$$T^{(\mathbf{a})} = \sum_j \frac{\langle l^N S L M_S M_L | \hat{e} \cdot \hat{r} | j \rangle \langle j | \hat{e} \cdot \hat{r} | l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L \rangle}{\varepsilon_j - \varepsilon_0 - \omega \hbar} \quad (2)$$

上式中量子数组 $S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}$ 表示亲态离子(parention)的状态。假定双光子过程满足亲态结构近似<sup>[3]</sup>, 即认为在双光子跃迁过程中亲态离子的状态保持不变。因此(2)式中的取和是对以下形式的一切可能的中间态取和:

$$|j\rangle = |l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L\rangle。$$

因此, (2)式中的两个跃迁矩阵元可分别写成:

$$\mu_{aj} = \langle l^N S L M_S M_L | \hat{e} \cdot \hat{r} | l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L \rangle。 \quad (3)$$

$$\mu_{jb} = \langle l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L | \hat{e} \cdot \hat{r} | l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l'', S'' L'' M''_S M''_L \rangle, \quad (4)$$

下一步, 利用波函数二次量子化方法, 计算跃迁矩阵元(3)和(4)式。

因为原子的偶极矩算符 $\hat{\mu} = \sum_i e \mathbf{r}_i$ 是单电子算符。因此, 在二次量子化方法中, 相应于(3)和(4)式中的原子的跃迁矩算符分别是<sup>[4]</sup>:

$$\hat{\mu} = \sum_{\substack{m_1, m_2 \\ m; m'}} \langle n l m_1 m_2 | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_1 m'_2 \rangle a_{n l m_1 m_2}^\dagger a_{n' l' m'_1 m'_2} \quad (5)$$

$$\hat{\mu} = \sum_{\substack{m_s, m_i \\ m'_s, m'_i}} \langle n'l'm'_s m'_i | \hat{e} \cdot \hat{r} | n''l''m''_s m''_i \rangle a_{n'l'm'_s m'_i}^+ a_{n''l''m''_s m''_i} \quad (6)$$

将(5)和(6)式分别代入(3)和(4)式,并注意算符  $a^+$  和  $a$  的意义,即得到下式:

$$\mu_{aj} = \sum_{\substack{m_s, m_i \\ m'_s, m'_i}} \langle n'l'm'_s m'_i | \hat{e} \cdot \hat{r} | n''l''m''_s m''_i \rangle \langle l^N S L M_S M_L | a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \mu_{jb} = & \sum_{\substack{m_s, m_i \\ m'_s, m'_i}} \langle n'l'm'_s m'_i | \hat{e} \cdot \hat{r} | n''l''m''_s m''_i \rangle \\ & \times \langle l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L | a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle \quad (8) \end{aligned}$$

现在再分别计算(7)和(8)式中的最后那个矩阵元。

因为,产生算符  $a_{n'l'm'_s m'_i}^+$  作用在  $N-1$  个电子体系的反对称波函数上,则产生一个新的  $N$  个电子体系的反对称波函数。根据行列式的性质,下列两式必然成立:

$$a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (-1)^{i-N} | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle | n'l'm'_s m'_i \rangle, \quad (9)$$

$$a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (-1)^{i-N} | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle | n'l'm'_s m'_i \rangle. \quad (10)$$

同时,波函数  $\langle l^N S L M_S M_L |$  可展开成下式:

$$\begin{aligned} \langle l^N S L M_S M_L | = & \sum_{S_2 L_2} (l^N S L \{ l^{N-1} [S_2 L_2] l, S L \}) (-1)^{N-1} \sum_{\substack{M_{S_1} M_{L_1} \\ m_s, m_i}} [(2S+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times (-1)^{-S_2-L_2+S+l-M_S-M_L} \begin{pmatrix} S_2 & s & S \\ M_{S_2} & m_s & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_2 & l & L \\ M_{L_2} & m_l & -M_L \end{pmatrix} \\ & \times \langle l^{N-1} S_2 L_2 M_{S_2} M_{L_2} | \langle n'l'm'_s m'_i | \rangle. \quad (11) \end{aligned}$$

且波函数  $\langle l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L |$  可展开成下式:

$$\begin{aligned} & \langle l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L | \\ = & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i (-1)^{N-i} \sum_{\substack{M_{S_1} M_{L_1} \\ m_s, m_i}} [(2S'+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} (-1)^{-S_1-L_1+S'+l'-M'_S-M'_L} \\ & \times \begin{pmatrix} S_1 & s' & S' \\ M_{S_1} & m'_s & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l' & L' \\ M_{L_1} & m'_l & -M'_L \end{pmatrix} \langle l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} | \langle n'l'm'_s m'_i | \rangle. \quad (12) \end{aligned}$$

利用(9)、(10)式和(11)、(12)式,并注意波函数的正交归一性,就可得到:

$$\begin{aligned} & \langle l^N S L M_S M_L | a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle \\ = & \sqrt{N} (-1)^{-S_1-L_1+S+l-M_S-M_L} [(2S+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times (l^N S L \{ l^{N-1} [S_1 L_1] l, S L \}) \begin{pmatrix} S_1 & s & S \\ M_{S_1} & m_s & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m_l & -M_L \end{pmatrix}. \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle l^{N-1} [S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1}] l', S' L' M'_S M'_L | a_{n'l'm'_s m'_i}^+ | l^{N-1} S_1 L_1 M_{S_1} M_{L_1} \rangle \\ = & N (-1)^{-S_1-L_1+S'+l'-M'_S-M'_L} [(2S'+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} S_1 & s' & S' \\ M_{S_1} & m'_s & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l' & L' \\ M_{L_1} & m'_l & -M'_L \end{pmatrix}. \quad (14) \end{aligned}$$

将(13)和(14)式分别代入(7)和(8)式,即得:

$$\begin{aligned} \mu_{aj} &= \sum_{\substack{m_s m_l \\ m'_s m'_l}} \langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle \sqrt{N} (-1)^{-s_1 - L_1 + s + l - M_s - M_L} [(2S+1)(2L+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times (I^N SL \{ I^{N-1} [S_1 L_1] l, SL \}) \begin{pmatrix} S_1 & s & S \\ M_{S_1} & m_s & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m_l & -M_L \end{pmatrix}, \quad (15) \\ \mu_{jb} &= \sum_{\substack{m'_s m'_l \\ m''_s m''_l}} \langle n' l' m'_s m'_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_s m''_l \rangle N (-1)^{-s'_1 - L'_1 + s' + l' - M'_s - M'_L} \\ &\times [(2S'+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} S'_1 & s' & S' \\ M_{S'_1} & m'_s & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L'_1 & l' & L' \\ M_{L'_1} & m'_l & -M'_L \end{pmatrix}. \quad (16) \end{aligned}$$

将(15)和(16)式代入(2)式, 即得:

$$\begin{aligned} T^{(2)} &= \sum_j \frac{1}{\varepsilon_j - \varepsilon_0 - \omega \hbar} \sqrt{N^3} (2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\times (I^N SL \{ I^{N-1} [S_1 L_1] l, SL \}) \sum_{\substack{m_s m_l \\ m'_s m'_l}} \langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle \\ &\times \begin{pmatrix} S_1 & s & S \\ M_{S_1} & m_s & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m_l & -M_L \end{pmatrix} \\ &\times \sum_{\substack{m'_s m'_l \\ m''_s m''_l}} \langle n' l' m'_s m'_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_s m''_l \rangle \begin{pmatrix} S'_1 & s' & S' \\ M_{S'_1} & m'_s & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L'_1 & l' & L' \\ M_{L'_1} & m'_l & -M'_L \end{pmatrix} \\ &\times (-1)^{s+s'+s'+l'-M_s-M_L-M'_s-M'_L}. \quad (17) \end{aligned}$$

为了进一步简化计算, 我们假定, 对给定的电子态  $nl$  和  $n'l'$ , 当  $m_s, m_l$  和  $m'_s, m'_l$  取一切可能值时, 所有矩阵元  $\langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle$  的值看成近似相等。因此, 矩阵元  $\langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle$  可从(17)式里的取和号中提出。同理, 矩阵元  $\langle n' l' m'_s m'_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_s m''_l \rangle$  也可从取和号中提出。故由(17)式,  $|T^{(2)}|^2$  可写成下面形式:

$$\begin{aligned} |T^{(2)}|^2 &= \sum_j \frac{1}{(\varepsilon_j - \varepsilon_0 - \omega \hbar)^2} N^3 (2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1) \\ &\times (I^N SL \{ I^{N-1} [S_1 L_1] l, SL \})^2 |\langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle|^2 \\ &\times |\langle n' l' m'_s m'_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_s m''_l \rangle|^2 \times \sum_{m_s m_l} \left| \begin{pmatrix} S_1 & s & S \\ M_{S_1} & m_s & -M_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 & l & L \\ M_{L_1} & m_l & -M_L \end{pmatrix} \right|^2 \\ &\times \sum_{m'_s m'_l} \left| \begin{pmatrix} S'_1 & s' & S' \\ M_{S'_1} & m'_s & -M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L'_1 & l' & L' \\ M_{L'_1} & m'_l & -M'_L \end{pmatrix} \right|^2. \quad (18) \end{aligned}$$

若注意到  $3j$  符号的正交条件:

$$\sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = \frac{1}{2j+1} \delta_{j, j'} \delta_{m, m'}, \quad (19)$$

则(18)简化为:

$$\begin{aligned} |T^{(2)}|^2 &= \sum_j \frac{1}{(\varepsilon_j - \varepsilon_0 - \omega \hbar)^2} N^3 (I^N SL \{ I^{N-1} [S_1 L_1] l, SL \})^2 \\ &\times |\langle n l m_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_s m'_l \rangle|^2 |\langle n' l' m'_s m'_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_s m''_l \rangle|^2. \quad (20) \end{aligned}$$

因为:

$$\hat{e} \cdot \hat{r} = \hat{r} \cos \theta_{er} = \hat{r} \sum_q C_{1q}^*(\theta_e, \varphi_e) C_{1q}(\theta_r, \varphi_r) = \sum_q \hat{e}_q \hat{r}_q. \quad (21)$$

因此, (20)式中的两个单电子跃迁矩阵元分别等于:

$$\langle nlm_s m_l | \hat{e} \cdot \hat{r} | n' l' m'_l m'_s \rangle = \sum_q \theta_q^* (-1)^{l-m_l} \langle l \| \hat{r} \| l' \rangle \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m_l & q & m'_l \end{pmatrix}, \quad (22)$$

$$\langle n' l' m'_l m'_s | \hat{e} \cdot \hat{r} | n'' l'' m''_l m''_s \rangle = \sum_q \theta_q^* (-1)^{l'-m'_l} \langle l' \| \hat{r} \| l'' \rangle \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ -m'_l & q & m''_l \end{pmatrix}. \quad (23)$$

将(22)和(23)式代入(20)式, 然后再将(20)式代入(1)式, 即得到双光子激发截面的最后表示式:

$$\begin{aligned} \sigma = & A \frac{G\omega^2}{2L_\alpha + 1} \sum_{\mathbf{m}_s} \sum_{\mathbf{M}_s} \sum_j \frac{1}{(\epsilon_j - \epsilon_0 - \omega\hbar)^2} N^3 (l^s SL \{ l^{s-1} [S_1 L_1] l, SL \})^2 \\ & \times \left| \sum_q \theta_q^* (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m_l & q & m'_l \end{pmatrix} \langle l \| \hat{r} \| l' \rangle \right|^2 \\ & \times \left| \sum_q \theta_q^* (-1)^{l'-m'_l} \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ -m'_l & q & m''_l \end{pmatrix} \langle l' \| \hat{r} \| l'' \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (24)$$

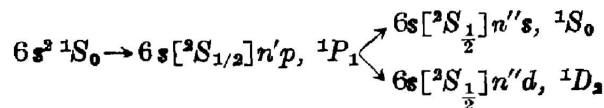
现在讨论属于  $L-S$  耦合的原子双光子过程应满足的选择规则。从(17)和(24)式看出, 必须在这两个表示式中所包含的  $3j$  符号都满足三角条件, 才能保证双光子激发截面不为零。即下边的条件必须同时满足:  $l' - l = \pm 1$ ;  $l'' - l' = \pm 1$ ;  $s' - s = s'' - s' = 0$ ;  $L = L_1 + l$ ,  $\dots$ ,  $|L_1 - l|$ ,  $S = S_1 + s$ ,  $\dots$ ,  $|S_1 - s|$ ;  $L' = L_1 + l'$ ,  $\dots$ ,  $|L_1 - l'|$ ,  $S' = S_1 + s'$ ,  $\dots$ ,  $|S_1 - s'|$ ;  $L'' = L_1 + l''$ ,  $\dots$ ,  $|L_1 - l''|$ ,  $S'' = S_1 + s''$ ,  $\dots$ ,  $|S_1 - s''|$ 。

由以上条件, 可以得到双光子激发截面应满足的选择规则:

$$\left. \begin{aligned} l'' - l = 0, \pm 2, & \quad s'' - s = 0. \\ L'' - L = 0, \pm 2, & \quad S'' - S = 0. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

容易看出, 利用导出的理论公式(24)和(25)式, 无需计算机, 就能比较容易地算出任意原子的双光子激发截面。作为实例, 我们计算 Hg 原子的双光子激发截面。

Hg 原子最外壳层的价电子是  $6s^2$ , 内壳层均是封闭的。根据我们的假定, 即双光子跃迁过程满足亲态结构近似的假定。Hg 原子由基态双光子激发跃迁通道只能取下面的形式:



(24)式中的约化矩阵元  $\langle l \| \hat{r} \| l' \rangle$  和  $\langle l' \| \hat{r} \| l'' \rangle$  能写成:

$$\begin{aligned} \langle l \| \hat{r} \| l' \rangle &= \langle l \| n \| l' \rangle \int R_{nl} R_{n'l'} r^2 dr, \\ \langle l' \| \hat{r} \| l'' \rangle &= \langle l' \| n \| l'' \rangle \int R_{n'l'} R_{n''l''} r^2 dr. \\ \langle l \| n \| l' \rangle &= (-1)^{l+l'} \sqrt{l_{\max}}, \quad (2g = l + 1 + l') \\ \langle l' \| n \| l'' \rangle &= (-1)^{l'+l''} \sqrt{l'_{\max}}. \quad (2g = l' + 1 + l'') \end{aligned}$$

式中  $n$  是沿  $r$  方向的单位矢。在计算上式中的径向积分因子时, 我们近似的用相应的轨道半径代替, 即:

$$\begin{aligned} \int R_{nl} R_{n'l'} r^2 dr &\simeq \int R_{n'l'} R_{n'l'} r^2 dr = \frac{1}{2} \{3n' - l'(l'+1)\} \frac{a_0}{Z}, \\ \int R_{n'l'} R_{n''l''} r^2 dr &\simeq \int R_{n''l''} R_{n''l''} r^2 dr = \frac{1}{2} \{3n'' - l''(l''+1)\} \frac{a_0}{Z}, \end{aligned}$$

我们对几个通道作了计算。将计算结果列入下表:

Table 1 Two-photon excitation cross-section of Hg atom

Two-photon transition levels	wavelength(Å)	$\sigma_L(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$	$\sigma_c(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$
$6^1S_0-7^1S_0$	3128	$1.095 \times 10^{-49}$	
$6^1S_0-8^1S_0$	2687	$7.057 \times 10^{-49}$	
$6^1S_0-6^1D_2$	2804	$6.300 \times 10^{-48}$	$5.601 \times 10^{-48}$

$6^1S_0-6^1P_1$  单光子跃迁波长:  $1849 \text{ \AA}$ 。光源统计因子取  $G=2!$ 。表 1 中  $\sigma_L$  为线偏振光双光子激发截面。 $\sigma_c$  为圆偏振光双光子激发截面。

清华大学物理系马万云同志做过 Hg 原子  $6^1D_2-6^1P_1$  荧光的测量, 以此估计  $6^1S_0-6^1D_2$  双光子激发截面在  $10^{-48} \sim 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$  范围之内<sup>[2]</sup>。从表 1 看出, 我们的计算结果与实验结果在数量级上有较好地符合。

工作中得到四川大学物理系匡一中教授热情帮助, 在此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 巫英坚, 李黎明; 《物理学报》, 1985, **34**, No. 7 (Jul), 933~940。
- [2] 巫英坚, 谢 红; 《物理学报》, 1986, **35**, No. 4 (Apr), 556~559。
- [3] I. I. Sobel'man; 《Introduction to the Theory of Atomic Spectra》, (Pergamon Press Ltd, Oxford, 1972), 313。
- [4] L. D. Landau, E. M. Lifshitz; 《Quantum Mechanics, Third Edition》; (Pergamon Press, Oxford, 1977), 240~242。

## Calculation of atomic two-photon excitation cross section

LI YUANBO

(Department of Physics, Sichuan University)

(Received 23 January 1987; revised 21 May 1987)

### Abstract

On the basis of the irreducible tensor method, we use second quantization to calculate the two-photon excitation cross section. In the calculation, we suppose that two-photon process obeys parentage scheme approximation. On this condition, an approximation formula is developed to calculate two-photon excitation cross section of any atom. The theoretical formula can simplify the calculation process.

As an illustrative example, we have calculated some two-photon excitation cross sections of Hg atom. The theoretical results are in good agreement with experimental data on the order of magnitude.

**Key words:** two-photon excitation cross-section;  $L-S$  coupling.