

Столкновительный сдвиг частот сверхтонких переходов в атомарном водороде при низких температурах

А. И. Сафонов¹⁾, И. И. Сафонова, И. И. Лукашевич

Российский научный центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.

Анализируются результаты измерений столкновительного сдвига частоты ЭПР в разреженном двух- и трехмерном атомарном водороде при сверхнизких температурах. Кажущееся резкое противоречие теории и эксперимента устраняется при учете соответствия между симметрией состояния пары атомов и величиной их полного электронного спина S . Так, переходы между симметричными и антисимметричными состояниями пары атомов под действием симметричного возмущения запрещены. В случае, когда симметричное состояние является чистым электронным триплетом ($S = 1$), а антисимметричное – синглетом ($S = 0$), это приводит к запрету на триплет-синглетные переходы. Поэтому в газе, полностью поляризованном по электронному и ядерному спинам (сверхтонкое состояние b), столкновительный сдвиг переходов $b \rightarrow c$ и $b \rightarrow a$ равен нулю. Проводится сравнение с экспериментами в ультрахолодных парах щелочных металлов.

PACS: 32.30.Dx, 32.70.Jz, 32.80.Cy, 33.35.+r, 67.65.+z

Столкновения частиц в газе приводят к смещению частот сверхтонких переходов по сравнению с изолированными атомами [1–4]. Столкновительный сдвиг частоты является одним из основных факторов, ограничивающих стабильность современных стандартов времени [5], поэтому глубокое понимание его природы важно не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения. Толчком к настоящей работе послужили эксперименты по измерению столкновительного сдвига частот сверхтонких переходов в двумерном (2D), адсорбированном на поверхности сверхтекучего гелия [3], и трехмерном (3D) [4] спин-поляризованном атомарном водороде при $T \sim 0.1 \div 0.3$ К в магнитном поле 4.6 Тл методами ЭПР и ДЭЯР (двойного электронно-ядерного резонанса). В то время как эксперименты с ультрахолодными парами щелочных металлов [1, 2] демонстрируют великолепное согласие с данными спектроскопических измерений длин рассеяния [6], в атомарном водороде в обоих (2D и 3D) случаях измеренные значения сдвига одного из переходов оказались на два порядка меньше ожидаемых [3, 4]. Напомним, что фактическое отсутствие столкновительного сдвига частоты ЭПР в двумерном водороде наблюдалось уже в экспериментах Шинкода и Харди [7] и позднее в работах Васильева и др. [8, 9]. В качестве объяснения Шляпников, а также Прокофьев и Свистунов [10] указывали, что триплет-синглетные переходы с изменением длины рассеяния в спин-поляризованном ато-

марном водороде невозможны, поскольку поглощение микроволновых квантов спиновой системой происходит когерентно. Однако последовавшие вскоре эксперименты Харбера и др. с ^{87}Rb [1] и детальный анализ Цвирляйна и др. [2] показали, что когерентность взаимодействия спинов с СВЧ полем непосредственно не связана с величиной контактного сдвига.

Резкое противоречие теории и эксперимента в простейшей системе атомов водорода, где большинство результатов может быть с высокой точностью получено аналитически, исходя из первых принципов, казалось бы, ставит под сомнение основы квантовой механики. В настоящей работе показано, что кажущееся противоречие может быть устранено при учете соответствия между симметрией состояния пары атомов и величиной их полного электронного спина S , так что в некоторых случаях триплет-синглетные переходы действительно запрещены.

Чтобы исключить эффекты, связанные с когерентностью, будем считать газ далеким от вырождения. Как известно, в магнитном поле \mathbf{B} основное состояние отдельного атома водорода расщепляется на четыре сверхтонких подуровня [11]:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \cos\theta |\downarrow\uparrow\rangle - \sin\theta |\uparrow\downarrow\rangle, \\ |b\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle, \\ |c\rangle &= \sin\theta |\downarrow\uparrow\rangle + \cos\theta |\uparrow\downarrow\rangle, \\ |d\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\text{tg}2\theta \approx A/2\mu_B B$, сверхтонкая постоянная для водорода составляет $A/h \approx 1420$ МГц, а стрелки $\downarrow\uparrow$

¹⁾e-mail: safonov@issph.kiae.ru

($\downarrow\uparrow$) обозначают проекции спина электрона (ядра) на направление магнитного поля. В сильном поле $\theta \ll 1$ сверхтонкое взаимодействие много меньше зеемановского, поэтому спины электрона и ядра взаимодействуют с магнитным полем практически независимо. Это выражается в малости примеси противоположной ориентации спинов в собственных состояниях a и c . При низких температурах заселены фактически лишь два нижних состояния, a и b . Более того, преимущественная рекомбинация атомов смешанного состояния a с образованием молекул водорода быстро приводит к формированию дважды поляризованного образца, состоящего практически только из атомов в состоянии b со строго определенной проекцией как электронного, так и ядерного спинов [11].

Взаимодействие двух атомов водорода (как и любых других) друг с другом принято описывать с помощью электронных термов, выражающих собой зависимость потенциальной энергии пары V от расстояния R между ядрами для двух (в случае водорода) возможных конфигураций электронных спинов s_1 и s_2 – синглетной (терм ${}^1\Sigma_g^+ \equiv V_s(R)$, спины антипараллельны, полный спин $S = 0$) и триплетной (терм ${}^3\Sigma_u^+ \equiv V_t(R)$, спины электронов параллельны, $S = 1$) [11]. Это эквивалентно симметризации общей волновой функции атомов по отношению к перестановке электронов.

При низких температурах значение энергии среднего поля и величина столкновительного сдвига в газе определяются амплитудой s -рассеяния. Мы не будем учитывать малые парциальные амплитуды рассеяния с отличным от нуля моментом импульса $l \neq 0$. В трехмерном случае они оказываются порядка $(ka)^{2l}$, где k – волновой вектор относительного движения атомов, a – характерный размер потенциала взаимодействия [12]. Длины s -рассеяния для синглетного и триплетного термов существенно отличаются, $a_s = 0.17 \text{ \AA}$ и $a_t = 0.72 \text{ \AA}$ [13]. Это дает достаточно большую величину ожидаемого столкновительного сдвига для сверхтонкого перехода $b \rightarrow c$ с переворотом электронного спина, если считать, что в исходном состоянии два атома взаимодействуют по триплетному потенциалу, а в конечном – по синглетному [3]:

$$\Delta\nu_{bc}(A\text{hokas}) = \frac{4\hbar n}{m}(a_s - a_t). \quad (2)$$

В этом выражении n – плотность газа, m – масса атома.

Амплитуда рассеяния в свою очередь зависит от того, являются рассеивающиеся частицы различимыми или нет. При одинаковом потенциале взаимодействия длина рассеяния неразличимых частиц вдвое

больше, чем различимых (если тождественные частицы образуют бозе-конденсат, длина рассеяния оказывается такой же, как для различимых частиц). Кажется бы, атомы водорода в состояниях a и b различимы, поэтому длина их рассеяния друг на друга будет вдвое меньше, чем для двух атомов b , так как электронные спины в обоих случаях параллельны, и следовательно, атомы взаимодействуют по одному и тому же триплетному потенциалу. Таким образом, ожидаемый сдвиг частоты перехода $a \rightarrow d$ должен быть вдвое меньше сдвига частоты перехода $b \rightarrow c$ [3].

Изложенные выше рассуждения, однако, не вполне корректны. Прежде всего, при решении задачи о рассеянии нельзя считать атомы различимыми, даже если их внутренние спиновые состояния различны, поскольку при рассеянии возможен обмен заведомо тождественными электронами и протонами, из которых состоят атомы. Далее, при описании взаимодействия атомов водорода с помощью четырех электронных термов (трех триплетных, совпадающих в нулевом магнитном поле, и одного синглетного) не учитываются спины ядер I_1 и I_2 . Роль ядерных спинов во взаимодействии двух атомов водорода в нулевом поле подробно рассматривалась в целом ряде работ (см., например, Харриман и др. [14]). В результате учета ядерных спинов возникает уже не четыре, а $4 \times 4 = 16$ различных термов. Взаимная ориентация ядерных спинов атомов, так же как и электронных, накладывает ограничения на возможную симметрию волновой функции пары, получаемой для каждого из термов. Из 16 спиновых состояний пары 10 являются симметричными по отношению к перестановке атомов, а 6 – антисимметричными. Кроме того, при сравнительно небольших расстояниях между атомами 4 состояния отвечают нулевому полному электронному спину, то есть синглетному электронному терму, а остальные 12 – триплетному. На больших расстояниях многие (хотя и не все) состояния не имеют определенного значения полного электронного спина, то есть являются суперпозициями синглетной и триплетной составляющих. Наконец, при удалении атомов друг от друга 16 состояний распадаются на три группы по величине сверхтонкого взаимодействия: 9 с $A/2$, 6 с $-A/2$ и одно с $-3A/2$.

В симметричных спиновых состояниях координатная часть волновой функции пары должна быть четной (атомы водорода являются составными бозонами). Поэтому момент импульса пары относительно центра масс также будет четным. В антисимметричных состояниях момент импульса пары должен быть, напротив, нечетным. В таком случае, например, s -рассеяние вообще невозможно.

Невозмущенный гамильтониан пары атомов в магнитном поле \mathbf{B}_0 с учетом их кулоновского, $E_{\text{coul}}(R) = \frac{1}{2}(V_s + V_t)$, и обменного, $E_{\text{ex}}(R) = \frac{1}{2}(V_s - V_t)$, взаимодействий [14]

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 = & g_e \mu_B \mathbf{B}_0 (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) + g_n \mu_n \mathbf{B}_0 (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) + \\ & + E_{\text{coul}}(R) - E_{\text{ex}}(R) \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 \right) + \\ & + A (\mathbf{s}_1 \mathbf{I}_1 + \mathbf{s}_2 \mathbf{I}_2) + \text{k.e.} \end{aligned} \quad (3)$$

симметричен по отношению к перестановке частиц. Здесь g_e и g_n – факторы Ланде электрона и ядра, μ_B и μ_n – магнетон Бора и ядерный магнетон, соответственно. Гамильтониан возмущения, вызванного СВЧ полем \mathbf{B}_1 ,

$$\hat{H}_{\text{rf}} = g_e \mu_B \mathbf{B}_1 (\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2) + g_n \mu_n \mathbf{B}_1 (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (4)$$

также симметричен. Поэтому симметричные и антисимметричные состояния пары не связаны между собой, а СВЧ-переходы между ними запрещены.

Состояние $|bb\rangle = |1, -1; 1, -1\rangle$ (в базе $|S, m_S; I, m_I\rangle$ значений полного электронного S и полного ядерного I спина пары и их проекций m_S и m_I на направление внешнего поля) является собственным состоянием невозмущенного гамильтониана (3). Оно симметрично по отношению к перестановке атомов (этим же свойством обладает и ряд других состояний с $S = I = 1$). Следовательно, в результате поглощения СВЧ-кванта может, в свою очередь, получиться лишь симметричное состояние, отличающееся от исходного только значением проекции, но не абсолютной величины полного электронного спина: $|1, -1; 1, -1\rangle \rightarrow |1, 0; 1, -1\rangle$ [15]. Состояние же с $S = 0$ (электронные спины атомов антипараллельны, образуя электронный синглет), напротив, антисимметрично, поэтому переход в него запрещен. Иными словами, из двух возможных конечных состояний пары, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|bc\rangle + |cb\rangle)$ и $\frac{1}{\sqrt{2}}(|bc\rangle - |cb\rangle)$, реализуется только симметричная комбинация: $|bb\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|bc\rangle + |cb\rangle)$. Оба атома оказываются в когерентном суперпозиционном состоянии, по-прежнему взаимодействуя по триплетному потенциалу (состояние 3j в обозначениях Харримана и др. [14]). Таким образом, длина рассеяния в конечном состоянии остается равной единице [16].

Приведенное рассуждение очевидным образом обобщается на произвольное количество попарно взаимодействующих атомов, находящихся в дважды поляризованном состоянии. Поэтому, в полном согласии с предположением Шляпникова, Прокофьева и Свистунова [10], при поглощении микроволнового

кванта полностью поляризованным газом не происходит изменения энергии взаимодействия, и столкновительный сдвиг частоты СВЧ-перехода равен нулю. Важно отметить, что этот результат не зависит от величины магнитного поля. Кроме того, все сказанное выше в полной мере относится и к ядерному переходу $b \rightarrow a$. Напомним, что отсутствие контактного сдвига частоты ядерного перехода $b \rightarrow a$ лежит в основе примененного Ахокасом и др. [3] метода выделения сдвига частоты электронного перехода $b \rightarrow c$.

В работе [4] также измерялась величина контактного сдвига перехода $a \rightarrow d$ в трехмерном атомарном водороде. Волновые функции пар $|ab\rangle$ и $|bd\rangle$ являются комбинациями симметричных и антисимметричных частей, поэтому СВЧ-переходы между ними не запрещены. Исходная пара $|ab\rangle$ является собственным состоянием невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 (3), которому отвечает собственное значение энергии взаимодействия $E_{\text{coul}} - E_{\text{ex}} = V_t$, точно такое же, как и для пары $|bb\rangle$. Однако s -рассеяние возможно лишь для симметричной комбинации $\frac{1}{\sqrt{2}}(|ab\rangle + |ba\rangle)$, а антисимметричная комбинация $\frac{1}{\sqrt{2}}(|ab\rangle - |ba\rangle)$ в рассеянии не участвует. В итоге длина рассеяния атома a на атомах b оказывается ровно вдвое меньше, чем атомов b друг на друге. То же самое относится и к средней энергии взаимодействия, приходящейся на один атом a в окружении атомов b :

$$\overline{E_{ab}^{\text{int}}} = \frac{1}{2} \overline{V}_t = \frac{4\pi\hbar^2 a_t n}{m}. \quad (5)$$

Интересно, что такой же результат получается, если считать атомы a и b различимыми. Необходимо подчеркнуть, что указанное двукратное различие энергий взаимодействия лежит в основе анализа экспериментов по магнитному сжатию двумерного атомарного водорода [17, 18]

Благодаря обменному взаимодействию, пара $|bd\rangle$ сама по себе не является собственным состоянием гамильтониана \hat{H}_0 . Записав результат воздействия \hat{H}_0 на пары $|bd\rangle$ и $|ca\rangle$ (ср. [19]):

$$\hat{H}_0 \begin{pmatrix} bd \\ ca \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{\text{coul}} + \frac{A}{2} & -E_{\text{ex}} \\ -E_{\text{ex}} & E_{\text{coul}} - \frac{A}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} bd \\ ca \end{pmatrix}, \quad (6)$$

нетрудно убедиться, что собственными состояниями \hat{H}_0 оказываются линейные комбинации $|bd\rangle \cos \phi - |ca\rangle \sin \phi$ и $|bd\rangle \sin \phi + |ca\rangle \cos \phi$, которым отвечают значения энергии $E_{\text{coul}} \pm \sqrt{(A/2)^2 + E_{\text{ex}}^2}$. Эти смешанные состояния отражают достаточно эффективный процесс беспорогового спинового обмена. В условиях реального эксперимента, однако, средняя

величина контактного взаимодействия много меньше сверхтонкого, $\phi \simeq E_{\text{ex}}/A \ll 1$, так что примесь $|ca\rangle$ в состоянии $|bd\rangle \cos \phi - |ca\rangle \sin \phi$ мала. Собственное значение энергии взаимодействия для пары $|bd\rangle$ в этом случае есть просто E_{cou} . Как и в случае с парой $|ab\rangle$, антисимметричная комбинация $\frac{1}{\sqrt{2}}(|bd\rangle - |db\rangle)$ не участвует в s -рассеянии. Поэтому средняя энергия взаимодействия пары $|bd\rangle$ равна

$$E_{bd}^{\text{int}} = \frac{1}{2} E_{\text{cou}} = \frac{1}{4} (V_s + V_t). \quad (7)$$

Сравнивая (5) и (7) и усредняя по всем атомам газа, находим окончательно столкновительный сдвиг частоты перехода $a \rightarrow d$ в газе атомов b :

$$\Delta\nu_{ad} = \frac{1}{2\pi\hbar} (E_{bd}^{\text{int}} - E_{ab}^{\text{int}}) = \frac{\hbar n}{m} (a_s - a_t). \quad (8)$$

Сдвиг частоты оказывается отрицательным, что соответствует увеличению резонансного значения магнитного поля при регистрации СВЧ-перехода на фиксированной частоте. Найденное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

В экспериментах Харбера и др. [1] измерялся сдвиг частоты двухфотонного перехода между сверхтонкими подуровнями $|\alpha\rangle = |f = 2, m_f = 1\rangle$ и $|\beta\rangle = |1, -1\rangle$ атомов ^{87}Rb в слабом магнитном поле $\mu_B B \ll A$. Указанные состояния выбирались с целью минимизации влияния неоднородности внешнего поля, так как зависимость их энергий от поля в первом приближении одинакова. Как и в рассмотренном выше случае с водородом, симметричность гамильтониана возмущения \hat{H}_{rf} (4) приводит к тому, что при поглощении квантов СВЧ образуется также лишь симметричное состояние $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$. Однако принципиально важно, что в ^{87}Rb , в отличие от водорода, отсутствует однозначная связь между симметрией указанных состояний пары атомов и их мультиплетностью. Значения проекций электронного и ядерного спинов атома рубидия в начальном и конечном состояниях не определены, поэтому электронные термы пар $|\alpha\alpha\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ и $|\beta\beta\rangle$ – смешанные, причем доли синглетной и триплетной составляющих в них различны [20]. Следовательно, контактный сдвиг переходов $|\alpha\alpha\rangle \leftrightarrow |\alpha\beta\rangle \leftrightarrow |\beta\beta\rangle$ отличен от нуля.

Полученная Ахокасом и др. [3] величина столкновительного сдвига перехода $b \rightarrow c$ оказалась не в точности равной нулю. Детальный анализ этого факта выходит за рамки настоящей работы, поэтому ограничимся лишь общими соображениями. Наблюдаемая величина сдвига может быть вызвана отличием от нуля как собственно столкновительного сдвига перехода $b \rightarrow c$, так и сдвига перехода $b \rightarrow a$, который

использовался для исключения дипольной составляющей. В свою очередь, ненулевые сдвиги указанных переходов могут быть обусловлены присутствием в гамильтониане взаимодействия двух атомов недиагональных членов вида $\hat{s}_{ix}\hat{s}_{jz}$ и т.п. Это ведет к появлению малой несимметричной примеси в дважды поляризованных состояниях и, следовательно, к снятию полного запрета на переходы с изменением величины электронного или ядерного спинов [15]. Однако, например, опущенное в (3) дипольное взаимодействие электронных спинов

$$\hat{H}_d \sim \frac{\mu_B^2}{R^3} (\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2 - 3(\mathbf{s}_1 \mathbf{n})(\mathbf{s}_2 \mathbf{n})), \quad (9)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор, соединяющий ядра атомов [14], очевидно симметрично по отношению к перестановке частиц. В этом случае описанный выше запрет на триплет-синглетные переходы, следовательно, сохраняется. В качестве другой возможной причины следует упомянуть конечную примесь противоположной ориентации спинов в состояниях a и c .

В заключение еще раз отметим, что настоящая работа в основном разрешает кажущееся противоречие результатов измерения столкновительного сдвига частот сверхтонких переходов в спин-поляризованном атомарном водороде [3, 4] и в парах ^{87}Rb [1]. Учет симметрии и мультиплетности спиновых состояний пары атомов приводит к согласию измеренных значений сдвига с теоретическими данными по длине рассеяния в атомарном водороде [13].

Авторы благодарят С. А. Васильева, Н. В. Прокофьева, Б. В. Свистунова и Д. В. Ефремова за плодотворные обсуждения.

1. D. M. Harber, H. J. Lewandowski, J. M. McGuirk, and E. A. Cornell, Phys. Rev. A **66**, 053616 (2002).
2. M. Zwierlein, Z. Hadzibabic, S. Gupta, and W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **91**, 250404 (2003).
3. J. Ahokas, J. Järvinen and S. Vasiliev, Phys. Rev. Lett. **98**, 043004 (2007).
4. S. Vasiliev, J. Järvinen, J. Ahokas, and S. Jaakkola, *International Symposium on Quantum Fluids and Solids*, Kazan, 2007.
5. См., например, W. H. Oskay, S. A. Diddams, E. A. Donley et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 020801 (2006).
6. E. G. M. van Kempen, S. J. J. M. F. Kokkelmans, D. J. Heinzen, and B. J. Verhaar, Phys. Rev. Lett. **88**, 093201 (2002).
7. I. Shinkoda and W. N. Hardy, J. Low Temp. Phys. **85**, 99 (1991).
8. S. A. Vasilyev, J. Jarvinen, A. I. Safonov et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 153002 (2002).

9. S. A. Vasilyev, J. Järvinen, A. I. Safonov and S. Jaakkola, *Phys. Rev. A* **69**, 023610 (2004).
10. Г. В. Шляпников, Н. В. Прокофьев, Б. В. Свистунов, частные сообщения.
11. I. F. Silvera and J. T. M. Walraven, *Progress in Low Temperature Physics*, Ed. D. F. Brewer, North-Holland, Amsterdam, 1986, Vol. **X**, p. 139.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, *Теоретическая физика. III. Квантовая механика*, М.: Наука, 1989, стр. 631.
13. C. J. Williams and P. Julienne, *Phys. Rev. A* **47**, 1524 (1993).
14. J. E. Harriman, M. Twerdochlib, M. B. Milleur, and J. O. Hirshfelder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **57**(6), 1558 (1967).
15. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, том I, М.: Мир, 1972, стр. 561.
16. Разрушение когерентности и появление антисимметричной (синглетной) составляющей происходит позднее в результате поперечной релаксации, например, за счет диполь-дипольного взаимодействия при столкновениях с другими атомами.
17. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, I. S. Yasnikov et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4545 (1998).
18. А. И. Сафонов, С. С. Демух, И. И. Сафонова, И. И. Лукашевич, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 605 (2006).
19. H. T. C. Stoof, J. M. V. A. Koelman, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. B* **38**, 4688 (1988).
20. E. G. M. van Kempen, S. J. J. M. F. Kokkelmans, D. J. Heinzen, and B. J. Verhaar, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 093201 (2002).