

碱金属价电子的多光子散射截面*

夏海瑞

(山东大学物理系, 济南 250100)

摘 要 按照辐射场的量子理论, 给出了三光子过程的微分散射截面。在碱金属的实验中, 对高激发态的研究提供了方便。

关键词 多光子过程, 高级微扰, 散射截面。

1 引 言

由于激光光谱技术的发展, 可以借助于多光子过程方便地研究原子、分子激发态的能级结构及测定相关参数, 特别是对电子的高能级束缚态、里德堡态和电离态, 可避免使用紫外光源及紫外探测设备。目前应用较为广泛的是三光子过程的光谱技术, 如图 1 所示, ω_1 或 (和) ω_2 须可调谐。用染料激光、受激拉曼散射光或微波等方法获得调谐光。

对于碱金属, 原子的能级结构相对简单。处于自由状态的低压原子蒸汽在光散射、光吸收和光电离等领域一直是人们感兴趣的课题^[1~8]。对于自由原子状态, 其价电子的势场仍是库仑场, 也是一个近似的库仑场, 尤其是对高能级电子态, 近似效果会很好。这就为理论处理提供了一些方便。考虑到图 1 中(a)是(b)的特殊情况, 本文以(b)为例进行理论分析。

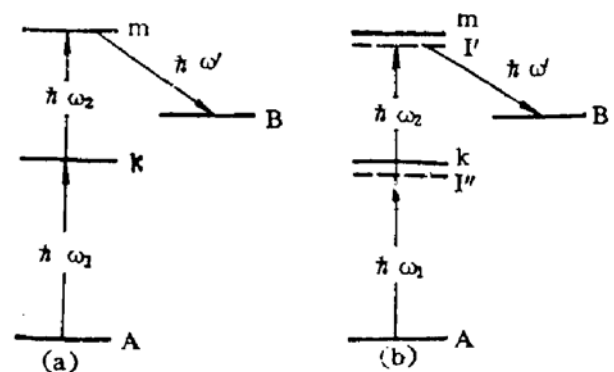


Fig. 1 Two three-photon processes. (a) step excitation by two photons. (b) hyper-Raman scattering

2 三光子过程的微分散射截面

对于较高能级的电子束缚态, 碱金属的自由原子是一个很好的单电子原子近似。根据狄拉克的辐射理论, 原子和辐射场是一个非相对论近似的相互作用系统。在忽略电子自旋时, 系统的哈密顿算符为^[9]。

$$H = H_0 + H_a + H_r, \quad (1)$$

* 山东大学晶体所国家重点实验室资助项目。

收稿日期: 1993年11月29日; 收到修改稿日期: 1994年1月11日

$$H_r = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}\alpha} + 1/2), \quad H_a = \frac{P^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$H_i = H_i^{(1)} + H_i^{(2)} = -\frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{P} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

分别是量子化真空辐射场、自由裸原子及量子化真空辐射场与原子中价电子的相互作用的哈密顿算符。 $H_i^{(1)}$ 为场与电子的直接作用量, $H_i^{(2)}$ 为两个光子通过电子和场的耦合而发生的相互作用能量。 $a_{\mathbf{k}\alpha}$ 和 $a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$ 分别为光子的湮灭算符和产生算符, m 、 e 、 r 和 P 分别为电子的质量、电荷、坐标和广义动量算符。 $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 是描述量子化辐射场的矢量势算符, 在 S 绘景中, 表示式为

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^\alpha, \quad (4)$$

式中 V 为原子和辐射场所处的空间体积, ϵ_0 为真空介电常数, $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}}^\alpha$ ($\alpha=1, 2$) 为光子 (\mathbf{K}, α) 偏振方向上的单位矢量。跃迁几率由系统态矢量所确定的跃迁矩阵元决定。如果散射前原子处于态 A , 入射光子为 (K_1, α_1) 和 (K_2, α_2) ; 散射后原子处于态 B , 出射光子为 (K', α') , 则按高级微扰理论, 三光子过程的跃迁矩阵元为^[10]:

$$T_{if} = T_{if}^{(1)} + T_{if}^{(2)}. \quad (5)$$

$$T_{if}^{(1)} = \sum_{n''} \frac{\langle B, 1_{K'\alpha'} | H_i^{(1)} | n'' \rangle \langle n'' | H_i^{(1)} | n' \rangle \langle n' | H_i^{(1)} | A, 1_{K_1\alpha_1}, 1_{K_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n'}) (E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n''})}, \quad (6)$$

$$T_{if}^{(2)} = \sum_{n''} \left[\frac{\langle B, 1_{K'\alpha'} | H_i^{(1)} | n'' \rangle \langle n'' | H_i^{(2)} | A, 1_{K_1\alpha_1}, 1_{K_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n''})} + \frac{\langle B, 1_{K'\alpha'} | H_i^{(2)} | n'' \rangle \langle n'' | H_i^{(1)} | A, 1_{K_1\alpha_1}, 1_{K_2\alpha_2} \rangle}{(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_{n''})} \right] \quad (7)$$

式中能量 $(E_A + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2)$ 、 $E_{n'}$ 和 $E_{n''}$ 为无微扰系统的哈密顿算符 $H_0 = H_r + H_a$ 的本征态 $|A, 1_{K_1\alpha_1}, 1_{K_2\alpha_2}\rangle$ 、 $|n'\rangle$ 和 $|n''\rangle$ 所分别对应的本征值; $|B, 1_{K'\alpha'}\rangle$ 是系统末态的态矢量, $\sum_{n''}$ 是对系统所有可能的中间态求和。对于(6)式和(7)式, 可能的中间态各有六种。部分时间-空间 Feynman 图如图 2 和图 3 所示。

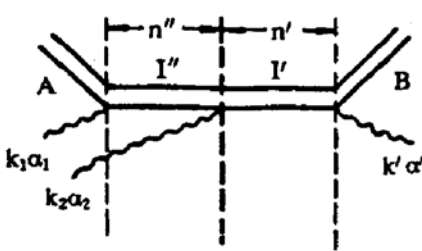


Fig. 2 A possible intermediate state in Eq. (6)

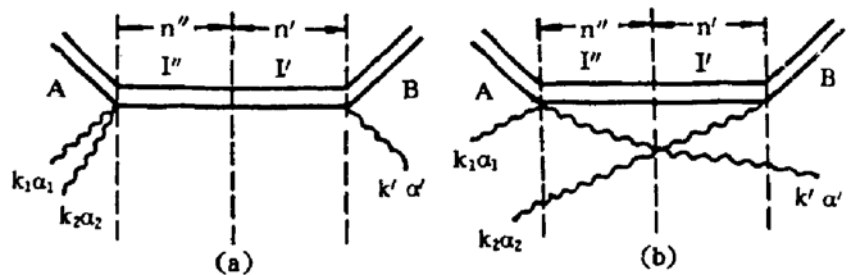


Fig. 3 Two possible intermediate states in Eq. (7)

通过计算可分别得到 $T_{if}^{(1)}$ 和 $T_{if}^{(2)}$ 如下:

$$T_{if}^{(1)} = -\frac{e^3}{m^3} \left(\frac{\hbar}{2V\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\omega_1\omega_2\omega'}} T_s, \quad T_{if}^{(2)} = 0, \quad (8)$$

$$T_s = \sum_{n''} \left[\frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^\alpha)_{Bn''} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_2}^\alpha)_{n''n'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_1}^\alpha)_{n'A}}{(E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2) (E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1)} + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_2}^\alpha)_{Bn''} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_1}^\alpha)_{n''n'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^\alpha)_{n'A}}{(E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1 + \hbar\omega') (E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1)} \right. \\ \left. + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_2}^\alpha)_{Bn''} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_1}^\alpha)_{n''n'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^\alpha)_{n'A}}{(E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1 + \hbar\omega') (E_{n''} - E_A + \hbar\omega')} + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_2}^\alpha)_{Bn''} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^\alpha)_{n''n'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{k}_1}^\alpha)_{n'A}}{(E_{n''} - E_A - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) (E_{n''} - E_A - \hbar\omega_2)} \right]$$

$$+ \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{B I'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_2}^{\alpha'})_{I' I'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{I' A}}{(E_{I'} - E_A - \hbar\omega_2 + \hbar\omega') (E_{I'} - E_A - \hbar\omega_2)} + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{B I'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{I' I'} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_2}^{\alpha'})_{I' A}}{(E_{I'} - E_A - \hbar\omega_2 + \hbar\omega') (E_{I'} - E_A + \hbar\omega')}] , \quad (9)$$

式中考虑到光频范围内偶极近似成立, $(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{B I'} = \langle \mathbf{B} | \mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'} | I' \rangle, \dots, \sum_{I' I''}$ 为对所有可能的原子中间态求和。

将(8)式代入量子理论中的黄金规则^[11], 并除以两个光子 (\mathbf{K}_1, α_1) 、 (\mathbf{K}_2, α_2) 入射时的光通量 $2C/V$, 得到微分散射截面为:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\hbar e^2}{4V \varepsilon_0 m^4} \frac{\omega'}{\omega_1 \omega_2} |T_s|^2, \quad (10)$$

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m C^2} = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}, \quad (11)$$

式中 r_0 为电子的经典半径。

3 讨 论

1) 双光子过程的微分散射截面, 即一级拉曼散射的克喇末-海森堡色散公式为^[9]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1}{m^2} \frac{\omega'}{\omega} \left| \sum_I \left[\frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_1}^{\alpha'})_{B I} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{I A}}{(E_I - E_A - \hbar\omega)} + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{B I} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_2}^{\alpha'})_{I A}}{(E_I - E_A + \hbar\omega')} \right] \right|^2, \quad (12)$$

两式相比, (10)式绝对值号内是高一级的微扰小量, 系数里还多包含了一个很小的因子 $\hbar e^2 / (4V \varepsilon_0 \omega m^2)$, 通常 $V = SL$, L 为拉曼池长, 约为米量级。由此, 这个因子的数量级在可见光频段约为 $\sim 10^{-11}$ 。可见, 在实验中要实现三光子拉曼散射, 是件技术上要求很高的工作。

2) 图 1(a) 的双光子分级激发就是三光子散射中的双共振过程。此时, 只须对(10)式进行修正即可。按照量子理论^[11], 可设共振能级为 $E_I - i\frac{1}{2}\Gamma_I$, Γ_I 是共振能级的宽度, 在代入时, 忽略非共振项, 于是(10)式被修正为:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)' = r_0^2 \frac{\hbar e^2}{4V \varepsilon_0 m^4} \frac{\omega'}{\omega_1 \omega_2} \left| \sum_{R_K R_m} \left[\frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_1}^{\alpha'})_{B R_m} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{R_m R_K} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{R_K A}}{\frac{1}{4} \Gamma_{R_K} \Gamma_{R_m}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{B R_m} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_1}^{\alpha'})_{R_m R_K} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{R_K A}}{\frac{1}{4} \Gamma_{R_K} \Gamma_{R_m} + i \frac{1}{2} \Gamma_{R_K} (\hbar\omega_2 + \hbar\omega')} + \frac{(\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_1}^{\alpha'})_{B R_m} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'})_{R_m R_K} (\mathbf{P} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'})_{R_K A}}{\frac{1}{4} \Gamma_{R_K} \Gamma_{R_m} + i \frac{1}{2} \Gamma_{R_m} (\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)} \right] \right|^2, \quad (13)$$

式中用 R 表示了共振态, 其脚标与图 1 的能级对应, 求和是对具有能量 E_R 的全部态进行, 容易看出, 共振项分别对应于(9)式中的第 1、2、4 项。因为 Γ_R 甚小于原子的能级高度, 实际上只须考虑第一项即能满足要求。此外, $A(\mathbf{r})$ 不作用于原子的态矢量, 所以 \mathbf{P} 与机械动量算符等效, 再利用量子泊松括号

$$\mathbf{P} = \frac{m}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_s], \quad (14)$$

(13)式可简化为更加普遍的形式:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)' = r_0^2 \frac{4\hbar m^2}{V \varepsilon_0 \Gamma_{R_1}^2 \Gamma_{R_2}^2 e^4} \omega_1 \omega_2 \omega'^3 \left| \langle \mathbf{B} | (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1}^{\alpha'}) (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}_2}^{\alpha'}) (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}'_1}^{\alpha'}) | \mathbf{A} \rangle \right|^2, \quad (15)$$

式中 $\mathbf{M} = e\mathbf{r}$ 为原子的电偶极矩算符, 并认为原子激发态寿命近似为常数, 然后利用了 H_s 本征态的完备性。

3) 散射强度为单位时间的跃迁几率与 $\hbar\omega'$ 的乘积。若各光子的简并度用 N 加脚标区别, 则系统初态的态矢量为 $|A, N_{K_1\alpha_1}, N_{K_2\alpha_2}\rangle$, 末态的态矢量为 $|B, N_{K_1\alpha_1}-1, N_{K_2\alpha_2}-1, 1_{K'\alpha'}\rangle$ (不讨论受激情况)。类似于上文的计算, (10)式和(15)式可分别写为

$$I_s = I_1 I_2 r_0^2 \frac{nn_r^2 e^2}{2\epsilon_0 C m^4 \{1 + \exp[-\hbar\omega_{BA}/(kT)]\}} \left(\frac{\omega'}{\omega_1\omega_2}\right)^2 \int_{4\pi} d\Omega |T_s|^2, \quad (16)$$

$$I_s = I_1 I_2 r_0^2 \frac{8 n n_r^2 m^2 \omega'^4}{\epsilon_0 C \Gamma_{K_1}^2 \Gamma_{K_2}^2 e^4 \{1 + \exp[-\hbar\omega_{BA}/(kT)]\}} \int_{4\pi} d\Omega |\langle B | (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{K_1}^{\alpha_1}) (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{K_2}^{\alpha_2}) (\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{K'}^{\alpha'}) | A \rangle|^2, \quad (17)$$

$$I_1 = \frac{C}{V n_r} N_{K_1\alpha_1} \hbar\omega_1, \quad I_2 = \frac{C}{V n_r} N_{K_2\alpha_2} \hbar\omega_2, \quad (18)$$

分别为两束激光的入射强度, n_r 为原子蒸汽的折射率, n 为体积 V 中的原子数, 并考虑温度 T 时按玻耳兹曼分布, 处于初态 A 的原子数为

$$n_A = n / \{1 + \exp[-\hbar\omega_{BA}/(kT)]\}. \quad (19)$$

单光子过程的散射截面在经典场论中早已为人们所熟悉了, 这对于某些量的实验观测是很有帮助的。在多光子过程中, 也有类似的情况, 例如一级拉曼散射的微分散射截面就往往是实验者所必须测量或计算的, 并依此来推求原子、分子等的内部结构信息。由于三光子过程的微分散射截面尚未见报道, 定量的实验结果报道也较少, 所以本文的讨论有一定意义, 给出的有关公式能够解决一些定量计算问题。因为处于自由状态的低气压碱金属原子蒸汽, 尤其是高能级电子激发态, 与氢原子的能级结构有很多类似之处, 其能级因角量子数 l 而分裂变得不明显, 所以其价电子的径向波函数可近似用库仑场的解 $R_{nl}(r)$ 来代替; 而其价电子的势场仍是库力场, 系列球函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 在初等量子理论中也已给出, 因此对于一定的原子态矢量 $|A\rangle$ 或 $|B\rangle$, 相应的定态波函数的形式 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 实际上已是已知的了, 于是(15)式或(17)式中的空间积分, 从而散射强度的空间分布等在实验中将能进行定量对比乃至计算, 这对于高激发态的研究和相关参数, 如能级寿命等的推求是很有帮助的。

本文结论不仅适用于两束激光辐射激发的三光子过程, 同样也适用于由一束激光辐射与一束微波辐射来激发的“三光子”过程。因为对微波场的量子-电磁能量子的描述要比对光子的描述相对简单些。关于电磁场乃至微波场的量子化作者已有描述^[12], 这里从略。从实验手段上看, 激光与微波辐射的结合似乎比两束激光辐射的结合更容易实现三光子过程的激发。这大概是由于微波调谐要比激光调谐更容易实现的原因。此外, 从目前活跃的激光磁共振技术和激光斯塔克光谱技术的研究中也能得到启示。

4) 关于四光子过程的微分散射截面。目前实验上已观察到了四光子过程, 这包括着四波和频和四波差频混频效应。在实验中研究较多的是后者, 即相干反斯托克斯-拉曼散射^[13,14]。鉴于量子场论也已给出了四光子过程的跃迁矩阵元^[10], 所以采用与上文类似的处理方法, 同样能求出相应的微分散射截面。只是要计算的跃迁矩阵元多达 10 项, 共计 87 种可能的中间态, 本文从略。这是目前已获得广泛应用的非线性光学中, 非线性程度最高的一种过程。

参 考 文 献

- [1] M. Rokni, S. Yatsiv, Resonance Raman effect in free atoms of potassium. *Phys. Lett.*, 1967, **A24**(5): 277~278
- [2] S. Yatsiv, M. Rokni, S. Barak, S-8-enhanced and stimulated multiphoton processes in free atoms. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1968, **QE-4**(11): 900~904
- [3] D. Cotter, D. C. Hanna, W. H. W. Tuttlebee *et al.*, Stimulated hyper-Raman emission from sodium vapour. *Opt. Commun.*, 1977, **22**(2): 190~194
- [4] P. Pillet, W. W. Smith, R. Kachru *et al.*, Microwave ionization of Na Rydberg levels. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**(14): 1042~1045
- [5] P. Pillet, H. B. van Linden van den Heuvell, W. W. Smith *et al.*, Microwave ionization of Na Rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, 1984, **30**(1): 280~294
- [6] J. E. Bayfield, L. D. Gardner, P. M. Koch, Observation of resonance in the microwave stimulated multiphoton excitation and ionization of highly excited hydrogen atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**(2): 76~79
- [7] K. A. H. van Leeuwen, G. V. Oppen, S. Renwick *et al.*, Microwave ionization of hydrogen atoms; Experiment versus classical dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**(21): 2231~2234
- [8] T. F. Gallagher, C. R. Mahon, P. Pillet *et al.*, Microwave ionization of hydrogenlike Li and Na atoms. *Phys. Rev. A*, 1989, **39**(9): 4545~4549
- [9] W. H. 路易塞尔著, 陈水, 于熙令译. 辐射的量子统计性质, 1982, 北京, 科学出版社: 317, 353
- [10] W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*. 1954, Third Edition, Oxford University Press: 157
- [11] 余寿绵, 高等量子力学. 1985, 济南, 山东科学技术出版社: 258, 313, 323
- [12] 夏海瑞, 二能级体系中的磁共振, 大学物理, 1992, **11**(7): 1~4
- [13] P. D. Maker, R. W. Terhune, Study of optical effect due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Phys. Rev. (A)*, 1965, **137**(3A): 801~818
- [14] J. J. Barrett, R. F. Begley, Low-power CW generation of coherent anti-Stokes Raman radiation in CH₄ gas. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **27**(3): 129~131

Multiphoton Scattering Cross-Section of the Valence Electron in Alkalis

Xia Hairui

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 29 November 1993; revised 11 January 1994)

Abstract Based on the quantum theory of radiation, the differential scattering cross-section in the process of three-photon is presented. With this result, it is convenient to study the highly excited states in the experiments for alkalis.

Key words multiphoton process, high order perturbation, cross-section of scattering.