

ВЫСШИЕ ПОРЯДКИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ ЭФФЕКТА ШТАРКА НА АТОМНОМ МУЛЬТИПЛЕТЕ

И. Л. Болгова^a, В. Д. Овсянников^a, В. Г. Пальчиков^{b}, А. И. Магунов^c, Г. фон Оппен^d*

^a *Физический факультет Воронежского государственного университета
394006, Воронеж, Россия*

^b *Государственное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
141570, Менделеево, Московская обл., Россия*

^c *Институт общей физики Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^d *Технический университет
D-10623, Берлин, Германия*

Поступила в редакцию 28 ноября 2002 г.

Рассчитывается вклад поправок высших порядков к штарковской энергии в области антипересечения подуровней атомного мультиплета. Излагается теория возмущений для близких уровней, основанная на интегральном уравнении Шредингера с полностью редуцированной функцией Грина. Получены аналитические формулы зависимости расщепления между двумя взаимодействующими подуровнями тонкой структуры от напряженности поля, учитывающие резонансные и нерезонансные поправки четвертого порядка как к диагональным, так и к недиагональным матричным элементам оператора дипольного момента. С помощью метода модельного потенциала Фьюса проведен численный расчет радиальных матричных элементов второго, третьего и четвертого порядков, определяющих изменение энергии перехода между n^3P_0 - и n^3P_2 -подуровнями атома гелия для $n = 2, 3, 4, 5$ в однородном электрическом поле. Показано, что вклад поправок четвертого порядка в окрестности антипересечения уровней для $n = 2, 3, 4, 5$ составляет соответственно 0.1%, 5%, 10%, 15% от общего изменения энергии. Проведен сопоставительный анализ с результатами расчетов, полученными методом диагонализации матрицы энергии, учитывающим наряду с резонансными членами другие состояния дискретного спектра с $n \leq 6$.

PACS: 32.10.Dk, 31.15.Ar, 32.10.-f, 31.25.Jf

1. ВВЕДЕНИЕ

Эффект Штарка в постоянном электрическом поле был рассчитан для водорода и подробно описан в учебниках и монографиях практически сразу после создания квантовой механики (см., например, [1, 2]). Тем не менее это явление до сих пор остается не до конца изученным и продолжает привлекать внимание и в наши дни. Экспериментальные исследования эффекта Штарка стимулируются развитием прецизионных методов лазерной спектроскопии [3–6]. Теоретические расчеты сдвига и уширения штарковских состояний в атомах водорода, выполненные к началу 80-х годов, опирались на ите-

рационную процедуру решения уравнения Шредингера с разделением переменных в параболической системе координат [2]. Мощным импульсом для расчета поправок высших порядков к энергии явилось создание компьютерных программ для аналитических вычислений, позволивших получить общие выражения коэффициентов ряда по степеням напряженности поля как для сдвига, так и для уширения атомных уровней [7, 8]. Аналитическое программирование позволило также получить и общие выражения рядов теории возмущений для волновых функций, матричных элементов и вероятностей радиационных переходов между штарковскими состояниями водорода [9, 10]. Сопоставление численных данных, полученных с помощью этих выражений, с резуль-

*E-mail: palchikov@yahoo.com

татами измерений полевой зависимости вероятности радиационных переходов между высоковозбужденными ридберговскими состояниями [11] показало, что первых трех членов ряда по степеням напряженности поля вполне достаточно для расчета вероятностей переходов практически во всех интересных ситуациях вплоть до такой напряженности поля, при которой возможна надбарьерная ионизация верхнего уровня.

К концу 70-х годов были развиты методы лазерной спектроскопии ридберговских состояний, позволившие накопить большой набор экспериментальных данных по эффекту Штарка в высоковозбужденных многоэлектронных атомах [12–15]. Эти данные стимулировали разработку простых полуэмпирических методов расчета поляризуемостей атомных уровней [16, 17] (в том числе и ридберговских [18]), а также точных *ab initio* методов, позволяющих последовательно учитывать релятивистские и квантовоэлектродинамические эффекты, играющие существенную роль в спектрах ионов высокой кратности ионизации [19–22]. В работах [13–15, 23] уже в достаточно слабых полях было обнаружено отклонение от квадратичного закона для эффекта Штарка на подуровнях мультиплета. Это явление объясняется штарковским взаимодействием подуровней, приводящим к их «расталкиванию» в поле и определяемым гиперполяризуемостью атома. Было показано, что главный («резонансный») вклад в гиперполяризуемость мультиплетного подуровня может быть выражен через тензорную поляризуемость данного мультиплета [24]. В этой связи становится актуальным прецизионный расчет [25] и измерение [3, 5, 26] неприводимых компонент тензора поляризуемости мультиплетных состояний атомов.

Прецизионная информация об эффекте Штарка в высших порядках теории возмущений играет ключевую роль в современных оптических стандартах частоты, основанных на применении магнито-оптических ловушек в сочетании с методами лазерного охлаждения атомов до уровня нескольких нанокельвин [27], а также в задачах стабилизации частоты в атомных эталонах нового поколения — атомных фонтанах [28].

Взаимодействие между подуровнями мультиплета в поле может привести к важному явлению, которое принято называть антипересечением (антикроссингом) [29]. Этот эффект возникает в том случае, если поляризуемость подуровня с большей энергией превышает поляризуемость более низкого по энергии состояния. Тогда в слабом поле происходит сближение подуровней, т. е. уменьшение тонкого расщеп-

ления. В более сильном поле взаимодействие между подуровнями приводит к их расталкиванию, определяемому «резонансной» частью гиперполяризуемости. Напряженность поля, при которой сближение прекращается и начинается расталкивание, и минимальное значение расщепления однозначно определяются атомными восприимчивостями — компонентами поляризуемости и гиперполяризуемости — и могут быть рассчитаны теоретически. Обычно поле при антипересечении уровней достаточно велико, поэтому заметный вклад в энергию состояний могут вносить не только поляризуемости и резонансная часть гиперполяризуемости, но и «нерезонансные» добавки к гиперполяризуемости.

В работе [30] проведен расчет «нерезонансных» поправок четвертого порядка к энергии отдельных подуровней мультиплета атома гелия. При этом резонансная гиперполяризуемость $\gamma^{(res)}$, которая определяется недиагональным матричным элементом оператора взаимодействия атома с полем по состояниям тонкой структуры и выражается через тензорную поляризуемость α^t , рассчитывалась лишь во втором порядке теории возмущений. Это связано с тем, что формально поправки четвертого порядка к недиагональному элементу вносят в выражение для зависящего от напряженности поля F тонкого расщепления $\delta(F)$ поправку порядка F^6/δ , где δ — величина тонкого расщепления при $F = 0$. Однако в области антипересечения амплитуда поля может достигать таких значений, при которых $\alpha^t F^2 \sim \delta$, и поэтому поправки четвертого порядка к диагональным и недиагональным матричным элементам могут давать одинаковый вклад в энергию подуровней мультиплета. Из-за того что тонкое расщепление является быстро убывающей функцией эффективного главного квантового числа атомного уровня $\nu = 1/\sqrt{-2E_n}$ (E_n — энергия связи уровня), $\delta \sim \nu^{-3}$ [31], а поляризуемости и гиперполяризуемости — быстро растущими функциями, $\alpha \sim \nu^7$, $\gamma \sim \nu^{17}$ [32], эффект антипересечения для более высоких уровней возникает в менее сильных полях, а вклад поправок высших порядков при этом становится более важным. Первые расчеты нерезонансной гиперполяризуемости для триплетного состояния 3^3P в атомах гелия [30] показали, что в области антипересечения вклад полевых поправок четвертого порядка к диагональным элементам может в несколько раз превысить ошибки экспериментальных измерений. Поэтому определение поправок к недиагональным элементам также становится актуальным.

Основной целью настоящей работы является

определение вклада поправок четвертого порядка по напряженности поля к энергии мультиплетных состояний атома вблизи антипересечения подуровней тонкой структуры. В разд. 2 дано обобщение теории возмущений высших порядков для вырожденных состояний [33] на случай близких уровней, расщепление между которыми в отсутствие поля отлично от нуля. Получено разложение матричных элементов гамильтониана взаимодействия атома с полем по степеням напряженности F до четвертого порядка включительно. В разд. 3 коэффициенты этого разложения выражены через неприводимые части — скалярные и тензорные поляризуемости и гиперполяризуемости, которые в свою очередь представлены в виде линейных комбинаций радиальных матричных элементов второго, третьего и четвертого порядков. В разд. 4 получены общие выражения для зависящего от поля расщепления двух взаимодействующих подуровней тонкой структуры. Проводится численный расчет зависимости от F для тонкого расщепления n^3P -состояний гелия ($n = 2, 3, 4, 5$), имеющих в отсутствие поля полные моменты $J = 0, 2$ и проекцию $M = 0$. Определен вклад поправок четвертого порядка в области антипересечения уровней.

2. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ ДЛЯ БЛИЗКИХ УРОВНЕЙ

Расчет поправок высших порядков к эффекту Штарка для подуровней атомного мультиплета требует последовательной разработки теории возмущений для близких уровней. Пусть $\hat{H}_0(\mathbf{r})$ — одноэлектронный гамильтониан валентного электрона с собственными функциями $\phi_{nLSJ}(\mathbf{r})$ и собственными значениями E_{nLSJ} , соответствующими подуровням атомного мультиплета с главным квантовым числом n и квантовыми числами орбитального L , спинового S и полного J моментов (гамильтониан $\hat{H}_0(\mathbf{r})$ учитывает спин-орбитальное взаимодействие). Тогда

$$\hat{H}_0(\mathbf{r})\phi_{nLSJ}(\mathbf{r}) = E_{nLSJ}\phi_{nLSJ}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Уравнение Шредингера для атома в постоянном электрическом поле, взаимодействие с которым описывается оператором $\hat{V}(\mathbf{r}) = Fz$,

$$\left(\hat{H}_0(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r})\right)\Psi_{nLSJM}(\mathbf{r}) = E\Psi_{nLSJM}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

спроектируем на волновую функцию одного из состояний вырожденного базиса, предполагая, что все проекции вектора состояния Ψ_{nLSJM} на базисные

векторы являются величинами одного и того же (нулевого) порядка по полю,

$$\langle\Psi_{nLS\lambda M}(\mathbf{r})|\phi_{nLSJ}(\mathbf{r})\rangle = a_J^{(\lambda)}.$$

Здесь $J = J_1, \dots, J_k$, $\lambda = 1, 2, \dots, k$; k — число взаимодействующих подуровней (оно может не совпадать с кратностью мультиплета). Учитывая (1), в результате проектирования получим

$$(E_{nLSJ} - E)a_J + \langle\phi_{nLSJ}|\hat{V}|\Psi\rangle = 0. \quad (3)$$

Далее спроектируем уравнение (2) на функцию Грина $G_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ невозмущенного атома, удовлетворяющую неоднородному уравнению

$$(\hat{H}_0 - \bar{E})G_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4)$$

в правой части которого стоит δ -функция Дирака, а

$$\bar{E} = \frac{1}{k} \sum_{J=J_1}^{J_k} E_{nLSJ} \quad (5)$$

представляет собой среднее значение энергии взаимодействующих подуровней. Для удобства введем следующие обозначения:

$$\varepsilon_J = E_{nLSJ} - \bar{E} \quad (6)$$

для энергии подуровня с данным J относительно среднего значения (5),

$$\Delta E = E - \bar{E} \quad (7)$$

для относительной энергии атома в поле. В результате проектирования получим

$$\Psi(\mathbf{r}) + G_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\hat{V}(\mathbf{r}') - \Delta E\right) |\Psi(\mathbf{r}')\rangle = 0. \quad (8)$$

Выделим из функции Грина, записанной в виде спектрального разложения [16, 17],

$$G_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n'L'S'J'} \frac{\phi_{n'L'S'J'}(\mathbf{r})\phi_{n'L'S'J'}^*(\mathbf{r}')}{E_{n'L'S'J'} - \bar{E}}, \quad (9)$$

состояния рассматриваемого мультиплета, представив ее в виде

$$G_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G'_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{J'=J_1}^{J_k} \frac{\phi_{nLSJ'}(\mathbf{r})\phi_{nLSJ'}^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{J'}}. \quad (10)$$

Подставим выражение (10) в (8). С учетом соотношений (3), (6) получим

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{J'} a_J \phi_{nLSJ'}(\mathbf{r}) - G'_{\bar{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \left(\hat{V}(\mathbf{r}') - \Delta E\right) |\Psi(\mathbf{r}')\rangle. \quad (11)$$

Используя итерационную процедуру, представим формальную запись волновой функции в виде ряда Бриллюэна–Вигнера:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{J'} a_{J'} \times \sum_{q=0}^{\infty} \left[G'_{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\Delta E - \hat{V}(\mathbf{r}')) \right]^q |\phi_{nLSJ'}(\mathbf{r}')\rangle. \quad (12)$$

С помощью формулы для суммы ряда геометрической прогрессии запишем это выражение в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{J'} a_{J'} \left[1 + G'_{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\hat{V}(\mathbf{r}') - \Delta E) \right]^{-1} \times |\phi_{nLSJ'}(\mathbf{r}')\rangle. \quad (13)$$

После подстановки (13) в (3) получим систему однородных уравнений для коэффициентов a_J :

$$\sum_{J'} a_{J'} [W_{JJ'} + (\varepsilon_{J'} - \Delta E)\delta_{JJ'}] = 0, \quad (14)$$

где

$$W_{JJ'} = \langle \phi_{nLSJ} | \hat{V} \left[1 + G'_{\mathbf{E}}(\hat{V} - \Delta E) \right]^{-1} | \phi_{nLSJ'} \rangle \quad (15)$$

— матричный элемент оператора взаимодействия атома с полем \hat{V} , формально включающий в себя все порядки теории возмущений.

При отсутствии внешнего поля ($\hat{V} = 0$) система (14) разрешима, если $\Delta E = \varepsilon_J$. Тогда $a_J = 1$, $a_{J' \neq J} = 0$. При $\hat{V} \neq 0$ система уравнений имеет ненулевое решение, если ΔE удовлетворяет секулярному уравнению:

$$\det \| W_{JJ'} + (\varepsilon_{J'} - \Delta E)\delta_{JJ'} \| = 0. \quad (16)$$

Для решения данного уравнения необходимо знать матричный элемент $W_{JJ'}$, который зависит от напряженности внешнего поля F . Численные расчеты показывают, что при $F < F_0$ (F_0 — поле, при котором верхний подуровень мультиплетта $|nLSJ\rangle$ оказывается над вершиной потенциального барьера) можно использовать разложение $W_{JJ'}$ в ряд по степеням F^2 . Несмотря на то что такой ряд является асимптотическим, несколько его первых слагаемых образуют убывающую последовательность, так что их сумма определяет $W_{JJ'}$ с хорошей точностью вплоть до $F = F_0$. На практике достаточно бывает учесть два первых слагаемых ряда, в которых коэффициенты при F^2 и F^4 определяются соответственно поляризуемостью и гиперполяризуемостью атомного состояния. С учетом того, что

$\Delta E \sim \varepsilon_{J'} \sim F^2 \gg \Delta E F^2 \sim F^4 \gg F^6 \dots$, такое разложение для матричного элемента $W_{JJ'}$ имеет вид

$$W_{JJ'} = F^2 w_{JJ'}^{(2)} + F^4 \Delta E u_{JJ'} + F^4 w_{JJ'}^{(4)}, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} w_{JJ'}^{(2)} &= -\langle nLSJ | z G'_{\mathbf{E}} z | nLSJ' \rangle, \\ u_{JJ'} &= -\langle nLSJ | z (G'_{\mathbf{E}})^2 z | nLSJ' \rangle, \\ w_{JJ'}^{(4)} &= -\langle nLSJ | z G'_{\mathbf{E}} z G'_{\mathbf{E}} z G'_{\mathbf{E}} z | nLSJ' \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

— матричные элементы, содержащие одну, две и три функции Грина. Второе и третье слагаемые в правой части (17) — величины порядка F^4 , при этом для сомножителя ΔE во втором слагаемом достаточно использовать квадратичное приближение. С помощью аппарата теории углового момента [34] данные матричные элементы возможно свести к сумме неприводимых частей, содержащих скалярные и тензорные поляризуемости и гиперполяризуемости.

Общие формулы вырожденной теории возмущений (16)–(18), содержащие полевые поправки второго, третьего и четвертого порядков, могут быть использованы в задачах расчета эффекта Штарка в многоэлектронном атоме. В этом случае вектор состояния $|nLSJ\rangle$ строится в заданной схеме связи угловых моментов (например, в LS - или JJ -представлениях); под оператором z в (18) подразумевается z -компонента дипольного момента атома

$$D = \sum_i^N r_i \cos \theta_i,$$

а $G'_{\mathbf{E}}$ соответствует определению редуцированной функции Грина N -электронного атома.

3. РАЗЛОЖЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА НЕПРИВОДИМЫЕ ЧАСТИ

Используя теорему Вигнера–Эккарта, свойства $6j$ -символов и коэффициентов Клебша–Гордана [34], для первого слагаемого в матричном элементе (17) можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} w_{JJ'}^{(2)} &= \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{j=0,2} C_{J'Mj0}^{JM} \left[\frac{(2J+2)_j (2J'+1)}{(2J+1-j)_{j+1}} \right]^{1/2} a_{JJ'}^{(j)}, \end{aligned} \quad (19)$$

где $(b)_n = b(b+1) \dots (b+n-1)$ — символ Похгаммера,

$$\begin{aligned} \alpha_{JJ'}^{(j)} &= 2(2L+1)C_{1010}^{j0} \left[\frac{(2J+1-j)_{j+1}(2j+1)}{(2J+2)_j} \right]^{1/2} \times \\ &\times \sum_{J''} (-1)^{J+J''} (2J''+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & j \\ J & J' & J'' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \sum_{L'=L\pm 1} (C_{L010}^{L'0})^2 \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ 1 & J'' & L' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} S & L & J' \\ 1 & J'' & L' \end{matrix} \right\} R_{L'J''}^{11}(S) \quad (20) \end{aligned}$$

— неприводимая часть матричного элемента. Мы используем стандартные обозначения для коэффициентов Клебша–Гордана и $6j$ -символов [34]. Радиальный сомножитель в (19) введен для того, чтобы коэффициенты этого разложения, а также коэффициенты разложения неприводимой части (20) по радиальным матричным элементам R были рациональными числами, не содержащими радикалов. Для матричного элемента $(N+1)$ -го порядка с N функциями Грина используется обозначение

$$\begin{aligned} R_{L_1 J_1, L_2 J_2, \dots, L_N J_N}^{n_1 n_2 \dots n_{N+1}}(S) &\equiv \\ &\equiv \langle nLSJ | r_1^{n_1} g_{L_1 J_1}(r_1, r_2) r_2^{n_2} \dots \\ &\dots r_N^{n_N} g_{L_N J_N}(r_N, r_{N+1}) r_{N+1}^{n_{N+1}} | nLSJ' \rangle, \quad (21) \end{aligned}$$

где $g_{L'J'}(r, r')$ — радиальная часть функции Грина (9), определяющая ее разложение в ряд по сферическим гармоникам. Обычно используемые в литературе обозначения для компонент тензора поляризуемости определяются неприводимыми частями диагонального матричного элемента (19): $\alpha_{nLSJ}^s = a_{JJ}^{(0)}$ — для скалярной, $\alpha_{nLSJ}^t = a_{JJ}^{(2)}$ — для тензорной поляризуемости. Таким образом, для диагонального матричного элемента (19) имеем

$$w_{JJ}^{(2)} = -\frac{1}{2} \left[\alpha_{nLSJ}^s + \frac{3M^2 - J(J+1)}{J(2J-1)} \alpha_{nLSJ}^t \right], \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{nLSJ}^s &= \frac{2}{3}(2L+1) \sum_{L'J''} (2J''+1) (C_{L010}^{L'0})^2 \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ 1 & J'' & L' \end{matrix} \right\}^2 R_{L'J''}^{11}(S), \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{nLSJ}^t &= \left[\frac{10(2J-1)_3}{3(2J+2)_2} \right]^{1/2} (2L+1) \times \\ &\times \sum_{J''} (-1)^{J+J''} (2J''+1) \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J & J & J'' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \sum_{L'=L\pm 1} (C_{L010}^{L'0})^2 \left\{ \begin{matrix} S & L & J \\ 1 & J'' & L' \end{matrix} \right\}^2 \times \\ &\times R_{L'J''}^{11}(S). \quad (24) \end{aligned}$$

Разложение на неприводимые части матричного элемента u_{JJ} описывается выражениями, формально полностью совпадающими с (19), (20), (22)–(24) с заменой радиальных матричных элементов с одной функцией Грина на матричный элемент с двумя функциями Грина,

$$\begin{aligned} R_{L'J''}^{11}(S) &= \langle nLSJ | r g_{L'J''}(r, r') r' | nLSJ' \rangle \rightarrow \\ &\rightarrow R_{L'J'', L'J''}^{101}(S) = \\ &= \langle nLSJ | r g_{L'J''}(r, r') g_{L'J''}(r' r'') r'' | nLSJ' \rangle. \end{aligned}$$

Аналогичным образом диагональный матричный элемент четвертого порядка можно выразить через компоненты гиперполяризуемости атомного уровня, имеющего в общем случае три независимые неприводимые части $\gamma_{nLSJ}^{(j)}$, $j = 0, 2, 4$ [17, 30, 32]. Неприводимые части гиперполяризуемости представляют собой линейную комбинацию радиальных матричных элементов четвертого порядка $R_{L_1 J_1, L_2 J_2, L_3 J_3}^{1111}(S)$. Явный вид этих выражений достаточно громоздок, но их можно существенно упростить, если пренебречь влиянием тонкой структуры на величину радиального матричного элемента. В этом приближении матричные элементы (21) уже не зависят от индексов полного момента J_1, J_2, \dots, J_N . В результате зависимость матричных элементов от полного углового момента начального, промежуточных и конечного состояний выражается лишь коэффициентами векторного сложения, суммирование которых (аналогичное суммированию по J'' в (20)) можно выполнить аналитически [34]. После этого матричный элемент четвертого порядка можно представить в виде

$$\begin{aligned} w_{JJ'}^{(4)} &= -\frac{1}{24} \sum_{j=0,2,4} C_{J'Mj0}^{JM} (-1)^{J'+L+S} \times \\ &\times \left[\frac{(2L+1)_{j+1}(2J'+1)}{(2L+1-j)_j} \right]^{1/2} \times \\ &\times \left\{ \begin{matrix} L & L & j \\ J' & J & S \end{matrix} \right\} \gamma_{nLS}^{(j)}, \quad (25) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{nLS}^{(j)} = & 24 \left[\frac{(2L+1-j)_{j+1}(2j+1)}{(2L+2)_j} \right]^{1/2} \times \\ & \times \sum_{j_1 j_2} \sqrt{(2j_1+1)(2j_2+1)} C_{1010}^{j_1 0} C_{1010}^{j_2 0} C_{j_1 0 j_2 0}^{j_0} \times \\ & \times \sum_{L_2} (2L_2+1) \left\{ \begin{matrix} L & L & j \\ j_1 & j_2 & L_2 \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \sum_{L_1 L_3} C_{L_0 10}^{L_1 0} C_{L_2 0 10}^{L_1 0} C_{L_2 0 10}^{L_3 0} C_{L_0 10}^{L_3 0} \left\{ \begin{matrix} L & L_2 & j_1 \\ 1 & 1 & L_1 \end{matrix} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} L & L_2 & j_2 \\ 1 & 1 & L_3 \end{matrix} \right\} R_{L_1, L_2, L_3}^{1111}(S) \quad (26) \end{aligned}$$

— неприводимая часть гиперполяризуемости $|nLS\rangle$ -уровня, не зависящая от полного момента J и одинаковая для всех компонент атомного мультиплета. Подставляя численные значения коэффициентов векторного сложения в (26), получим следующие выражения для трех независимых компонент гиперполяризуемости:

$$\begin{aligned} \gamma_{nLS}^{(0)} = & \frac{8}{5(2L+1)} \left[\frac{2L(L-1)}{2L-1} R_{L-1, L-2, L-1}^{1111}(S) + \right. \\ & + \frac{L(4L^2+1)}{4L^2-1} R_{L-1, L, L-1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{4L(L+1)}{2L+1} R_{L-1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{(L+1)(4L^2+8L+5)}{(2L+1)(2L+3)} R_{L+1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & \left. + \frac{2(L+1)(L+2)}{2L+3} R_{L+1, L+2, L+1}^{1111}(S) \right], \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{nLS}^{(2)} = & -\frac{8L}{7(2L+1)} \left[\frac{4(L-1)}{2L-1} R_{L-1, L-2, L-1}^{1111}(S) + \right. \\ & + \frac{8L^2-6L+5}{4L^2-1} R_{L-1, L, L-1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{8(2L^2+2L+3)}{(2L+1)(2L+3)} R_{L-1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{(2L-1)(8L^2+22L+19)}{(2L+1)(2L+3)^2} R_{L+1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & \left. + \frac{4(L+2)(2L-1)}{(2L+3)^2} R_{L+1, L+2, L+1}^{1111}(S) \right], \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{nLS}^{(4)} = & -\frac{48L(L-1)}{35(4L^2-1)} \left[R_{L-1, L-2, L-1}^{1111}(S) + \right. \\ & + \frac{2L-3}{2L+1} R_{L-1, L, L-1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{2(2L-3)(2L-1)}{(2L+1)(2L+3)} R_{L-1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & + \frac{(2L-1)^2(2L-3)}{(2L+1)(2L+3)^2} R_{L+1, L, L+1}^{1111}(S) + \\ & \left. + \frac{(2L-1)^2(2L-3)}{(2L+3)^2(2L+5)} R_{L+1, L+2, L+1}^{1111}(S) \right]. \quad (29) \end{aligned}$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении все матричные элементы четвертого порядка в базисе состояний мультиплета выражаются через три различные компоненты тензора гиперполяризуемости (27)–(29), зависящие только от главного, спинового и орбитального квантовых чисел. Зависимость $w_{JJ'}^{(4)}$ от J и J' определяется коэффициентами векторного сложения в выражении (25). Как правило, такого приближения вполне достаточно, поскольку матричный элемент четвертого порядка определяет лишь поправку к основной величине, квадратичной по полю.

Если пренебречь влиянием тонкой структуры и на матричные элементы второго и третьего порядков, то можно получить аналогичные (25) выражения и для этих величин:

$$\begin{aligned} w_{JJ'}^{(2)} = & -\frac{1}{2} \sum_{j=0,2} C_{J' M j 0}^{JM} (-1)^{J'+L+S} \times \\ & \times \left[\frac{(2L+1)_{j+1}(2J'+1)}{(2L+1-j)_j} \right]^{1/2} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} L & L & j \\ J' & J & S \end{matrix} \right\} \alpha_{nLS}^{(j)}, \quad (30) \end{aligned}$$

где $\alpha_{nLS}^{(0)} \equiv \alpha_{nLS}^s$ — скалярная, $\alpha_{nLS}^{(2)} \equiv \alpha_{nLS}^t$ — тензорная поляризуемость уровня. Обе эти величины могут быть представлены в виде линейной комбинации радиальных матричных элементов второго порядка:

$$\begin{aligned} \alpha_{nLS}^s = & \frac{2}{3(2L+1)} \times \\ & \times [LR_{L-1}^{11}(S) + (L+1)R_{L+1}^{11}(S)], \quad (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{nLS}^t = & -\frac{2L}{3(2L+1)} \times \\ & \times \left[R_{L-1}^{11}(S) + \frac{2L-1}{2L+3} R_{L+1}^{11}(S) \right]. \quad (32) \end{aligned}$$

При этом скалярная поляризуемость входит только в выражения для диагональных матричных элементов и определяет одинаковый для всех подуровней мультиплета сдвиг энергии, а тензорная определяет различное для разных подуровней расщепление на магнитные компоненты и входит как в диагональные, так и в недиагональные матричные элементы. Выражение для матричного элемента третьего порядка $u_{JJ'}$ получается из (30) с помощью замены $\alpha^{(j)} \rightarrow \beta^{(j)}$, где $\beta^{(j)}$ — суперпозиция радиальных матричных элементов третьего порядка, представляемая соотношениями (31), (32), в которых следует сделать замену $R_{L'}^{11}(S) \rightarrow R_{L'L'}^{101}(S)$.

Используя определение функции Грина (9), нетрудно убедиться в том, что наибольший вклад в радиальные матричные элементы вносят уровни с $n' = n$. Например, в работе [35] было показано, что для $1s3p\ ^3P_J$ -уровней гелия вклад резонансных слагаемых составляет приблизительно 97%. Для циркулярных состояний с $n = L + 1$ доминирующая поправка с $n' = n$ в R_{L+1}^{11} отсутствует и, следовательно, для радиальных матричных элементов в (31) и (32) выполняется условие $R_{L+1}^{11} \ll R_{L-1}^{11}$. При этом условии для циркулярных состояний получаем приближенное равенство $\alpha^s \approx -\alpha^t$.

Заметим также, что соотношение (30) для диагонального матричного элемента определяет, по существу, переход от LS -схемы связи угловых моментов к J -представлению для скалярных и тензорных компонент электрических восприимчивостей второго порядка многоэлектронного атома. Этот переход впервые исследован в работе [36]. Как следует из сравнения (22)–(24) с (30)–(32), скалярные и тензорные компоненты поляризуемости гелиеподобного атома в этих двух представлениях связаны простыми соотношениями:

$$\alpha^s(n^{1,3}L_J) \rightarrow \alpha^s(n^{1,3}L),$$

$$\alpha^t(n^1L_L) \rightarrow \alpha^t(n^1L), \quad (33)$$

$$\alpha^t(n^3L_{L+1}) \rightarrow \alpha^t(n^3L), \quad (34)$$

$$\alpha^t(n^3L_L) \rightarrow \frac{L^2 + L - 3}{L(L + 1)}\alpha^t(n^3L), \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \alpha^t(n^3L_{L-1}) \rightarrow \\ \rightarrow \frac{(L-1)(L+1)(2L-3)(2L+3)}{L^2(2L-1)(2L+1)}\alpha^t(n^3L). \end{aligned} \quad (36)$$

Таблица 1. Коэффициенты синглет-триплетного смешивания гелиеподобного атома

Терм	A_L	B_L
1L_L	$\cos \varphi_{nL}$	$\sin \varphi_{nL}$
3L_L	$-\sin \varphi_{nL}$	$\cos \varphi_{nL}$
$^3L_{L-1}$	0	1
$^3L_{L+1}$	0	1

Аналогичные формулы для скалярных и тензорных компонент гиперполяризуемостей имеют более громоздкий вид и здесь для краткости не приводятся.

В представленных выше формулах не учитывались эффекты синглет-триплетного смешивания возбужденных состояний атома гелия. Вклад этих эффектов довольно существен для состояний с $L \geq 3$; и необходимость их корректного учета определяется в первую очередь задачами сопоставительного анализа данных теории и прецизионных измерений. Для количественного и качественного описания этих эффектов необходимо использовать промежуточную схему связи угловых моментов; при этом волновые функции для компонент атомного мультиплета с $J = L$ определяются суперпозицией состояний в «чистой» LS -схеме связи угловых моментов

$$|nLSJ\rangle = A_L|n^1L\rangle + B_L|n^3L\rangle. \quad (37)$$

Коэффициенты A_L и B_L в (37) вычисляются методом диагонализации матрицы энергии с учетом релятивистских взаимодействий (в первую очередь спин-орбитального взаимодействия) в полном гамильтониане атома (табл. 1).

Для атома гелия численные значения углов смешивания φ_{nL} для $L = 1, 2, 3, 4$ равны $0.02^\circ, 0.5^\circ, 30^\circ, 44^\circ$, соответственно, и они практически не зависят от главного квантового числа валентного электрона [37]. Учет эффектов синглет-триплетного смешивания видоизменяет формулы (23) и (24) и в соответствии с определением (37) компоненты тензора поляризуемости записываются в виде

$$\alpha^s = \frac{2}{3} \sum_{L'J'} \Phi(J, J', L, L'), \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \alpha^t = 4 \left[\frac{5J(2J-1)}{6(2J+3)(J+1)} \right]^{1/2} \times \\ \times \sum_{L'J'} (-1)^{J+J'} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ J & J & J' \end{matrix} \right\} \Phi(J, J', L, L'). \end{aligned} \quad (39)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Phi(J, J', L, L') &= (2J' + 1)L_{>} \times \\ &\times \left[\frac{A_L A_{L'}}{\sqrt{(2L+1)(2L'+1)}} R_{L', J'}^{11}(0) - \right. \\ &\left. - B_L B_{L'} \begin{Bmatrix} L & J & 1 \\ J' & L' & 1 \end{Bmatrix} R_{L', J'}^{11}(1) \right]^2, \quad (40) \end{aligned}$$

$L_{>}$ — наибольшая из величин L и L' .

В результате при использовании промежуточной схемы связи угловых моментов возникает необходимость учета эффектов синглет-триплетного смешивания не только в волновых функциях рассматриваемых состояний с $L \geq 3$, но и в спектре промежуточных состояний. Заметим, что слабая зависимость коэффициентов A_L и B_L от главного квантового числа n позволяет использовать метод функций Грина для суммирования по полному набору промежуточных состояний.

Например, для тензорной компоненты синглетного 1D -уровня гелия нетрудно получить приближенную формулу, в которой учтены эффекты смешивания для F -компоненты промежуточного спектра

$$\begin{aligned} \alpha^t(nd^1D_2) &\approx \alpha^t(nd^1D) - \\ &- \frac{4}{35} R_3^{11}(0) \sin^2 \varphi_{nF} \left[1 - \frac{E_{n^1F} - E_{n^1D}}{E_{n^3F} - E_{n^1D}} \right]. \quad (41) \end{aligned}$$

Численный расчет показал, что вклад эффектов смешивания не превышает 0.1 % при произвольном n . Более интересен случай тензорной компоненты 1F_3 -уровня, поскольку, с одной стороны, для нее существуют экспериментальные данные [38], а с другой, наблюдается сильная зависимость амплитуды эффекта от значения главного квантового числа n :

$$\begin{aligned} \alpha^t(nf^1F_3) &\approx \alpha^t(nf^1F) + \\ &+ \sin^2 \varphi_{nF} \left[\frac{3}{4} \alpha^t(nf^3F) - \alpha^t(nf^1F) \right]. \quad (42) \end{aligned}$$

Иными словами, эффект синглет-триплетного смешивания определяется выражением

$$\sin^2 \varphi_{nF} \left[\frac{3}{4} \alpha^t(^3F) - \alpha^t(^1F) \right]. \quad (43)$$

Так, для $n = 4$ этот эффект аномально велик (20 %), для $n = 5$ его вклад не превышает 1 %, а для $n > 5$ вновь составляет несколько процентов.

Таким образом, матричный элемент (17) с точностью до четвертого порядка по напряженности поля определяется достаточно универсальными для всех

мультиплетных уровней соотношениями (25)–(32), которые могут быть использованы для расчета изменения в поле энергий конкретных атомов с учетом эффектов тонкой структуры атомного мультиплета.

4. ЭФФЕКТ ШТАРКА НА ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ ГЕЛИЯ

В данном разделе рассматривается расчет энергии $n^3P_{0,2}$ -состояний гелия с точностью до поправок четвертого порядка по полю F без учета эффектов синглет-триплетного смешивания в спектре промежуточных состояний. Учет поправок четвертого порядка требуется для поля, соответствующего области антипересечения подуровней триплета, в которой значение разности энергий $\delta_{02} = E_0 - E_2$ минимально. Эффект сближения в слабом поле и последующего расталкивания наблюдается в том случае, когда поляризуемость верхнего подуровня превосходит поляризуемость нижнего. Эта ситуация имеет место для n^3P_J -состояний гелия ($n = 2, 3, \dots$) с $J = 0, 2$ и проекцией полного момента $M = 0$. Состояние с $J = 1$ и $M = 0$ остается при этом изолированным, поскольку для него нет ни одного ненулевого матричного элемента дипольного электрического перехода в состояние с другим значением полного момента J . Изолированными остаются также и подуровни n^3P_J с $|M| = J = 2$. «Расталкивание» взаимодействующих уровней обязано недиагональному матричному элементу оператора $\hat{V}(\mathbf{r})$, дающему положительный вклад в энергию верхнего уровня и отрицательный — в энергию нижнего уровня. Заметим, что состояния с $|M| = 1$ и $J = 1, 2$ рассматриваемых мультиплетов имеют одинаковые поляризуемости и гиперполяризуемости и поэтому сразу же начинают расходиться с ростом напряженности поля за счет взаимодействия между подуровнями, определяемого недиагональным матричным элементом.

4.1. Полевая зависимость для энергий двух взаимодействующих подуровней

Для расчета штарковского расщепления двух близких подуровней с относительными энергетическими сдвигами $\varepsilon_{J_1} = E_1 - \bar{E} = -\delta/2$ и $\varepsilon_{J_2} = E_2 - \bar{E} = \delta/2$, где $\bar{E} = (E_1 + E_2)/2$, необходимо решить секулярное уравнение (16) относительно величины ΔE . Чтобы определить поправки к энергии до четвертого порядка по F включительно, подстав-

ляем выражение (17) для матричного элемента $W_{JJ'}$ в уравнение (16), которое можно представить в виде

$$\det \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{vmatrix} = 0, \quad (44)$$

где

$$\begin{aligned} c_{11} &= -\frac{\delta}{2} - \Delta E + F^2 w_{J_1 J_1}^{(2)} + \\ &+ F^2 \Delta E u_{J_1 J_1} + F^4 w_{J_1 J_1}^{(4)}, \\ c_{12} &= c_{21} = F^2 w_{J_1 J_2}^{(2)} + F^2 \Delta E u_{J_1 J_2} + F^4 w_{J_1 J_2}^{(4)}, \\ c_{22} &= \frac{\delta}{2} - \Delta E + F^2 w_{J_2 J_2}^{(2)} + \\ &+ F^2 \Delta E u_{J_2 J_2} + F^4 w_{J_2 J_2}^{(4)}. \end{aligned} \quad (45)$$

Определение ΔE из (44) с точностью до членов четвертого порядка по полю требует сохранения в уравнении слагаемых до шестого порядка включительно: $\sim (\Delta E)^2 F^2 \sim \Delta E F^2 \delta \sim (\Delta E)^2 \delta \sim \Delta E \delta^2 \sim F^2 \delta^2 \sim F^4 \delta \sim F^6$.

В результате решения квадратного уравнения (44) для зависящего от напряженности поля расщепления двух взаимодействующих подуровней мультиплетта с точностью до членов четвертого порядка можно получить выражение вида

$$\begin{aligned} \delta(F) &= \Delta E^+ - \Delta E^- = \delta \left\{ \left[1 + \frac{F^2}{2} (u_{J_1 J_1} + u_{J_2 J_2}) + \right. \right. \\ &+ \left. \frac{F^2}{\delta} \left(w_{J_2 J_2}^{(2)} - w_{J_1 J_1}^{(2)} + F^2 (g_{J_2} - g_{J_1}) \right) \right]^2 + \\ &+ \left. \frac{4F^4}{\delta^2} \left[w_{J_1 J_2}^{(2)} + F^2 \left(w_{J_1 J_2}^{(4)} + w_{J_1 J_2}^{(2)} \frac{u_{J_1 J_1} + u_{J_2 J_2}}{2} + \right. \right. \right. \\ &\left. \left. \left. + u_{J_1 J_2} \frac{w_{J_1 J_1}^{(2)} + w_{J_2 J_2}^{(2)}}{2} \right) \right]^2 \right\}^{1/2}, \quad (46) \end{aligned}$$

где

$$g_{J_i} \equiv w_{J_i J_i}^{(4)} + w_{J_i J_i}^{(2)} u_{J_i J_i} \quad (47)$$

— гиперполяризуемость подуровня с полным моментом J_i . Заметим, что состояния с полными моментами J_1 и J_2 смешиваются под действием поля, так что полный момент перестает быть интегралом движения.

В аналогичном (46) выражении, полученном в работе [30], где учтены эффекты четвертого порядка лишь в диагональных матричных элементах, отсутствовали все поправки к недиагональному матричному элементу (слагаемое во второй квадратной скобке подкоренного выражения, пропорциональное F^2). В расчете гиперполяризуемости отдельных подуровней в диагональных элементах не учитывалось взаимное влияние уровней, что приводило к другим комбинациям произведений матричных элементов $w^{(2)}$ и u , входящих в величины $g_{J'}$, а также к отсутствию второго слагаемого из первой квадратной скобки (46). Как показывают расчеты, указанные слагаемые в окрестности антипересечения уровней имеют тот же порядок величины, что и учтенные в диагональных элементах.

4.2. Поляризуемости и гиперполяризуемости триплетных уровней гелия

С помощью формулы (46) определим зависимость от напряженности поля тонкого расщепления подуровней триплетных nP -состояний с полными моментами $J_1 = 2$ (нижний подуровень) и $J_2 = 0$ (верхний подуровень) с проекциями на направление поля $M = 0$. Выражения для матричных элементов через неприводимые части согласно (25), (30) имеют вид

$$\begin{aligned} w_{00}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \alpha_{n^3P}^s, & u_{00} &= -\frac{1}{2} \beta_{n^3P}^s, \\ w_{00}^{(4)} &= -\frac{1}{24} \gamma_{n^3P}^{(0)}, \\ w_{22}^{(2)} &= -\frac{1}{2} (\alpha_{n^3P}^s - \alpha_{n^3P}^t), \\ u_{22} &= -\frac{1}{2} (\beta_{n^3P}^s - \beta_{n^3P}^t), \\ w_{22}^{(4)} &= -\frac{1}{24} (\gamma_{n^3P}^{(0)} - \gamma_{n^3P}^{(2)}), \\ w_{20}^{(2)} &= w_{02}^{(2)} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_{n^3P}^t, \\ u_{20} &= u_{02} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \beta_{n^3P}^t, \\ w_{20}^{(4)} &= w_{02}^{(4)} = -\frac{1}{12\sqrt{2}} \gamma_{n^3P}^{(2)}. \end{aligned} \quad (48)$$

Эти же неприводимые части поляризуемостей и гиперполяризуемостей входят в аналогичные выражения для матричных элементов, определяющих зависимость от напряженности поля расщепления со-

стояний $n^3P_1 - n^3P_2$ с проекцией полного момента $|M| = 1$:

$$\begin{aligned} w_{11}^{(2)} = w_{22}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \left(\alpha_{n^3P}^s - \frac{1}{2} \alpha_{n^3P}^t \right), \\ u_{11} = u_{22} &= -\frac{1}{2} \left(\beta_{n^3P}^s - \frac{1}{2} \beta_{n^3P}^t \right), \\ w_{11}^{(4)} = w_{22}^{(4)} &= -\frac{1}{24} \left(\gamma_{n^3P}^{(0)} - \frac{1}{2} \gamma_{n^3P}^{(2)} \right), \\ w_{21}^{(2)} = w_{12}^{(2)} &= -\frac{3}{4} \alpha_{n^3P}^t, \\ u_{21} = u_{12} &= -\frac{3}{4} \beta_{n^3P}^t, \\ w_{21}^{(4)} = w_{12}^{(4)} &= -\frac{1}{16} \gamma_{n^3P}^{(2)}. \end{aligned} \quad (49)$$

Входящие сюда неприводимые части поляризуемости и гиперполяризуемости с помощью (27)–(29), (31), (32) представим через радиальные матричные элементы в виде

$$\begin{aligned} \alpha_{n^3P}^s &= \frac{2}{9} [R_0^{11}(1) + 2R_2^{11}(1)], \\ \alpha_{n^3P}^t &= -\frac{2}{9} \left[R_0^{11}(1) + \frac{1}{5} R_2^{11}(1) \right], \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{n^3P}^{(0)} &= \frac{8}{225} (25R_{010}^{1111}(1) + 40R_{012}^{1111}(1) + \\ &+ 34R_{212}^{1111}(1) + 36R_{232}^{1111}(1)), \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{n^3P}^{(2)} &= -\frac{8}{1575} (175R_{010}^{1111}(1) + 280R_{012}^{1111}(1) + \\ &+ 49R_{212}^{1111}(1) + 36R_{232}^{1111}(1)). \end{aligned} \quad (52)$$

Из формул (51) и (52) следует, что в расчетах скалярных и тензорных компонент гиперполяризуемости возникает необходимость учета F -уровней в спектре промежуточных состояний (в радиальном матричном элементе $R_{232}^{1111}(1)$), для которых эффекты синглет-триплетного смешивания довольно значительны, $\varphi_{nF} \approx 30^\circ$. Однако, как и в приведенных выше оценках поляризуемостей D -уровней, численный вклад этих эффектов в $\gamma^{(0)}$ и $\gamma^{(2)}$ невелик ($\leq 0.1\%$).

Как видно из (46) и (48), подуровни состояния n^3P с $J = 0, 2$ и $M = 0$ в слабом электрическом поле сближаются, если тензорная поляризуемость $\alpha_{n^3P}^t$ положительна. Тогда основное (первое) слагаемое в подкоренном выражении в (46) убывает с ростом F . Убывание продолжается до тех пор, пока оно не

сравнится с возрастающим вторым слагаемым, пропорциональным F^4 при $F = F_a$. При $F > F_a$ уровни начинают расходиться, что и соответствует явлению антипересечения уровней. Подуровни с $J = 1, 2$ и $|M| = 1$, как показывают соотношения (49), расталкиваются, начиная с $F = 0$, поскольку верхний и нижний уровни имеют одинаковые поляризуемости (гиперполяризуемости этих уровней тоже одинаковы). Таким образом, поле F_a , в котором происходит антипересечение, а также величина тонкого расщепления в этом поле $\delta(F_a)$ могут служить количественными характеристиками для определения компонент тензора поляризуемости и гиперполяризуемости рассматриваемых состояний.

Для расчета радиальных матричных элементов в одноэлектронном приближении мы использовали метод функции Грина модельного потенциала Фьюса [16, 17]. Численные значения восприимчивостей α , β и γ для триплетных nP -состояний атомов гелия ($n = 2, 3, 4, 5$), полученные с выбором параметров модельного потенциала, описанным в [25], приведены в табл. 2.

Рассчитанные с помощью этих значений зависимости расщепления $\delta_{02}(F)$ между n^3P_2 - и n^3P_0 -подуровнями тонкой структуры с $M = 0$ от напряженности поля представлены на рис. 1 для состояний с $n = 3$ (а) и $n = 5$ (б). На этом рисунке приводятся рассчитанные по (46) графики зависимости $\delta_{02}^{(2)}(F)$, учитывающей только квадратичные по полю поправки к матричным элементам, и $\delta_{02}^{(4)}(F)$, учитывающей наряду с квадратичными и поправки четвертого порядка. Для всех значений напряженности поля, представленных на рисунках, выполняется соотношение $\delta_{02}^{(4)}(F) < \delta_{02}^{(2)}(F)$.

Для 2^3P -состояний вклад поправок четвертого порядка очень мал, так что даже вблизи антипересечения он составляет менее 0.1% от поправок второго порядка. Для 3^3P -состояний величина поправок четвертого порядка вблизи антипересечения достигает 5% от поправок второго порядка, для 4^3P — 10%, для 5^3P — более 15%. При этом поправки к диагональным элементам в четвертом порядке составляют более половины суммарных поправок четвертого порядка.

В расчетах использовались данные для тонкого расщепления $n^3P_0 - n^3P_2$ триплетных состояний свободного атома δ , имеющиеся в литературе (см., например, [39–42]). Численные значения этих величин представлены в табл. 3. Даны также численные значения расщепления $\delta_{02}(F_a)$ в точке антипересечения уровней, а также соответствующего значения напря-

Таблица 2. Значения скалярной и тензорной поляризуемостей $\alpha^s, \alpha^t, \beta^s, \beta^t$ и гиперполяризуемостей $\gamma^{(0)}, \gamma^{(2)}$ для n^3P -состояний атома гелия (в ат. ед.)

Состояние nL	α^s	α^t	β^s	β^t	$\gamma^{(0)}$	$\gamma^{(2)}$
2^3P	47.95	74.86	4.556(3)	-3.086(3)	7.797(6)	-3.427(6)
3^3P	17255.6	374.0	7.935(6)	-1.031(6)	1.142(11)	-1.911(10)
4^3P	1.697(5)	1.664(3)	1.863(8)	-2.409(7)	1.314(14)	-1.921(13)
5^3P	8.976(5)	7.264(3)	1.936(9)	-2.477(8)	8.895(15)	-1.292(15)

Примечание. Число в скобках определяет степень десяти: $a(k) \equiv a \cdot 10^k$.

Таблица 3. Численные значения расщепления между подуровнями тонкой структуры n^3P_J -состояния с полными моментами $J = 0, 2$ для свободного атома δ и в точке антипересечения уровней с проекцией $M = 0$, а также соответствующие значения напряженности поля F_a в точке антипересечения

Состояние nP	δ , МГц	$\delta_{20}^{(2)}(F_a^{(2)})$, МГц	$F_a^{(2)}$, кВ/см	$\delta_{20}^{(4)}(F_a^{(4)})$, МГц	$F_a^{(4)}$, кВ/см
2^3P	31908	30081.6	617.05	30080.3	617.2
3^3P	8772.5	8243.8	146.31	8216.2	146.91
4^3P	3576.8	3348.7	44.82	3323.8	45.47
5^3P	1797.4	1687.6	15.07	1672.2	15.53

Примечание. Величина $\delta_{20}^{(2)}(F_a^{(2)})$ рассчитана с учетом только квадратичных поправок к матричным элементам и релятивистских поправок к разности скалярных компонент поляризуемостей [25], $\delta_{20}^{(4)}(F_a^{(4)})$ — с учетом поправок четвертого порядка.

женности поля F_a .

Точные оценки вклада состояний непрерывного спектра в расчетах поляризуемостей гелия были нами проведены в работе [35]. Так, для $1snp^3P_{0,2}(n = 2)$ -уровней его вклад в скалярную и тензорную поляризуемости составил 23% и 3%, соответственно, а для $1snp^3P_{0,2}(n > 2)$ -уровней его вклад не превышает одного процента.

Для проверки приведенных выше результатов мы использовали также метод диагонализации матрицы энергии, содержащей дипольные матричные элементы первого порядка с учетом всех возможных подуровней тонкой структуры для состояний с $n \leq 6, n \leq 5$ и $n \leq 4$. Для матричных элементов между состояниями с $n \leq 4$ и $L = 0-3$ нами использовались данные прецизионных релятивистских расчетов, основанных на применении метода конфигурационного взаимодействия, включающего кулоновский и брейтовский операторы взаимодей-

ствия в полном гамильтониане атома [25, 30]. При этом одночастичные базисные орбитали, используемые в методе конфигурационного взаимодействия, включали s -, p -, d -, f -, g -парциальные волны с применением сплайновой аппроксимации для каждой из них. Относительная точность расчетов матричных элементов составила $10^{-4}-10^{-5}$ [25, 30]. Для остальных состояний использовались данные нерелятивистских вариационных расчетов, представленные в работе [43].

На рис. 2 приведены F -зависимости расщепления δ_{02} между n^3P_0 - и n^3P_2 -подуровнями тонкой структуры с $M = 0$ как функции размерности базисного набора в исходной матрице энергии. Полное число матричных элементов для $n \leq 6$ с учетом всех компонент тонкой структуры превышает 10^3 . Как видно на рис. 2а, б, для разности энергий $E(2^3P_0)-E(2^3P_2)$ и $E(3^3P_0)-E(3^3P_2)$ результат практически не зависит от размерности базиса и со-

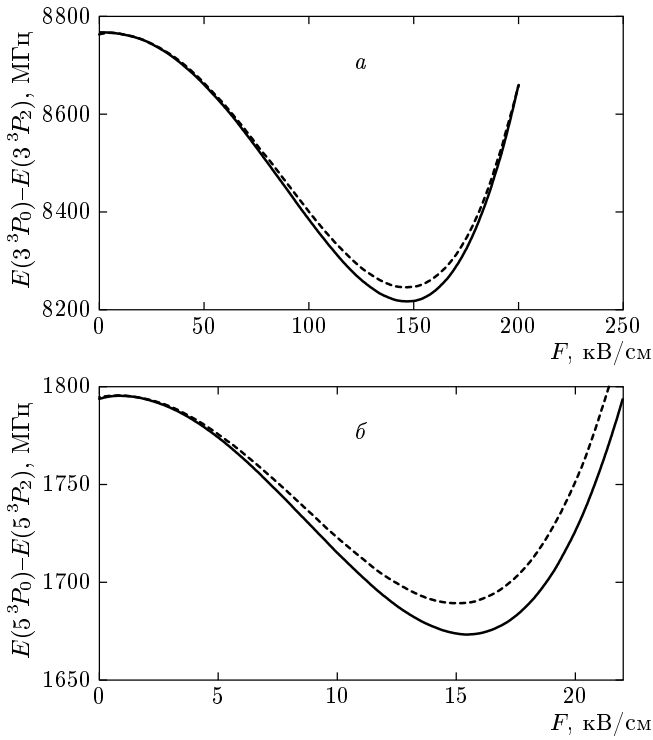


Рис. 1. Зависимость тонкого расщепления δ_{02} между подуровнями с моментами $J = 0$ и $J = 2$ триплетного состояния $1snp\ ^3P_J$ атома гелия от напряженности электрического поля, $n = 3$ (а), 5 (б). Штриховая линия соответствует учету квадратичных по полю поправок к матричным элементам, сплошная — учету поправок второго и четвертого порядков

гласуется с численными данными табл. 3 в пределах нескольких процентов. Данное обстоятельство может служить обоснованием применимости резонансного приближения, обсуждавшегося в разд. 3. Однако для высоковозбужденных состояний гелиеподобных атомов с $n \geq 4$ резонансного приближения недостаточно (рис. 2б), что приводит к необходимости диагонализации матрицы энергии с существенно большим числом базисных элементов.

Таким образом, применение формализма функций Грина для расчета эффекта Штарка позволяет наиболее простым и рациональным способом получать точные значения электрических восприимчивостей как для основных, так и для высоковозбужденных состояний и на их основе проводить исследования F -зависимостей в спектрах гелиеподобных атомных систем.

Для триплетных состояний гелия с $n = 3$ результат экспериментальных измерений δ_{02} в точке анти-

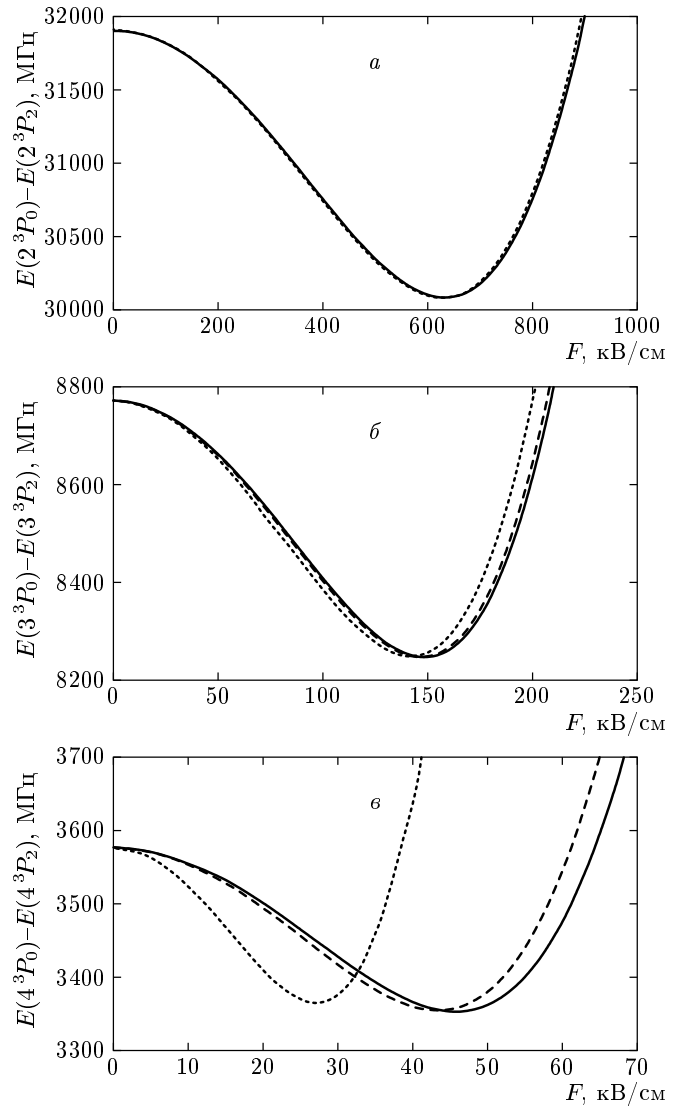


Рис. 2. Зависимость тонкого расщепления δ_{02} между подуровнями с моментами $J = 0$ и $J = 2$ триплетного состояния $1snp\ ^3P_J$ атома гелия от напряженности электрического поля и размерности матрицы энергии. Штриховая линия соответствует учету базисного набора дискретных состояний с $n \leq 4$, пунктирная — с $n \leq 5$, сплошная линия — с $n \leq 6$

пересечения уровней равен $\delta_{02}^{exp} = 8257 \pm 5$ МГц [26]. По мнению авторов этой работы расхождение экспериментального значения с данными теоретического расчета (без учета полевых поправок $\sim F^4$) обусловлено вкладом релятивистских поправок к разности скалярных компонент поляризуемостей атомного мультиплетта. Однако результаты точных релятивистских расчетов поляризуемостей уровней гелия $1s3p\ ^3P_{0,2}$ ($M = 0$) [25, 30] не подтвердили

это предположение; более того, вклад релятивистских поправок оказался противоположным по знаку в сравнении с ожидаемым, т.е. их учет привел к еще большей несогласованности теории и эксперимента: $\delta_{02}^{th} = 8244$ МГц [25, 30]. Данное обстоятельство стимулировало проведение расчетов для эффекта Штарка с учетом высших порядков теории возмущений (гиперполяризуемостей), вклады которых в δ_{02} довольно существенны для сильных полей (порядка 100–200 кВ/см) в точке антипересечения уровней (рис. 1). В работах [25, 30] наряду с релятивистскими поправками к поляризуемости и резонансной гиперполяризуемости вычислены нерезонансные поправки к гиперполяризуемости состояний; при этом полевые поправки $\sim F^4$ учитывались лишь к диагональным матричным элементам секулярного уравнения (16). В целях контроля точности и достоверности проводимых вычислений расчеты в этих работах проводились двумя независимыми способами: с применением метода суммирования релятивистских сил осцилляторов для конечного набора дискретных состояний промежуточного спектра и с использованием функции Грина для модельного потенциала Фьюса. Результаты этих расчетов равны, соответственно, 8231 МГц и 8234 МГц [30]. Учет полного набора поправок $\sim F^4$ как к диагональным, так и к недиагональным матричным элементам уравнения (16) (см. табл. 3) также не приводит к согласованности с результатом измерений, приведенным выше.

Таким образом, согласие результатов теоретических расчетов δ_{02} с соответствующими экспериментальными данными для уровней с $n = 3$ [26] нельзя признать удовлетворительным, что предопределяет актуальность проведения новых измерений параметров антипересечения для триплетных уровней гелия в статическом поле. Детали будущих экспериментальных исследований антипересечения для синглетных и триплетных уровней гелия приведены в [44, 45].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа инициирована в первую очередь потребностями теоретической интерпретации результатов прецизионных измерений интервалов тонкой структуры в атомах гелия (метод антипересечения уровней во внешнем поле с применением лазерной спектроскопии высокого разрешения [26]). Погрешность измерений составляет ± 5 МГц, однако применение здесь микроволновой техники в сочета-

нии с методами лазерного охлаждения атомных пучков позволяет уже в ближайшее время существенно снизить эту величину [44]. Для адекватной интерпретации подобных измерений необходимо учитывать не только квадратичный эффект Штарка, но и вклады теории возмущений высшего порядка, обусловленные нелинейными поправками к индуцированному внешним полем дипольному моменту атома.

В настоящей работе сформулирован подход к расчету эффекта Штарка высших порядков в спектрах гелиеподобных атомных систем. Впервые аналитически и численно исследован полный набор поправок четвертого порядка по внешнему полю с точным учетом эффектов тонкой структуры. В качестве основы для проведения численных расчетов применялся метод модельного потенциала Фьюса [16, 17], выбор параметров которого для метастабильных 3S -состояний определен в работе [25]. Суммирование по полному спектру промежуточных состояний осуществлялось на основе метода функции Грина модельного потенциала, что позволило учесть вклад дискретных состояний и континуума, а также упростить и унифицировать вычисления при надежном контроле точности на всех стадиях теоретического расчета. В работе представлены численные результаты для скалярных и тензорных компонент восприимчивостей второго и четвертого порядков для уровней гелия $1snr\ ^3P_{0,2}$ ($n = 2-5$), определены значения напряженности электрических полей, а также разностей энергий уровней в точке антипересечения с анализом относительного вклада полевых поправок.

Теоретический подход настоящей работы является достаточно универсальным и позволяет получить не только полный набор полевых поправок четвертого порядка в спектре гелиеподобного атома, но и наметить путь систематических расчетов эффекта Штарка в более высоких порядках теории возмущений, представляющих интерес с точки зрения современного эксперимента.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 01-02-97-013Р, международный грант с Немецким научно-исследовательским обществом № 96-02-00257, 436 RUS 113/164/O(R,S)), Фонду гражданских исследований и развития США (US CRDF) и Министерству образования РФ (грант № VZ-010-0) за финансовую поддержку настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1935).
2. H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer-Verlag, Berlin (1957).
3. C. E. Tanner and C. Wieman, *Phys. Rev. A* **38**, 162 (1988).
4. A. Kips, W. Vassen, W. Hogervorst, and P. A. Dando, *Phys. Rev. A* **58**, 3043 (1998).
5. J. Xia, J. Clarke, J. Li, and W. A. van Wijngaarden, *Phys. Rev. A* **56**, 5176 (1997).
6. I. I. Ryabtsev and I. M. Beterov, *Phys. Rev. A* **61**, 063414 (2000).
7. N. Hое, B. d'Elat, and G. Couland, *Phys. Lett. A* **85**, 327 (1981).
8. Р. Д. Дамбург, В. В. Колосов, в сб. *Ридберговские состояния атомов и молекул*, под ред. Р. Ф. Стеббингса и Ф. Б. Даннинга, Мир, Москва (1983), с. 42.
9. A. A. Kamenski and V. D. Ovsiannikov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 491 (2000); *ibid* 5543.
10. А. А. Каменский, В. Д. Овсянников, *ЖЭТФ* **120**, 52 (2001).
11. M. Bellermaun, T. Bergeman, A. Haffmans, P. M. Koch, and L. Sirko, *Phys. Rev. A* **46**, 5836 (1992).
12. R. T. Hawkins, W. T. Hill, F. V. Kovalski, A. L. Shawlow, and S. Svanberg, *Phys. Rev. A* **15**, 967 (1977).
13. M. G. Littman, M. L. Zimmerman, T. W. Ducas, R. R. Freeman, and D. Kleppner, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 788 (1976).
14. T. F. Gallagher, L. M. Humphrey, R. M. Hill, W. E. Cooke, and S. A. Edelstein, *Phys. Rev. A* **15**, 1937 (1977).
15. C. Fabre, S. Haroche, and P. Goy, *Phys. Rev. A* **18**, 229 (1978).
16. Л. П. Рапорт, Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, *Теория многофотонных процессов в атомах*, Атомиздат, Москва (1978).
17. N. L. Manakov, V. D. Ovsiannikov, and L. P. Rapoport, *Phys. Rep.* **141**, 319 (1986).
18. В. А. Давыдкин, Б. А. Зон, *Опт. и спектр.* **52**, 600 (1982).
19. W. R. Johnson and K. T. Cheng, *Phys. Rev. A* **53**, 1375 (1996).
20. V. G. Pal'chikov and V. P. Shevelko, *Reference Data on Multicharged Ions*, Springer, Berlin (1995).
21. K. Pachucki and J. Sapirstein, *Phys. Rev. A* **63**, 012504 (2001).
22. A. K. Bhatia and R. J. Drachman, *Phys. Rev. A* **58**, 4470 (1998).
23. D. Normand, G. Petite, and J. Morellec, *Phys. Lett.* **65A**, 290 (1978).
24. V. A. Davydkin and V. D. Ovsiannikov, *J. Phys. B* **17**, L207 (1984).
25. А. Деревянко, В. Р. Джонсон, В. Д. Овсянников, В. Г. Пальчиков, Д. Р. Планте, Г. фон Оппен, *ЖЭТФ* **115**, 494 (1999).
26. R. Schumann, M. Dammasch, U. Eichmann, Y. Kriescher, G. Ritter, and G. von Oppen, *J. Phys. B* **30**, 2581 (1997).
27. H. Katori, in *Proc. 6th Symposium Frequency Standards and Metrology*, World Scientific, New Jersey (2002), p. 323
28. Yu. S. Domnin and V. G. Pal'chikov, in *Proc. 14th European Frequency and Time Forum*, Italy, Torino (2000), p. 475.
29. В. Г. Показаньев, Г. В. Скроцкий, *УФН* **107**, 623 (1972).
30. A. Derevianko, W. R. Johnson, V. D. Ovsiannikov, V. G. Pal'chikov, D. R. Plante, and G. von Oppen, *Phys. Rev. A* **60**, 986, (1999).
31. И. И. Соболевман, *Введение в теорию атомных спектров*, Наука, Москва (1977).
32. V. A. Davydkin, V. D. Ovsiannikov, and B. A. Zon, *Laser Phys.* **3**, 449 (1993).
33. V. D. Ovsiannikov and S. V. Goossev, *Physica Scripta* **57**, 506 (1998).
34. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
35. A. I. Magunov, V. D. Ovsiannikov, V. G. Pal'chikov, V. A. Pivovarov, and G. von Oppen, in *The Hydrogen Atom*, ed. by S. G. Karshenboim, F. S. Pavone, G. F. Bassani, M. Inguscio, and T. W. Hansch, Springer, Berlin (2001), p. 753.
36. J. P. P. Angel and P. G. H. Sandars, *Proc. Roy. Soc. London A* **305**, 125 (1968).

37. E. S. Chang, *Phys. Rev. A* **35**, 2777 (1987).
38. A. S. Aynacioglu, G. von Oppen, W. D. Porschmann, and D. Szostak, *Z. Phys. A* **303**, 97 (1981).
39. T. A. Miller and R. S. Freund, *Phys. Rev. A* **4**, 81 (1971).
40. T. A. Miller and R. S. Freund, *Phys. Rev. A* **5**, 588 (1972).
41. P. B. Kramer and F. M. Pipkin, *Phys. Rev. A* **18**, 81 (1978).
42. D. H. Yang, P. McNicholl, and H. Metcalf, *Phys. Rev. A* **33**, 1725 (1986).
43. G. W. F. Drake, in *Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics*, ed. by G. W. F. Drake, AIP Press, New York (1996), ch. 11.
44. R. Schumann, C. Schubert, U. Eichmann, R. Jung, and G. von Oppen, *Phys. Rev. A* **59**, 1345 (1999).
45. O. Reusch, C. Dieste, S. Garnica, and G. von Oppen, *J. Phys. B* **34**, 2145 (2001).