

Санкт–Петербургский государственный университет

*АНИКИН Алексей Андреевич*

Выпускная квалификационная работа

*Нерезонансные эффекты в одно- и двух-фотонной спектроскопии  
простых атомных систем*

Уровень образования: магистратура

Направление 03.04.02 Физика

Основная образовательная программа ВМ.5511.2020 «Физика»

Научный руководитель:

старший научный сотрудник, кафедра квантовой механики,  
Санкт-Петербургский Государственный Университет  
к.ф.-м.н. Соловьев Дмитрий Анатольевич

Рецензент:

старший научный сотрудник, Лаборатория химии и спектроскопии  
углеродных материалов, Федеральное государственное бюджетное  
учреждение «Национальный исследовательский центр  
«Курчатовский институт»  
к.ф.-м.н. Суясова Марина Вадимовна

Санкт-Петербург

2022 г.

# Содержание

<b>1 Введение</b>	<b>3</b>
1.1 Список обозначений и сокращений . . . . .	4
<b>2 Асимметрия контура линии и нерезонансные эффекты</b>	<b>5</b>
2.1 Амплитуда рассеяния фотона на атоме . . . . .	5
2.2 Вывод Лоренцевского контура спектральной линии в рамках КЭД . . . . .	8
<b>3 Нерезонансные эффекты в полном и дифференциальном сечениях рассеяния</b>	<b>10</b>
3.1 Нерезонансные поправки к полному сечению . . . . .	10
3.2 Дифференциальное сечение рассеяния: два близких резонанса . . . . .	12
<b>4 Угловые корреляции и предел точности прецизионных измерений частот переходов: приложение к одно-фотонной спектроскопии</b>	<b>15</b>
4.1 Эффект квантовой интерференции . . . . .	15
4.2 Приложение к спектроскопии атома водорода . . . . .	17
4.3 Приложение к спектроскопии мюонного водорода . . . . .	19
4.4 Приложение к спектроскопии изотопа гелия-3 . . . . .	21
<b>5 Двух-фотонная спектроскопия водорода и гелия</b>	<b>23</b>
5.1 Двух-фотонная спектроскопия водорода . . . . .	26
5.2 Эксперименты, в которых измеряется заселенность $2s$ состояния . . . . .	29
5.3 Двух-фотонная спектроскопия гелия . . . . .	30
5.4 Эффект термального уширения спектральной линии . . . . .	33
<b>6 Заключение</b>	<b>34</b>
<b>7 Благодарности</b>	<b>35</b>
<b>8 Приложения</b>	<b>35</b>
8.1 Амплитуда рассеяния в нерелятивистском пределе и дипольном приближении . . .	35
8.2 Угловая алгебра для процесса двух-фотонного рассеяния . . . . .	37
8.3 Аналитические выражения для НР поправок к частотам переходов $2s - ns/nd$ . . .	42
<b>Список литературы</b>	<b>44</b>

# 1 Введение

Нерезонансные (НР) эффекты тесно связаны с теорией контура спектральной линии, задача о которой впервые была представлена в атомной физике в рамках квантовой механики Вайскопфом и Вигнером [1]. По мере развития релятивистской квантовой теории поля данная задача была сформулирована уже в рамках квантовой электродинамики (КЭД) и формализма S-матрицы для одно-электронных атомов в работе Ф.Лоу [2]. Позднее, КЭД теория контура линии была рассмотрена для случая много-электронных атомов [3], а затем применена для случая перекрывающихся резонансов в двух-электронных многозарядных ионах [4]. Использование данных подходов вместе с методами, обсуждаемыми в [5,6], позволяет проводить расчеты радиационных КЭД поправок к уровням энергий и вероятностям переходов в атомах и ионах [7,8].

Одним из основных следствий теории контура линии являются НР эффекты и соответствующие поправки к частотам переходов. Наличие НР эффектов было показано Ф.Лоу в рамках формализма S-матрицы в [2], где впервые использовалось резонансное приближение. Позднее, вычисление НР поправок для различных атомов и ионов было проведено в рамках метода контура линии, см. [7] и соответствующие ссылки в указанной работе. Так, в [9,10] было показано, что НР эффекты приводят к асимметрии контура линии и устанавливают предел, в рамках которого физически осмыслено понятие энергии для возбужденных состояний атома. Этот предел соответствует резонансному приближению. Если искажение наблюдаемого контура линии мало, то НР поправки можно приближенно рассматривать как поправки к частотам переходов [7]. Важной особенностью является то, что в отличие от всех других поправок к энергии, НР поправки зависят от процесса, используемого для измерения частоты перехода.

В течение последнего десятилетия НР эффекты привлекли особое внимание и были изучены в ряде теоретических работ [10–15]. В большей степени такое внимание объясняется существенным прогрессом спектроскопических измерений частот переходов [16–18]. В частности, в эксперименте [17] по измерению частоты перехода  $1s - 2s$  была достигнута высочайшая точность – погрешность измерений около 10 Гц. Расчет соответствующих НР поправок в рамках КЭД и метода контура линии был проведен в [14,19]. Важный экспериментальный результат был получен в [18], где был измерен переход  $\text{Lu}_\alpha 1s - 2p$ . Вычисления НР поправок к частоте перехода  $1s - 2p$  были проведены в [10,11,13–15]. Позднее, вычисления, более приближенные к экспериментальным условиям, с учетом интерференции между двумя компонентами сверхтонкого расщепления уровня  $2p$  были проведены в [20].

Однако, детальное сравнение теоретических и экспериментальных результатов может приводить к возникновению расхождений соответствующих значений. Один из самых известных примеров – так называемая "загадка радиуса протона", являющаяся результатом спектроскопических экспериментов с мюонным водородом [21]. Первый шаг на пути к успешному разрешению этой проблемы был сделан в [22], где была учтена асимметрия контура линии перехода  $2s - 4p$  в водороде, что привело к значению зарядового радиуса протона, почти идеально согласующемуся с "мюонным" значением. Последующие эксперименты по электрон-протонному рассеянию и изменению Лэмбовского сдвига [23,24] также привели к значениям, близким к [21].

Демонстрация важности НР эффектов в сечении рассеяния [22] и, в частности, эффекта квантовой интерференции как наиболее существенного НР вклада, привела к широкому обсуждению влияния этих эффектов на другие спектроскопические эксперименты [25–28]. Так, в работе [26] был проведен анализ НР эффектов для случая одно-фотонной спектроскопии, а также обсуждалось приложение к экспериментам по измерению Лэмбовского сдвига и изучению тонкой структуры триплетов гелия. Работы [29–31] также могут быть отнесены к детальному анализу квантовой интерференции как части НР эффектов. В частности, в [31] было показано, что НР эффекты либо пренебрежимо малы, либо выходят далеко за рамки экспериментальной погрешности. Позднее, анализ асимметрии контура линии, проведенный в [32], показал, что существуют так называемые "магические углы", при которых влияние квантовой интерференции сводится к нулю (см. так-

же [33, 34]). Совсем недавно эффект квантовой интерференции был изучен в [30] в приложении к спектроскопии литий-подобных многозарядных ионов (МЗИ). Отдельный интерес для изучения представляет двух-фотонная спектроскопия. В частности, результаты недавней работы [35] по измерению энергии перехода  $2s - 8d$  в водороде вновь указали на имеющиеся расхождения. Влияние эффекта квантовой интерференции на измерение частоты двух-фотонного перехода  $1s - 3s$  в водороде, проводимое, к примеру, в работах [36, 37], было рассмотрено в [38, 39].

В отношении спектроскопии много-электронных систем стоят упоминания легкие двух-электронные атомные системы. Достигнутая за последнее время точность в измерении частот переходов в гелии дала толчок к расчету КЭД поправок вплоть до порядка  $m\alpha^7$  [40, 41]. В результате, в ходе сравнения теоретических результатов и экспериментальных данных было обнаружено заметное расхождение [41] между теоретическим и экспериментальным значениями частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$ . Соответствующие НР поправки к частотам переходов  $2^3S_1 - n^3D_1$  ( $n = 3, 4, 5$ ) были рассчитаны в [41], где было показано, что ранее не учитываемый эффект квантовой интерференции может частично устранить имеющееся расхождение между теорией и экспериментом [42].

Изучение много-фотонных процессов рассеяния и асимметрии контура линии в приложении к астрофизике также представляет определенный интерес [43–45]. Будучи важным инструментом для изучения динамики эволюции Вселенной на ранней стадии развития, необходимым становится аккуратный расчет распространения излучения в межзвездном и межгалактическом пространстве [46, 47], а также соответствующее вычисление сечений рассеяния и контуров линии. До недавнего времени задача о распространении излучения рассматривалась только в резонансом приближении [48–50]. В [48] было показано, что учет асимметрии профиля  $Ly_\alpha$  линии может привести к недооценке красного смещения некоторых астрономических источников на  $\Delta z \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ , что находится на уровне погрешности современных экспериментальных наблюдений [51]. В рамках данной задачи эффект электромагнитной индуцированной прозрачности, приводящий к искажению профиля поглощения, обсуждался в [52–54].

Работы [2, 9, 10, 14, 55–57] открыли целое новое направление исследований, направленных на изучение НР эффектов и их роли в современной спектроскопии и соответствующих астрофизических исследованиях. С тех пор, ряд работ по данной тематике был проведен различными авторами и исследовательскими группами. Так, в работе [58], см. также другие работы этих авторов, для рассмотрения НР эффектов был развит подход с использованием формализма матрицы плотности. Зависимость НР поправок от геометрии эксперимента и его постановки была изучена в [30–32], а также в работах [59] и [39] для случаев одно- и двух-фотонной спектроскопии, соответственно.

Поскольку прецизионная спектроскопия простых атомных систем играет важнейшую роль в современной физике, служащей, например, для точного определения фундаментальных физических констант, все более важным становится учет не только КЭД поправок, но и вычисление НР поправок для каждого конкретного эксперимента. Рассмотрению НР эффектов в приложении к одно- и двух-фотонной прецизионной спектроскопии простых атомных систем и посвящена данная работа.

## 1.1 Список обозначений и сокращений

В работе используются релятивистские единицы, в которых скорость света  $c = 1$ , редуцированная постоянная Планка  $\hbar = 1$  и масса электрона  $m = 1$ . Заряд электрона  $e = -|e|$  связан с постоянной тонкой структуры  $\alpha$  как  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ . Для 4-векторов и тензоров используется стандартное обозначение для ковариантных (нижний индекс) и контравариантных (верхний индекс) компонент, связанных друг с другом метрическим тензором  $g_{\mu\nu} = g^{\mu\nu} = (1, -1, -1, -1)$ , так, что, к примеру, для компонент вектора  $A_\mu$ :  $A_\mu = g_{\mu\nu}A^\nu$  (здесь и далее используется правило Эйнштейна о суммировании по повторяющимся значкам). Греческие индексы пробегают значения (0, 1, 2, 3), латинские (1, 2, 3).

Жирными буквами обозначаются 3-векторы: к примеру,  $\mathbf{r} = (r^1, r^2, r^3)$ . Для пространственного вектора  $\mathbf{r}$  также используется обозначение  $r = |\mathbf{r}|$  и  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ . Единичный радиус-

вектор определяется как  $\mathbf{n} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ . Координатный 4-вектор  $x^\mu = (t, \mathbf{r})$ , 4-вектор импульса  $p^\mu = (\epsilon, \mathbf{p})$ , где  $\epsilon$  – энергия. Волновой 4-вектор фотона  $k^\mu = (\omega, \mathbf{k})$ , где  $\omega$  его частота, а  $\mathbf{k}$  – импульс фотона (волновой 3-вектор). Соответствующие элементы объема  $d^4x = dt d\mathbf{r}$ ,  $d^4p = d\epsilon d\mathbf{p}$  и  $d^4k = d\omega d\mathbf{k}$ . Квадраты 4-векторов:  $x^2 = t^2 - |\mathbf{r}|^2$ ,  $p^2 = \epsilon^2 - |\mathbf{p}|^2$ ,  $k^2 = \omega^2 - |\mathbf{k}|^2$ . Фотонная волновая функция  $A^\mu = (\Phi, \mathbf{A})$ , где  $\Phi$  есть скалярный потенциал, а  $\mathbf{A}$  векторный потенциал электромагнитного поля. Для матриц Дирака 4-вектор записывается в виде  $\gamma^\mu = (\gamma^0, \boldsymbol{\gamma})$ , где  $\gamma^0 = \beta$ ,  $\boldsymbol{\gamma} = \beta\boldsymbol{\alpha}$ . Для этих матриц используется стандартное представление

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $\boldsymbol{\sigma}$  матрицы Паули. Скалярное и векторное произведение 3-векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  обозначается как  $\mathbf{a}\mathbf{b}$  и  $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ , соответственно. Скалярное произведение двух 4-векторов  $a_\mu b^\mu = a_0 b_0 - \mathbf{a}\mathbf{b}$ .

Для матричных элементов данного оператора используется два типа обозначений. Символом  $(\dots)_{A'A}$  обозначается интегрирование по пространственным переменным, взятое с дираковскими волновыми функциями  $\bar{\psi}_{A'} \equiv \psi_{A'}^\dagger \gamma_0$  и  $\psi_A$  (если не оговорено иное), где  $A'$  и  $A$  два набора квантовых чисел. Для элемента S-матрицы между состояниями  $A'$  и  $A$  используются нижние значки  $\hat{S}_{A'A}^{(i)}$ , где верхний значок  $(i)$  соответствует порядку теории возмущений для описываемого процесса.

На протяжении работы также используется ряд сокращений

МЗИ	многозарядный ион
КЭД	квантовая электродинамика
НР	нерезонансный
АЧТ	абсолютно черное тело

## 2 Асимметрия контура линии и нерезонансные эффекты

Одним из наиболее важных следствий КЭД теории контура линии являются НР эффекты. Впервые их существование было показано в основополагающей работе [2], где была сформулирована современная КЭД теория естественного (Лоренцевского) контура линии в рамках резонансного приближения. Соответствующие НР эффектам поправки к частотам переходов устанавливают предел, в рамках которого концепция энергия возбужденного состояния атома имеет физический смысл [7]. Этот предел соответствует резонансному приближению, когда в амплитуде процесса учитывается только доминирующее (резонансное) слагаемое, см. более подробно [7, 8]. Если искажение Лоренцевского контура линии за счет других слагаемых в амплитуде мало, то НР поправки можно рассматривать как сдвиги соответствующих разностей энергий (частот переходов). В отличие от других поправок к энергиям, НР поправки зависят от процесса, использованного в спектроскопических измерениях частот переходов, и, поэтому, становится необходимым рассмотрение НР эффектов для каждого конкретного эксперимента. Можно утверждать, что НР поправки устанавливают принципиальный предел точности определения атомных стандартов частоты. Причиной этому служит то, что профиль линии при учете НР эффектов становится асимметричным, а уникального метода определения положения резонанса не существует (см. обсуждение ниже).

В данном разделе рассматривается полностью релятивистский вывод дифференциального и полного сечений рассеяния в рамках КЭД теории и формализма S-матрицы, что дает исчерпывающее описание НР эффектов и их влияния на определение частот переходов.

### 2.1 Амплитуда рассеяния фотона на атоме

Рассмотрим процесс рассеяния фотона на одно-электронном атоме. Соответствующие диаграммы Фейнмана представлены на Рис.1. Обозначим начальное, промежуточное и конечное состояние

электрона как  $i$ ,  $n$  и  $f$ , соответственно, а квантовые числа налетающего и рассеянного фотонов  $\{\omega j_\gamma m_\gamma s\}$  и  $\{\omega' j'_\gamma m'_\gamma s'\}$ , где  $\omega$  это частота, а  $j_\gamma m_\gamma$  обозначают угловой момент фотона и его проекцию,  $s$  является четностью состояния фотона.

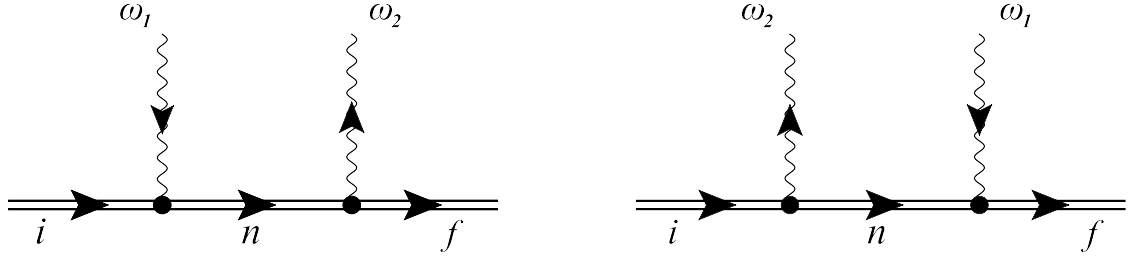


Рис. 1: Рассеяние фотона на связанном электроне. Волнистая линия обозначает поглощение фотона (стрелка к вершине) или излучение фотона (стрелка от вершины), двойная сплошная линия обозначает связанный электрон в поле ядра (картина Фарри);  $\omega_1, \omega_2$  частоты поглощенного и испущенного фотонов, соответственно,  $i, n$  и  $f$  обозначают начальное, промежуточное и конечное состояния электрона.

Матричный элемент процесса рассеяния в рамках формализма S-матрицы может быть записан в виде

$$S_{fi}^{(2)} = (-ie)^2 \int d^4x d^4y \left[ \bar{\psi}_f(x) \gamma^\mu A_\mu^{(\mathbf{k}_2, e_2)^*}(x) S(x, y) \gamma^\nu A_\nu^{(\mathbf{k}_1, e_1)}(y) \psi_i(y) + \bar{\psi}_f(x) \gamma^\nu A_\nu^{(\mathbf{k}_1, e_1)}(x) S(x, y) \gamma^\mu A_\mu^{(\mathbf{k}_2, e_2)^*}(y) \psi_i(y) \right]. \quad (2)$$

Здесь  $\psi_A(x) = e^{-iE_A t} \psi(\mathbf{x})$  является решением уравнения Дирака для связанного электрона в состоянии  $A$  и

$$A_\mu^{(\mathbf{k}, e)}(x) = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} e_\mu^{(\lambda)} e^{-ikx}, \quad (3)$$

есть фотонная волновая функция в координатном представлении, где  $\omega = |\mathbf{k}|$ ,  $e_\mu^{(\lambda)}$  компоненты 4-вектора поляризации фотона, а  $x^\mu = (t_x, \mathbf{x})$  и  $y^\mu = (t_y, \mathbf{y})$  координатные 4-векторы. Комплексное сопряжение фотонной волновой функции в (2) означает испускание фотона. Нормировка в (3),  $\sqrt{2\pi/\omega}$ , выбрана чтобы получить Кулоновское взаимодействие между электроном и ядром  $Ze^2/r$ .

В (2)  $S(x, y)$  обозначает Фейнмановский пропагатор связанного электрона, который можно представить в виде разложения по собственным функциям [60]

$$S(x, y) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega e^{i\Omega(t_x - t_y)} \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{x}) \bar{\psi}_n(\mathbf{y})}{E_n(1 - i0) + \Omega}, \quad (4)$$

где суммирование пробегает весь Дираковский спектр энергий электрона в поле ядра. Рассмотрение реальных фотонов ведет к условию поперечности и  $\gamma^\mu e_\mu^{(\lambda)} = \mathbf{e}\boldsymbol{\alpha}$  с 3-вектором поперечной поляризации фотонов  $\mathbf{e}$ , и соответствующей волновой функцией поперечных фотонов

$$\mathbf{A}_{\mathbf{k}, e} = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} \mathbf{e} e^{-ikr}. \quad (5)$$

Интегрирование по временам и частоте  $\Omega$  в (2) приводит к

$$S_{fi}^{(2)} = -2\pi i \delta(E_i + \omega_1 - E_f - \omega_2) U_{fi}^{(2)}, \quad (6)$$

где  $U_{fi}^{(2)}$  есть амплитуда одно-фотонного рассеяния  $i + \gamma \rightarrow f - \gamma$  [7, 8]

$$U_{fi}^{(2)} = e^2 \left[ \sum_n \frac{(\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, e_2}^*)_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_1, e_1})_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{(\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_1, e_1})_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, e_2}^*)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_f + \omega_1} \right]. \quad (7)$$

$\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}, e}$  и  $\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}, e}^*$  есть операторы поглощения и излучения фотонов, соответственно. Тогда дифференциальное сечение рассеяния может быть представлено следующим образом

$$d\sigma_{fi} = 2\pi |U_{fi}^{(2)}|^2 \delta(E_i + \omega_1 - E_f - \omega_2) \frac{d\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3}. \quad (8)$$

где  $d\mathbf{k}_2 = \omega_2^2 d\omega_2 d\mathbf{n}_{k_2}$ ,  $\omega_2 = |\mathbf{k}_2|$  есть частота фотона и  $\mathbf{n}_{k_2} = \mathbf{k}_2/|\mathbf{k}_2|$  – вектор направления распространения фотона.

Матричные элементы в (7) можно вычислить используя разложение по парциальным волнам

$$e e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{j_\gamma m_\gamma s} [e \mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s)}(\mathbf{n}_k)] \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s)*}(\mathbf{n}_r), \quad (9)$$

с обозначениями  $\mathbf{n}_r = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$  и  $\mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s)}$  для компонент вектор-потенциала:

$$\mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(-1)}(\mathbf{n}_r) = \sqrt{\frac{j_\gamma}{2j_\gamma + 1}} g_{j_\gamma - 1}(kr) \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma - 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r) + \sqrt{\frac{j_\gamma + 1}{2j_\gamma + 1}} g_{j_\gamma + 1}(kr) \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma + 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r), \quad (10)$$

$$\mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(0)}(\mathbf{n}_r) = g_{j_\gamma}(kr) \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma m_\gamma}(\mathbf{n}_r), \quad (11)$$

$$\mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(+1)}(\mathbf{n}_r) = \sqrt{\frac{j_\gamma + 1}{2j_\gamma + 1}} g_{j_\gamma - 1}(kr) \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma - 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r) + \sqrt{\frac{j_\gamma}{2j_\gamma + 1}} g_{j_\gamma + 1}(kr) \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma + 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r). \quad (12)$$

Здесь компоненты сферического тензора  $\mathbf{Y}_{jm}^{(s)}$  определены как

$$\mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(-1)}(\mathbf{n}_r) = \sqrt{\frac{j_\gamma}{2j_\gamma + 1}} \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma - 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r) - \sqrt{\frac{j_\gamma + 1}{2j_\gamma + 1}} \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma + 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_r), \quad (13)$$

$$\mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(0)}(\mathbf{n}_k) = \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma m_\gamma}(\mathbf{n}_r), \quad (14)$$

$$\mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(+1)}(\mathbf{n}_k) = -\sqrt{\frac{j_\gamma + 1}{2j_\gamma + 1}} \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma - 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_k) - \sqrt{\frac{j_\gamma}{2j_\gamma + 1}} \mathbf{Y}_{j_\gamma j_\gamma + 1 m_\gamma}(\mathbf{n}_k). \quad (15)$$

Сферический вектор  $\mathbf{Y}_{jlm}$  в (13)-(15) определяется выражением

$$\mathbf{Y}_{j_\gamma l_\gamma m_\gamma}(\mathbf{n}_k) = \sum_{m_\gamma \mu} C_{l_\gamma m_\gamma 1 \mu}^{j_\gamma m_\gamma} Y_{l_\gamma m_\gamma}(\mathbf{n}_k) \chi_\mu, \quad (16)$$

где  $\chi_\mu$  есть спиновая функция частицы с единичным спином, а  $Y_{lm}$  сферическая функция. Функция  $g_{j_\gamma}(kr)$  в (10)–(12) связана со сферической функцией Бесселя  $j_{j_\gamma}(kr)$ :

$$g_{j_\gamma}(kr) = 4\pi i^{j_\gamma} j_{j_\gamma}(kr). \quad (17)$$

Используя (10)–(12), оператор в матричных элементах (7) можно записать в виде мультипольного разложения

$$\alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k},e}^* = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega}} \sum_{j_\gamma m_\gamma s} [e \mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s)}(\mathbf{n}_{\mathbf{k}})] \alpha \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s)*}. \quad (18)$$

Наконец, вводя обозначения

$$C_{j_\gamma m_\gamma s_2}^{j_\gamma m_\gamma s_1}(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{\mathbf{k}_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{\mathbf{k}_2}) = [e \mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_1)}(\mathbf{n}_{\mathbf{k}_1})] [e_2 \mathbf{Y}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_2)}(\mathbf{n}_{\mathbf{k}_2})]^*, \quad (19)$$

можно записать амплитуду перехода (7) в виде [61]:

$$U_{fi}^{(2)} = e^2 \frac{2\pi}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left[ \sum_{\substack{j_\gamma m_\gamma s_1 \\ j_\gamma m_\gamma s_2}} C_{j_\gamma m_\gamma s_2}^{j_\gamma m_\gamma s_1}(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{\mathbf{k}_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{\mathbf{k}_2}) \times \right. \quad (20) \\ \left. \times \left\{ \sum_n \frac{(\alpha \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_2)*})_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_1)})_{ni}}{E_n(1-i0) - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{(\alpha \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_1)})_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{j_\gamma m_\gamma}^{(s_2)*})_{ni}}{E_n(1-i0) - E_i - \omega_2} \right\} \right],$$

где фотоны определенного типа учетны в виде коэффициента (19).

В резонансном приближении предполагается, что в процессе  $i + \gamma_1 \rightarrow f + \gamma_2$  существует промежуточное (резонансное) состояние  $r$ , для которого частота поглощенного фотона  $\omega_1$  равняется разности энергий  $E_r - E_i$ . Тогда ведущий вклад в сечении рассеяния возникает от слагаемого с  $n = r$  в первой сумме в фигурных скобках в (20), в котором энергетический знаменатель обращается в нуль. Соответствующая расходимость должна быть регуляризована учетом бесконечного набора Фейнмановских графиков, представляющих собой однопетлевые собственноэнергетические поправки к энергии связанного электрона [2, 7]. Таким образом в энергетическом знаменателе появляется мнимая добавка – естественная ширина линии  $\Gamma_r$ , а квадрат модуля регуляризованного резонансного слагаемого и будет давать профиль линии процесса (см. детали, например, в [7, 8]).

## 2.2 Вывод Лоренцевского контура спектральной линии в рамках КЭД

Чтобы получить стандартный Лоренцевский контур спектральной линии в рамках КЭД, нужно рассмотреть процесс резонансного упругого рассеяния фотона на атомном электроном в основном состоянии  $a$ . Используя формализм S-матрицы в картине Фарри [60, 62, 63], в рамках резонансного приближения, можно привести амплитуду (20) процесса, изображенного на Рис. 1, к виду:

$$U_{aa}^{\text{sc}} = \frac{\langle a | \alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, e_2} | r \rangle \langle r | \alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_1, e_1}^* | a \rangle}{E_r - E_a - \omega}. \quad (21)$$

Из выражения (21) можно определить амплитуду излучения  $U_{ra}^{\text{em}}$  следующим образом

$$U_{ra}^{\text{em}} = \frac{\langle r | \alpha \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, e_2}^* | a \rangle}{E_r - E_a - \omega}. \quad (22)$$

Здесь предполагается, что в рамках резонансного приближения можно разделить процессы поглощения и излучения, см. [7].

В случае резонансного процесса возбуждения данное выражение имеет расходимость при  $\omega = E_r - E_a$ . Для того, чтобы избежать этой расходимости, рассматривается бесконечный ряд из диаграмм, в которых во внутреннюю электронную линию, изображенную на Рис. 2, добавляются



собственно-энергетические вставки "loop after loop", см. [2]. Прделав стандартные выкладки, получаем геометрическую прогрессию [63], которая в итоге дает амплитуду  $U_{ra}^{\text{em}}$  в виде:

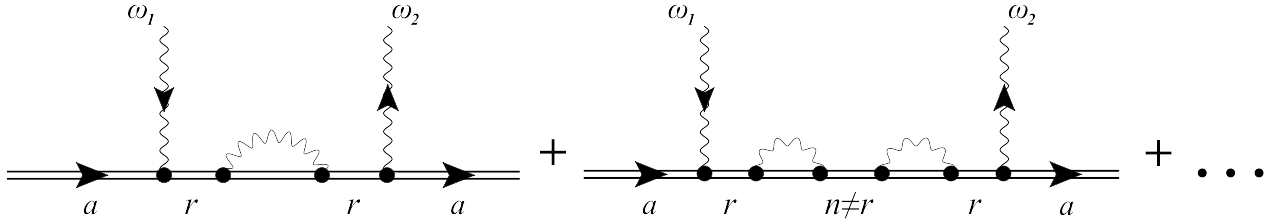
$$U_{ra}^{\text{em}} = \frac{\langle r | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, \mathbf{e}_2}^* | a \rangle}{E_r - E_a - \omega + \langle r | \hat{\Sigma}(E_r) | r \rangle} \quad (23)$$

где  $\langle r | \hat{\Sigma}(E_r) | r \rangle$  есть диагональный матричный элемент оператора собственной энергии электрона,  $\hat{\Sigma}(E_r)$ :

$$\langle r | \hat{\Sigma}(E_r) | r \rangle = \frac{e^2}{2\pi i} \sum_n \langle rn | \frac{1 - \boldsymbol{\alpha}_1 \boldsymbol{\alpha}_2}{r_{12}} I_n(r_{12}; E_r) | nr \rangle, \quad (24)$$

$$I_n(r_{12}; E_r) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i|\Omega|r_{12}} d\omega}{E_n(1 - i0) - E_r - \Omega}. \quad (25)$$

Рис. 2: Собственно-энергетические вставки во внутреннюю электронную линию в случае резонанса при  $n = r$ . Суммирование бесконечного ряда таких диаграмм приводит к возникновению диагонального матричного элемента оператора собственной энергии электрона (24) в знаменателе выражения (23), см. детали в [7, 8].



Матричный элемент  $\langle ab | X | ba \rangle$  понимается как

$$\langle ab | X | ba \rangle = \langle a(1)b(2) | X(1, 2) | b(1)a(2) \rangle \quad (26)$$

где 1, 2 это различные электронные координаты,  $\boldsymbol{\alpha}_{1,2}$  матрицы Дирака, действующие на волновые функции электронных координат 1, 2 соответственно,  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . Суммирование в (24) распространяется на весь Дираковский спектр энергий электрона.

Вещественная часть матричного элемента  $\langle r | \hat{\Sigma}(E_r) | r \rangle$  расходится и должна быть перенормирована [64]. Перенормировка вещественной части матричного элемента (24) представляет собой в старшем порядке вклад в Лэмбовский сдвиг уровня  $r$ :

$$\text{Re} \langle r | \hat{\Sigma}_{\text{REN}}(E_r) | r \rangle = L_r^{\text{SE}}. \quad (27)$$

Однако, как будет показано ниже, вещественная часть не играет существенной роли в нерезонансных вкладах к контуру Лоренца, в то время как мнимая часть матричного элемента (24) является принципиальной. Можно аналитически показать, см. [63], что

$$\text{Im} \langle r | \hat{\Sigma}_{\text{REN}}(E_r) | r \rangle = -\frac{\Gamma_r}{2}, \quad (28)$$

где  $\Gamma_r$  есть ширина возбужденного атомного состояния  $r$ . Отметим, что в отличие от вещественной части, мнимая часть  $\langle r | \hat{\Sigma}_{\text{REN}}(E_r) | r \rangle$  не имеет расходимости и не требует перенормировки.

Подставляя (27), (28) в (23), находим

$$U_{ra}^{\text{em}} = \frac{\langle r | \boldsymbol{\alpha} A_{\mathbf{k}_2, e_2}^* | a \rangle}{E_r + L_r^{\text{SE}} - E_a - \omega - \frac{i}{2} \Gamma_r}. \quad (29)$$

Теперь выражение для  $U_{ra}^{\text{em}}$  регулярно, полюс сдвинут в комплексную плоскость. В общем случае собственно-энергетические поправки к энергии  $E_a$  также должны быть учтены в (29) [7]. Если  $a$  является основным состоянием, то ширина  $\Gamma_a$  равняется нулю. В других случаях контур линии содержит сумму ширин [8]. Лэмбовский сдвиг  $L_a^{\text{SE}}$  можно получить учетом электронных собственно-энергетических петлевых вкладов во внешнюю электронную линию на Рис. 2, см. [7], что не играет роли в рамках нашего рассмотрения, поскольку  $L_a^{\text{SE}}$  можно включить в определение резонансной частоты перехода  $\omega_0 = E_r - E_a$ .

Чтобы получить профиль излучения, нужно возвести в квадрат модуль выражения (29), умножить на фазовый объем  $d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$ , и проинтегрировать по направлениям распространения излученного фотона, а также просуммировать по поляризациям. В нерелятивистском пределе и в рамках дипольного приближения, справедливых для атома водорода,  $\langle r | \boldsymbol{\alpha} A_{\mathbf{k}, e}^* | a \rangle = \frac{e}{\sqrt{\omega}} \langle r | \mathbf{e} \mathbf{p} | a \rangle$ , где  $\mathbf{p}$  есть оператор импульса электрона,  $m$  его масса. Множитель  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  возникает из нормировки потенциала электромагнитного поля [63]. Таким образом, получаем стандартное выражение для Лоренцевского контура

$$\phi_L(\omega) d\omega = \frac{1}{N} \sum_e \int \frac{\omega d\omega d\mathbf{n}_k}{(2\pi)^3} |U_{ra}^{\text{em}}|^2 = \frac{1}{N} \frac{W_{ra} d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{1}{4} \Gamma_r^2}, \quad (30)$$

где

$$W_{ra} = \frac{4}{3} e^2 \omega_0 |\langle r | \mathbf{p} | a \rangle|^2 \quad (31)$$

есть вероятность перехода  $r \rightarrow a + \gamma$ , а  $\omega_0$  соответствующая резонансная частота  $\omega_0 = E_r - E_a$  и  $N$  – нормировка контура.

В выражениях (30), (31) для вероятности  $W_{ra}$  положено  $\omega = \omega_0$ , а  $L_r^{\text{SE}}$  опущена, при этом разность Лэмбовских сдвигов  $L_a^{\text{SE}}$  и  $L_r^{\text{SE}}$  может быть отнесена к определению  $\omega_0$ . Вероятность перехода совпадает с парциальной шириной уровня  $r$ :  $W_{ra} = \Gamma_{ra}$ . Если не существует других каналов распада для состояния  $r$ , кроме  $r \rightarrow a$ , то  $\Gamma_{ra} = \Gamma_r$ . Нормировочная константа определяется из условия:

$$\int \phi_L(\omega) = 1. \quad (32)$$

В резонансном приближении интегрирование в (32) может быть распространено от  $\omega = -\infty$  к  $\omega = \infty$ . Тогда, интегрирование приводит к  $N = N^{(0)} \equiv 1/2\pi$ .

## 3 Нерезонансные эффекты в полном и дифференциальном сечениях рассеяния

### 3.1 Нерезонансные поправки к полному сечению

В данном разделе рассматриваются НР поправки к полному сечению для случая одно-фотонного рассеяния на атоме водорода, см. [10, 13]. Опуская сверхтонкую структуру уровней, имеем набор квантовых чисел для данного состояния атома  $n l j m$ , где  $n$  главное квантовое число,  $l$  орбитальный угловой момент электрона,  $j$  полный угловой момент электрона ( $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ ) и  $m_j$  его проекция.

Полное сечения фотонного рассеяния получается интегрированием выражения (20) по направлениям вылета испущенного фотона  $\mathbf{n}_{k_2}$  и суммированием по его поляризациям  $\mathbf{e}_2^*$ . Если налетающее излучение изотропно и неполяризовано, то необходимо провести дополнительное интегрирование по  $\mathbf{n}_{k_1}$  и усреднение по поляризациям  $\mathbf{e}_1$ . Тогда, интегрируя по направлениям распространения фотонов, суммируя по поляризациям фотонов и по проекциям полного углового момента электрона в конечном состоянии  $m_{j_f}$ , а также усредняя по проекциям полного момента в начальном состоянии  $m_{j_i}$ , получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{fi} = & \frac{e^4}{(2\pi)^3} \frac{\omega(\omega_0 - \omega)}{(2j_i + 1)(2j_{\gamma_2} + 1)} \sum_{m_{j_f} m_{j_i}} \sum_{\substack{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1 \\ j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}} \left| \sum_{m_r} \frac{(\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{fr} (\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{ri}}{\omega_0 - \omega - \frac{i}{2} \Gamma_r} + \right. \\ & \left. + \sum_{n \neq r} \frac{(\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{ni}}{E_n - E_i - \omega} + \sum_n \frac{(\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{fn} (\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{ni}}{E_n - E_f + \omega} \right|^2, \end{aligned} \quad (33)$$

где было использовано свойство ортогональности для  $C_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}^{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1}$  [8, 61], а также  $\omega_0 \equiv E_r - E_i$ . Здесь и далее мы также пренебрегаем зависимостью  $\Gamma_r$  от частоты, полагая, что искажением за счет "крыльев" Лоренцевского контура можно пренебречь в рамках данного приближения (детали см. в [10]). Тогда, полное сечение рассеяния может быть записано в виде суммы двух вкладов

$$\sigma_{fi} = \sigma_{fi}^{(0)} + \sigma_{fi}^{(1)}, \quad (34)$$

где  $\sigma_{fi}^{(0)}$  есть резонансный вклад

$$\sigma_{fi}^{(0)}(\omega j s) = e^4 \frac{\omega_{ri} \omega_{rf}}{(2\pi)^4} \frac{2j_r + 1}{(2j_{\gamma} + 1)(2j_i + 1)} \frac{\Gamma_{fr} W_{ir}(j s)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4}}, \quad (35)$$

а  $\sigma_{fi}^{(1)}$  представляет собой нерезонансную добавку к  $\sigma_{fi}^{(0)}$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{fi}^{(1)}(\omega j s) = & 2e^4 \frac{\omega_{ri} \omega_{rf}}{(2\pi)^4} \frac{2j_r + 1}{(2j_{\gamma} + 1)(2j_i + 1)} \operatorname{Re} \left[ \sum_{n \neq r} \frac{\Gamma_{rf;fn} W_{ir;ni}(j s)}{(\omega_0 - \omega - \frac{i}{2} \Gamma_r)(E_n - E_r)} + \right. \\ & \left. + \sum_n \frac{\Gamma_{rf;ni} W_{ir;fn}(j s)}{(\omega_0 - \omega - \frac{i}{2} \Gamma_r)(E_n - E_f + \omega_0)} \right]. \end{aligned} \quad (36)$$

В (35) и (36) введены следующие обозначения [4, 9, 10]

$$W_{AB;CD}(j_{\gamma} s) = \frac{2\pi}{2j_D + 1} \sum_{\substack{m_A m_B \\ m_C m_D}} \sum_{m_{\gamma}} (\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma} m_{\gamma}}^{(s)*})_{AB} (\alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma} m_{\gamma}}^{(s)})_{CD}, \quad (37)$$

$$W_{AB} \equiv W_{AB;BA}(j_{\gamma} s), \quad (38)$$

$$\Gamma_{AB;CD} = \sum_{j' s'} W_{AB;CD}(j' s'), \quad (39)$$

так что  $\Gamma_{AB;BA} \equiv \Gamma_{AB}$  есть парциальная ширина уровня  $A$ .

Определяя резонансную частоту перехода  $i + \gamma_1 \rightarrow r$  как максимум сечения рассеяния (34), находим НР поправку в виде

$$\delta_{\text{NR}} = -\frac{1}{4} \frac{\Gamma_r^2}{\Gamma_{fr} W_{ir}} \operatorname{Re} \left[ \sum_{n \neq r} \frac{\Gamma_{rf;fn} W_{ir;ni}(j_{\gamma} s)}{E_n - E_r} + \sum_n \frac{\Gamma_{rf;ni} W_{ir;fn}(j_{\gamma} \lambda)}{E_n - E_f + \omega_0} \right]. \quad (40)$$

Для  $Ly_\alpha$  перехода в атоме водороде ( $i = f = 1s, r = 2p$ ), численный расчет выражения (37) был проведен в [10]. Результат равен

$$\delta_{NR} \equiv \delta_{1s,1s}^{(2p)} = -2.93 \text{ Hz.} \quad (41)$$

Стоит отметить, что в эксперименте  $Ly_\alpha$ –резонанс состоит из двух пиков, соответствующих двум компонентам тонкой структуры. В нерелятивистском приближении НР поправка (41) к этим двум пикам одна и та же.

Похожие вычисления были проведены в [10] для перехода  $2s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ . Получившаяся НР поправка равна

$$\delta_{2s,1s}^{(2p_{1/2})} = -1.51 \text{ Hz.} \quad (42)$$

Значения, даваемые выражениями (41) и (42), по порядку величины значительно меньше, чем погрешности соответствующих экспериментов по измерению перехода  $Ly_\alpha$  и наиболее точного спектроскопического измерения частоты перехода  $1s - 2s$ . Для двух-фотонного перехода  $2s - 1s$  в атоме водорода экспериментальная погрешность составляет примерно 11 Гц при относительной погрешности  $10^{-15}$  [17], в то время как для перехода  $Ly_\alpha$  частота была измерена с намного большей погрешностью (около 1 МГц) [65]. Тем не менее, именно НР поправки к полному сечению рассеяния устанавливают принципиальный предел точности измерений частоты переходов в экспериментах по рассеянию фотонов, определяя асимметрию контура линии, которая не может быть сведена к нулю, см. обсуждение в [19, 57, 66]. Причиной этому служит тот факт, что при наличии асимметрии невозможно уникальным образом определить максимум контура линии, который и определяет положение резонанса (частоты перехода). Так, к примеру, для случая дифференциального сечения рассеяния, рассмотренного далее, учет НР поправок приводит к тому, что возникает три значения одной и той же частоты перехода (57), отличающие друг от друга на величины НР поправок, большие, чем экспериментальная погрешность. Принципиальное отличие НР эффектов для случая полного сечения рассеяния, рассмотренного выше, состоит в том, что они (а значит, и асимметрия контура линии) не могут быть сведены к нулю ни при каких условиях, что влечет за собой неоднозначность определения частоты с точностью, большей, чем величина НР поправок к полному сечению рассеяния.

### 3.2 Дифференциальное сечение рассеяния: два близких резонанса

Удобно представить амплитуду рассеяния фотона (см. (20)) в виде

$$U_{fi}^{(2)} = e^2 \frac{2\pi}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left[ \sum_{\substack{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1 \\ j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}} C_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}^{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1} (\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{k_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{k_2}) \left\{ \sum_{m_r} \frac{(\alpha A_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{fr}}{E_r - E_i - \omega_1 - \frac{i}{2} \Gamma_r} (\alpha A_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{ri} + \right. \right. \quad (43) \\ \left. \left. + \sum_{n \neq r} \frac{(\alpha A_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{fn}}{E_n - E_i - \omega_1} (\alpha A_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{ni} + \sum_n \frac{(\alpha A_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)})_{fn}}{E_n - E_i - \omega_2} (\alpha A_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*})_{ni} \right\} \right].$$

Здесь в нерезонансных вкладах инфинитезимальные части  $(1 - i0)$  отброшены в знаменателях, поскольку теперь расходящиеся члены отсутствуют. В резонансном приближении предполагается, что  $\Gamma_r$  не зависит от частоты  $\omega_1$  и операторы излучения фотона, даваемые выражением (18), взяты при фиксированных энергиях перехода, т.е. при  $\omega_1 = E_r - E_i$  и  $\omega_2 = E_r - E_f$ . Оставляя только первый (резонансный) член в (43), и производя интегрирование по  $\omega_2$  в (8), получаем соответствующее симметричное относительно резонансной частоты  $\omega_0 \equiv E_r - E_i$  сечение рассеяния (контур линии):

$$\frac{d\sigma_{fi}(\omega_1)}{d\mathbf{n}_{k_2}} = \text{const} \frac{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r)}{(\omega_1 - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4}}, \quad (44)$$

где

$$f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') = \left( \sum_{\substack{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1 \\ j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}} C_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}^{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1}(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{k_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{k_2}) \sum_{m_r} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*} \right)_{fr} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)} \right)_{ri} \right) \times \left( \sum_{\substack{j'_{\gamma_1} m'_{\gamma_1} s'_1 \\ j'_{\gamma_2} m'_{\gamma_2} s'_2}} C_{j'_{\gamma_2} m'_{\gamma_2} s'_2}^{j'_{\gamma_1} m'_{\gamma_1} s'_1}(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{k_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{k_2}) \sum_{m_{r'}} \left( \alpha \mathbf{A}_{j'_{\gamma_2} m'_{\gamma_2}}^{(s'_2)*} \right)_{fr'} \left( \alpha \mathbf{A}_{j'_{\gamma_1} m'_{\gamma_1}}^{(s'_1)} \right)_{r'i} \right)^* \quad (45)$$

и "const" обозначает постоянную, несущественную для дальнейшего анализа. Так, когда учитывается только резонансное слагаемое, контур спектральной линии принимает вид контура Лоренца с максимумом при  $\omega = \omega_0$ , а резонансная частота перехода  $\omega_{\text{res}}$  может быть определена из условия экстремума выражения (44).

Учет оставшихся (нерезонансных) вкладов в выражении (43) приводит к асимметрии контура линии и процедура определения максимума становится некорректной (т.е. зависящей от величины асимметрии). Однако, если асимметрия незначительна, то резонансная частота перехода  $\omega_{\text{res}}$  все еще может быть определена из  $d\sigma_{if}$  как  $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{max}}$ , где  $\omega_{\text{max}}$  соответствует максимальному значению  $\sigma_{if}(\omega)$ :

$$\left. \frac{d\sigma_{if}(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_{\text{max}}} = 0. \quad (46)$$

В резонансном приближении, см. (44), мы сразу же находим

$$\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{max}} = \omega_0. \quad (47)$$

До тех пор, пока контур линии остается симметричным по отношению к  $\omega = \omega_{\text{max}}$ , определение (47) остается равносильным любому другому способу определения  $\omega_{\text{res}}$  с помощью контура линии. В случае незначительной асимметрии, условие (46) ведет к сдвинутому значению частоты, т.е.  $\omega_{\text{max}} = \omega_{\text{res}} + \delta_{\text{NR}}$ , где  $\delta_{\text{NR}}$  определяется нерезонансными вкладами в (43). Ограничение, накладываемое определением резонансной частоты из (46) в случае наличия асимметрии, следует из отношения  $\delta_{\text{NR}} \ll \Gamma_r$ . Иначе, даже если  $\delta_{\text{NR}} \sim \Gamma_r$ , определение частоты перехода таким способом неверно.

Предположим, что вблизи резонансного перехода  $i + \gamma_1 \rightarrow r$  также возможен переход на близлежащий уровень  $i + \gamma_1 \rightarrow r'$ , разрешенный правилами отбора [67–69]. Тогда, аналогично выражению (43), можно выделить два резонансных слагаемых в амплитуде процесса

$$U_{fi}^{(2)} = e^2 \frac{2\pi}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left[ \sum_{\substack{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1 \\ j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}} C_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2} s_2}^{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1} s_1}(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{k_1}; \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{k_2}) \times \left\{ \sum_{m_r} \frac{\left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*} \right)_{fr} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)} \right)_{ri}}{E_r - E_i - \omega_1 - \frac{i}{2} \Gamma_r} + \sum_{m_{r'}} \frac{\left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*} \right)_{fr'} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)} \right)_{r'i}}{E_{r'} - E_i - \omega_1 - \frac{i}{2} \Gamma_{r'}} + \sum_{n \neq r, r'} \frac{\left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*} \right)_{fn} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)} \right)_{ni}}{E_n - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{\left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_1} m_{\gamma_1}}^{(s_1)} \right)_{fn} \left( \alpha \mathbf{A}_{j_{\gamma_2} m_{\gamma_2}}^{(s_2)*} \right)_{ni}}{E_n - E_i - \omega_2} \right\} \right], \quad (48)$$

где  $\Gamma_{r'}$  естественная ширина уровня  $r'$ . Два последних члена в (48) представляют собой вклады, которыми можно пренебречь в резонансном приближении, т.е. полагая, что  $\omega_1$  близка к разнице

энергий  $E_r - E_i$  или  $E_{r'} - E_i$ . После интегрирования по  $\omega_2$  в выражении (8), можно получить соответствующее сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma_{fi}(\omega_1)}{d\mathbf{n}_{k_2}} = \text{const} \left( \frac{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r)}{(\omega_0 - \omega_1)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4}} + \right. \quad (49)$$

$$\left. + \frac{2f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r')(\omega_0 - \omega_1)(\omega_0 - \omega_1 + \Delta)}{((\omega_0 - \omega_1)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4})((\omega_0 - \omega_1 + \Delta)^2 + \frac{\Gamma_{r'}^2}{4})} + \frac{f_{fi}^{(1\gamma)}(r', r')}{(\omega_0 - \omega_1 + \Delta)^2 + \frac{\Gamma_{r'}^2}{4}} \right),$$

где  $\Delta \equiv E_{r'} - E_r$ . Первое и третье слагаемые в (49) соответствуют Лоренцевским контурам линий переходов  $i + \gamma_1 \rightarrow r$  и  $i + \gamma_1 \rightarrow r'$ , соответственно, а второе слагаемое – их интерференции (в резонансном приближении).

Пренебрегая последним членом в выражении (49), можно получить нерезонансную поправку старшего порядка к частоте перехода  $i + \gamma_1 \rightarrow r$ . Используя (46), находим

$$\frac{d}{d\omega_1} \sigma_{if}(\omega_1) = - \frac{8 \left( f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') (\Gamma_r^2 - 4(\omega_1 - \omega_0)^2) + 4\Delta f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r)(\omega_1 - \omega_0) \right)}{\Delta (\Gamma_r^2 + 4(\omega_1 - \omega_0)^2)^2} = 0. \quad (50)$$

Наконец, решая уравнение (50) относительно  $\delta_{\text{NR}} \equiv \omega_0 - \omega_{\text{max}}$ , получаем

$$\delta_{\text{NR}} = \frac{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') \Gamma_r^2}{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) 4\Delta}. \quad (51)$$

Выражение (51) получено в старшем порядке в разложении по  $\Gamma/\Delta$  и представляет собой одну из НР поправок, называемую эффектом квантовой интерференции. Приближения, сделанные при выводе (56), справедливы вплоть до более высоких порядков по параметру  $\Gamma/\Delta$ , который обычно мал (к примеру, как в случае двух компонент тонкой структуры уровня, см. далее). Однако, параметр  $\Gamma/\Delta$  может и не быть малым для случая компонент сверхтонкой структуры, что требует отдельного рассмотрения [57].

Вклад следующего порядка может быть получен из (49), если учесть последний член, относящийся к Лоренцевскому контуру соседнего резонанса  $i + \gamma_1 \rightarrow r'$ . Тогда, повторяя вышележащие выкладки, можно получить выражение для НР поправки к частоте перехода в следующем виде:

$$\delta_{\text{NR}} = \frac{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') \Gamma_r^2}{f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) 4\Delta} + \quad (52)$$

$$+ \frac{\left( \left[ f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') \right]^3 + 2 \left[ f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') \right]^2 f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) + f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r') \left[ \left( f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) \right)^2 + \left[ f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) \right]^2 f_{fi}^{(1\gamma)}(r', r') \right) \Gamma_r^4}{\left[ f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r) \right]^3 16\Delta^3}.$$

Последнее слагаемое в (52) в точности совпадает с аналогичным слагаемым в (51), а второе пропорционально отношению  $\frac{\Gamma_r^4}{16\Delta^3}$ . В большинстве случаев, рассматриваемых в данной работе, второе слагаемое представляет собой незначительный вклад к поправке старшего порядка (51).

Как следует из (51), НР поправки зависят от условий эксперимента, а именно от угловых корреляций между налетающим и вылетающим фотонами. Вся информация об этих корреляциях дается отношением  $f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r')/f_{fi}^{(1\gamma)}(r, r)$ . Поскольку коэффициенты в (45) зависят от угловых квантовых чисел данного состояния атома и ориентации друг относительно друга векторов  $\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_{k_1}, \mathbf{e}_2, \mathbf{n}_{k_2}$ , результирующее значение НР поправки определяется геометрией эксперимента и методом детектирования фотонов [13, 59].

НР эффекты не ограничены эффектом квантовой интерференции, которая возникает в результате резонансного рассеяния на двух близлежащих состояниях. В частности, НР слагаемое в (48), представляющее собой рассеяние на виртуальных состояниях, может быть заметно для случая многозарядных ионов, см., к примеру, [9]. Более того, выражения (51) и (52) были получены в резонансном приближении. Однако, для легких атомных систем и примеров, рассматриваемых далее, они несущественны при сегодняшнем уровне экспериментальной точности.

Прежде, чем перейти к конкретным примерам, необходимо выписать амплитуду рассеяния в нерелятивистском пределе и дипольном приближении [60, 63] (см. Приложение 8.1)

$$U_{fi}^{(2)} = 2\pi e^2 \sqrt{\omega_1 \omega_2} \left[ \sum_n \frac{(re_2^*)_{fn} (re_1)_{ni}}{E_n(1-i0) - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{(re_1)_{fn} (re_2^*)_{ni}}{E_n(1-i0) - E_f + \omega_1} \right], \quad (53)$$

где суммирование пробегает уже Шредингеровский спектр энергий.

## 4 Угловые корреляции и предел точности прецизионных измерений частот переходов: приложение к одно-фотонной спектроскопии

### 4.1 Эффект квантовой интерференции

В отличие от резонансной частоты перехода, НР поправки зависят от процессов возбуждения и де-возбуждения и типа эксперимента. По этой причине однозначность значения частоты перехода может иметь смысл только до тех пор, пока НР поправки меньше значения резонансной частоты перехода и соответствующей ширины линии [9, 10]. Во всех случаях, рассмотренных в [9, 10, 13] и в более поздних работах, НР поправки оказывались малыми. В частности, в соответствии с [57], это было справедливо и для случая измерения двухфотонной частоты перехода  $1s - 2s$  в водороде в [17]. Ситуация изменилась, когда были опубликованы результаты [22] прецизионного измерения частот переходов  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  и  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{3/2}^{F=1}$ . Погрешность этих измерений была меньше, чем величина соответствующих квантово-интерференционных эффектов.

В данном разделе будут получены выражения для сечения резонансного рассеяния на атоме водорода с учетом тонкой и сверхтонкой структуры атомных уровней. В этих выражениях будут содержаться все зависимости от направлений распространения и поляризаций поглощенного и испущенного фотонов, что может быть использовано, чтобы описать различные типы экспериментов, соответствующих различным корреляциям между направлениями распространения и поляризации фотонов. Все это будет затем использовано для вычисления НР поправок к сечению фотонного рассеяния и определения частот переходов.

Следуя работе [59], сосредоточимся на НР поправках, возникающих за счет близлежащих компонент тонкой структуры уровней. Как и в работе [22], рассмотрим интерферирующие переходы  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  и  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{3/2}^{F=1}$ . С учетом сверхтонкой структуры получим НР поправки к частоте перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$ , возникающие за счет эффекта квантовой интерференции с переходом  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{3/2}^{F=1}$ . Соответствующие НР поправки к частоте перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{3/2}^{F=1}$  совершенно аналогичны, но имеют противоположный знак. Как и в работе [59], выделим два типа экспериментов. К первому отнесем эксперименты, в которых детектирование акта возбуждения происходит с помощью фиксированного канала распада возбужденного состояния. Такая ситуация соответствует фиксированному конечному состоянию  $f$  атомов в процессе рассеяния  $i + \gamma \rightarrow f - \gamma$ . Как следует из рассмотрения, в таком случае НР поправки к рассматриваемым частотам переходов не имеют зависимости от геометрии эксперимента. Это видно из формул (54, 55), которые, в общем случае, определяют обсуждаемую зависимость НР поправок от условий эксперимента. Поскольку в определении (51) НР поправки эти функции входят в виде отношения, вся зависимость

от геометрии эксперимента и его типа сокращается. Однако, остается зависимость от выбора детектируемого канала распада: НР поправки имеют различные значения для различных конечных состояний с  $F = 0, 1$  или  $2$  (см. далее Таблицу 1).

Ко второму типу экспериментов отнесем те, в которых частота излучаемого фотона не фиксирована. Такая ситуация соответствует детектированию всех разрешенных правилами отбора каналов распада возбужденного состояния, то есть учету всех разрешенных конечных состояний атома. В этом случае результат измерения частоты перехода оказывается зависимым и от типа эксперимента, и от его геометрии, поскольку эта зависимость, вообще говоря, не сокращается в числителе и знаменателе определения НР поправки. Следуя [59], выделим два вида экспериментов такого типа. В экспериментах первого вида направления распространения фотонов фиксированы: налетающий (поглощаемый) фотон имеет направление распространения  $\mathbf{n}_{k_1}$ , совпадающее с направлением луча лазера, а направление рассеянного (излученного) фотона  $\mathbf{n}_{k_2}$  определяется положением детектора. В экспериментах второго типа направление поляризации налетающего фотона  $\mathbf{e}_1$  и направление распространения рассеянного фотона  $\mathbf{n}_{k_2}$  фиксированы; данная ситуация в точности соответствует эксперименту [22].

В нерелятивистском пределе матричные элементы в амплитуде рассеяния даются выражением (53) и не зависят явно от направлений распространения фотонов  $\mathbf{n}_{k_1}$  и  $\mathbf{n}_{k_2}$ . Данная зависимость входит в выражения через условие поперечности и становится явной после суммирования по поляризациям фотона. Тогда, для экспериментов, в которых учитываются все конечные состояния атома необходимо вычислить  $\sum_{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2} d\sigma_{if}$  для экспериментов первого вида, а для экспериментов второго вида –  $\sum_{\mathbf{e}_2} d\sigma_{if}$ , где дифференциальное сечение рассеяния дается выражением (49). В нерелятивистском пределе функции  $f_{fi}(r, r')$ , фигурирующие в сечении рассеяния (49), для экспериментов первого и второго вида даются следующими выражениями [59]:

$$f_{fi}^{(1)}(r, r') = 36 \sum_{xy} (-1)^{F_{r'} - F_r + x + y} \Pi_x^2 \Pi_y \left\{ \begin{matrix} 1 & x & 1 \\ F_{r'} & F_f & F_r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & x & 1 \\ F_{r'} & F_i & F_r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & y \\ 1 & 1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & x \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\}^2 \times \quad (54)$$

$$\times \left\{ \left\{ a_1^{(1)} \otimes b_1^{(1)} \right\}_y \otimes \left\{ a_1^{(1)} \otimes b_1^{(1)} \right\}_y \right\}_{00} \\ \times \langle n_f l_f j_f F_f || r || n_r l_r j_r F_r \rangle \langle n_r l_r j_r F_r || r || n_i l_i j_i F_i \rangle \langle n_i l_i j_i F_i || r || n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} \rangle \langle n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} || r || n_f l_f j_f F_f \rangle,$$

$$f_{fi}^{(2)}(r, r') = 6 \sum_{xy} (-1)^{F_{r'} - F_r + y} \Pi_x^2 \Pi_y \left\{ \begin{matrix} 1 & x & 1 \\ F_{r'} & F_f & F_r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & x & 1 \\ F_{r'} & F_i & F_r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & y \\ 1 & 1 & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & x \\ 1 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \quad (55)$$

$$\times \left\{ \left\{ a_1^{(2)} \otimes b_1^{(2)} \right\}_y \otimes \left\{ a_1^{(2)} \otimes b_1^{(2)} \right\}_y \right\}_{00} \\ \times \langle n_f l_f j_f F_f || r || n_r l_r j_r F_r \rangle \langle n_r l_r j_r F_r || r || n_i l_i j_i F_i \rangle \langle n_i l_i j_i F_i || r || n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} \rangle \langle n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} || r || n_f l_f j_f F_f \rangle,$$

где  $a_1^{(1)} = \mathbf{n}_{k_1}$ ,  $a_1^{(2)} = \mathbf{e}_1$ ,  $b_1^{(1)} = b_1^{(2)} = \mathbf{n}_{k_2}$  и  $\Pi_a = \sqrt{2a+1}$ . В выражениях (54), (55) конструкция  $\left\{ a_1^{(1,2)} \otimes b_1^{(1,2)} \right\}_y$  представляет собой тензорное произведение ранга  $y$  двух тензоров  $a_1^{(1,2)}$  и  $b_1^{(1,2)}$  с рангом, равным 1 [70]. Это тензорное произведение полностью определяет угловые корреляции в сечении рассеяния.

Определяя частоту перехода как максимум сечения рассеяния, в соответствии с (46), находим соответствующую НР поправку старшего порядка в виде:

$$\delta_{\text{NR}}^{(1,2)} = \frac{f_{fi}^{(1,2)}(r, r') \Gamma_r^2}{f_{fi}^{(1,2)}(r, r) 4\Delta}. \quad (56)$$

С принятым нами обозначением  $\Delta = E_{r'} - E_r$  данное выражение соответствует поправке к нижней компоненте тонкой структуры резонансного уровня  $nl$ . Для другой компоненты, при условии



$\Gamma_{nlj_r F_r} \approx \Gamma_{nlj_r' F_r'}$ , которое выполняется в рассматриваемых случаях, выражение (56) будет отличаться только знаком  $\Delta$ . НР поправка (56) может зависеть от геометрии эксперимента, т.е. от углов между векторами  $\mathbf{n}_{k_1}$  и  $\mathbf{n}_{k_2}$  для случая экспериментов первого вида, или от углов между векторами  $\mathbf{e}_{k_1}$  и  $\mathbf{n}_{k_2}$  для экспериментов второго вида.

## 4.2 Приложение к спектроскопии атома водорода

Обратимся теперь к вычислению частоты перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  с учетом НР поправки, возникающей за счет близкого уровня  $4p_{3/2}^{F=1}$  [22, 59]. Для этого положим во всех выражениях  $n_i l_i = 2s$ ,  $j_i = 1/2$ ,  $F_i = 0$ ,  $nl = 4p$ ,  $j = 1/2$ ,  $F = 1$ ,  $j' = 3/2$ ,  $F' = 1$  (иные  $F'$  запрещены правилами отбора). Результаты вычислений НР к поправкам процессу рассеяния фотона с переходами  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}(4p_{3/2}^{F=1}) \rightarrow f$  для случая фиксированного конечного состояния представлены в Таблице 1.

Таблица 1: НР поправки в кГц к частоте перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  с учетом близко лежащего уровня  $4p_{3/2}^{F=1}$  для случая фиксированного конечного состояния.

Final state	$\delta_{\text{NR}}^{(1,2)}$
$1s_{1/2}^{F=0}$	61.2355
$1s_{1/2}^{F=1}$	-30.6178
$2s_{1/2}^{F=0}$	61.2357
$2s_{1/2}^{F=1}$	-30.6178
$3s_{1/2}^{F=0}$	61.2362
$3s_{1/2}^{F=1}$	-30.6181
$3d_{3/2}^{F=1}$	30.6174
$3d_{3/2}^{F=2}$	6.1236

Для вычисления НР поправок в соответствии с выражениями (54), (55) и (56) были использованы теоретические значения энергий уровней, данные в [71], где учтены релятивистские и КЭД поправки, а также поправки на конечный размер ядра и сверхтонкую структуру уровней. Значение ширины уровней  $\Gamma = \Gamma_{4p_{1/2}^{F=1}} = 1.2941 \times 10^7$  Гц считается равным для обоих подуровней, а энергия тонкого расщепления  $\Delta = E_{4p_{3/2}^{F=1}} - E_{4p_{1/2}^{F=1}} = 1367433.30(28)$  кГц [71]. Данные значения дают результат для  $\delta_{\text{NR}}$  с точностью вплоть до четвертого знака после запятой. Параметр малости  $\Gamma/\Delta$  в данном случае равняется 0.00946, что оправдывает разложение по его степеням с хорошей точностью. Для случая фиксированного конечного состояния НР поправки оказываются в большой степени зависимыми от метода детектирования частоты перехода, то есть от выбора состояния, в которое распадается возбужденное состояние  $4p_{1/2}^{F=1}$ .

В случае, когда сверхтонкая структура конечного состояния разрешима, значения НР поправок различны только для конечных состояний с разным полным угловым моментом  $F_f$ . Это можно увидеть из общих выражений для НР поправок (54), (55), (56), глядя на соответствующие  $6j$ -символы. Таким образом, для частоты перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$ , можно получить три различных значения  $\omega_{\text{res}}^{\max(1,2)}$ , соответствующих  $F_f = 0, 1, 2$  (разрешенные правилами отбора конечные состояния:  $n_f s_{1/2}^{F=0}$  и  $n_f s_{1/2}^{F=1}$ , где  $n_f = 1, 2, 3$ , а также состояния  $3d_{3/2}^{F=1}$  и  $3d_{3/2}^{F=2}$ ), для обоих типов экспериментов, используя  $\omega_0$  из [71] и НР поправки из Таблицы 1:

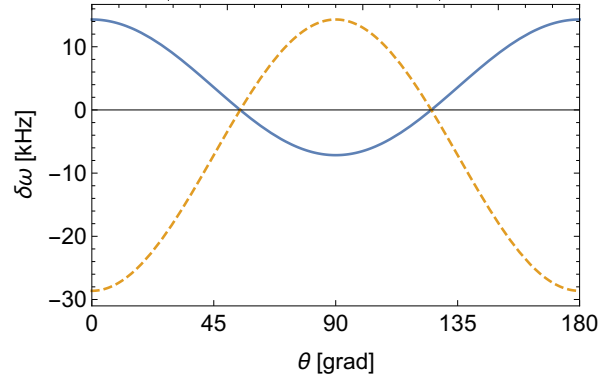
$$\begin{aligned}
F_f = 0 \quad \omega_{\text{res}}^{\max(1,2)} &= 616520152497.3(4) \text{ kHz} \\
F_f = 1 \quad \omega_{\text{res}}^{\max(1,2)} &= 616520152527.9(4) \text{ kHz} \\
F_f = 2 \quad \omega_{\text{res}}^{\max(1,2)} &= 616520152552.4(4) \text{ kHz}
\end{aligned} \tag{57}$$

Данные значения отличаются друг от друга более чем на 50 кГц (погрешности для  $\omega_0$  взяты из [71]), а указанная в [22] погрешность составляет 3 кГц. Тем не менее, все эти значения (57) имеют одинаковое право быть принятыми как "частота перехода  $2s_{1/2}^{F=0} - 4p_{1/2}^{F=1}$ ". Если в процессе измерения частоты детектируется только наличие излученного фотона, без фиксирования его частоты, то необходимо провести суммирование по всем возможным конечным состояниям. В рассматриваемом случае, это суммирование выглядит следующим образом

$$\delta_{\text{NR}}^{(1,2)} = \frac{\sum_{n_f l_f j_f F_f} f_{\text{nr}}^{(1,2)} \Gamma^2}{\sum_{n_f l_f j_f F_f} f_{\text{res}}^{(1,2)} 4\Delta}. \quad (58)$$

Теперь НР поправка становится зависимой от типа эксперимента и углом между векторами  $\mathbf{n}_{k_1}$ ,  $\mathbf{n}_{k_2}$  в экспериментах первого типа и между векторами  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{n}_{k_2}$  в экспериментах второго типа. Результаты для НР поправки к частоте перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  представлены на Рис. 3.

Рис. 3: НР поправки к частоте перехода  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow 4p_{1/2}^{F=1}$  как функция угла между векторами  $\mathbf{n}_{k_1}$ ,  $\mathbf{n}_{k_2}$  для экспериментов первого типа (сплошная линия) и как функция от угла между векторами  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{n}_{k_2}$  в экспериментах второго типа (пунктирная линия) в соответствии с выражением (58).



В соответствии с Рис.3, НР поправки обнуляются при определенных значениях углов  $\theta_1 = 54.7^\circ$  и  $\theta_2 = 125.3^\circ$ , одинаковых для обоих типов экспериментов. Эти углы носят название "магических" и возникают как корни уравнения  $1 + 3 \cos 2\theta = 0$ , к левой части которого в итоге сводится зависимость НР поправок от геометрии эксперимента, см. подробнее [59]. Здесь  $\theta$  - угол, фигурирующий на Рис.3. "Магические углы" можно связать с корнями полинома Лежандра следующим образом:  $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{4}(1 + 3 \cos 2\theta)$ , где  $P_2$  - полином Лежандра. Возможное использование "магических углов" при определении частот переходов в атомах обсуждалось в [26, 71]. Как сказано в [26], способ определения частоты перехода на основе экспериментальных данных работы [22], эквивалентен использованию "магических углов".

Недавно расчет частот переходов в атомах с использованием "магических углов" был представлен в [32]. Значения "магических углов" в [32] совпадают с указанными выше для соответствующих переходов. Вычисление частоты перехода  $2s_{1/2}^{F=0} - 4p_{1/2}^{F=1}$  с использованием выражения (58) для "магических углов" с теоретическими значениям  $\omega_0$ ,  $\Gamma$  и  $\Delta$  из [71] дает

$$\omega_{\text{res}}^{\text{max}(1,2)} = 616520152558.5(4) \text{ kHz}. \quad (59)$$

Подобные вычисления для частоты перехода  $2s_{1/2}^{F=0} - 4p_{3/2}^{F=1}$  дают

$$\omega_{\text{res}}^{\text{max}(1,2)} = 616521519991.8(4) \text{ kHz}. \quad (60)$$

### 4.3 Приложение к спектроскопии мюонного водорода

Следуя анализу, данному в разделах 4.1 и 4.2, рассмотрим эффект квантовой интерференции для случая одно-фотонной флуоресцентной спектроскопии мюонного водорода на примере перехода  $2s_{1/2}^{F_i=0,1} \rightarrow 2p_{j_r}^{F_r}$ . НР поправки в данном случае возникают за счет интерференции между переходами на  $2p_{j_r}^{F_r}$  подуровни тонкой и сверхтонкой структуры, то есть между переходами  $2s_{1/2}^{F_i=0,1} \rightarrow 2p_{j_r}^{F_r}$  и  $2s_{1/2}^{F_i=0,1} \rightarrow 2p_{j_{r'}}^{F_{r'}} (j_{r'}F_{r'} \neq j_rF_r)$  с учетом электрических дипольных правил отбора. Рассматриваемый физический процесс соответствует одно-фотонному рассеянию, описанному в разделе 2.1. Сверхтонкие подуровни мюонного водорода разделены интервалами в несколько ГГц [72–74] и имеют ширины в несколько десятков ГГц [75]. В частности, естественные ширины тонких и сверхтонких подуровней  $2p$  примерно равны:  $\Gamma_{2p_{3/2}^{F=1}} \approx \Gamma_{2p_{1/2}^{F=1}} \approx \Gamma_{2p_{3/2}^{F=2}} \approx \Gamma_{2p_{1/2}^{F=0}} = 116.49 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$  или 18.54 ГГц. Использованные значения энергий атомных состояний мюонного водорода приведены в Таблице 2.

Таблица 2: Энергии атомных состояний мюонного водорода в мэВ и Гц. Все значения взяты из [75].

Состояние	мэВ	Гц
$1s_{1/2}^{F=0}$	-2047.75	$-4.95144 \times 10^{14}$
$1s_{1/2}^{F=1}$	-1865.3	$-4.51028 \times 10^{14}$
$2s_{1/2}^{F=0}$	-244.37	$-5.90804 \times 10^{13}$
$2s_{1/2}^{F=1}$	-221.532	$-5.35662 \times 10^{13}$
$2p_{1/2}^{F=0}$	-30.9524	$-7.48426 \times 10^{12}$
$2p_{1/2}^{F=1}$	-23.3505	$-5.64613 \times 10^{12}$
$2p_{3/2}^{F=1}$	-18.7182	$-4.52604 \times 10^{12}$
$2p_{3/2}^{F=2}$	-15.6775	$-3.7908 \times 10^{12}$

Основываясь на результатах предыдущего раздела, сосредоточимся на конкретной геометрии эксперимента, при которой вектор поляризации налетающего фотона  $\mathbf{e}_1$  фиксирован. Тогда НР поправки могут иметь зависимость от угла  $\theta$  между вектором  $\mathbf{e}_1$  и вектором направления распространения рассеянного фотона  $\mathbf{n}_{k_2}$ . В Таблице 3 приведены результаты расчета НР поправок для частот переходов  $2s_{1/2}^{F_i=0,1} \rightarrow 2p_{j_r}^{F_r}$  в мюонном водороде ( $\mu H$ ) для различных конечных состояний и углов  $\theta = 0, \pi/2$ .

Таблица 3: Парциальные вклады  $\delta_{\text{NR}}(i - r[r'])$  в результирующие НР поправки к синглетной ( $F_i = 0$ ) и триплетной ( $F_i = 1$ ) частотам переходов  $i \rightarrow r$  в мюонном водороде, возникающие за счет интерференции с переходом  $i \rightarrow r'$ . Угол между векторами поляризации налетающего фотона и направлением распространения рассеянного фотона, обозначенный  $\theta$ , соответствует экспериментам второго типа в соответствии с анализом, проведенным в разделе 4.1; энергия расщепления компонент уровня  $\Delta \equiv E_{n_r l_r j_r F_r} - E_{n_r l_r j_r F_r}$ . Результаты расчета представлены для двух случаев: 1) конечные состояния полагаются зафиксированными; 2) проведено суммирование по всем разрешенным конечным состояниям. Случаи, независимые от геометрии, приведены без указание конкретного значения угла  $\theta$ .

$i$	$r$	$r'$	$f$	$\Delta, \Gamma_{\text{ц}}$	$\delta_{\text{NR}}(i - r[r']), \Gamma_{\text{ц}}$	$\delta_{\text{NR}}(i - r[r']), \text{мЭВ}$
$2s_{1/2}^{F=0}$	$2p_{3/2}^{F=1}$	$2p_{1/2}^{F=1}$	$1s_{1/2}^{F=0}$	$-1.12009 \times 10^{12}$	$-3.71 \times 10^7$	$-1.53 \times 10^{-4}$
—	—	—	$1s_{1/2}^{F=1}$		$7.41 \times 10^7$	$3.06 \times 10^{-4}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=0}$		$-3.60 \times 10^7$	$-1.49 \times 10^{-4}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$		$7.18 \times 10^7$	$2.97 \times 10^{-4}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^F$ и $\theta = 0$		$7.40 \times 10^7$	$3.06 \times 10^{-4}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^F$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-1.94 \times 10^7$	$-8.02 \times 10^{-5}$
$2s_{1/2}^{F=1}$	$2p_{3/2}^{F=2}$	$2p_{3/2}^{F=1}$	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$	$-7.35238 \times 10^{11}$	$2.63 \times 10^7$	$1.09 \times 10^{-4}$
—	—	—	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-7.28 \times 10^6$	$-3.01 \times 10^{-5}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$2.58 \times 10^7$	$1.07 \times 10^{-4}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-7.13 \times 10^7$	$-2.95 \times 10^{-4}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$2.63 \times 10^7$	$1.09 \times 10^{-4}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-7.27 \times 10^6$	$-3.01 \times 10^{-5}$
$2s_{1/2}^{F=1}$	$2p_{3/2}^{F=2}$	$2p_{1/2}^{F=1}$	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$	$-1.85532 \times 10^{12}$	$2.01 \times 10^7$	$8.31 \times 10^{-5}$
—	—	—	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-5.55 \times 10^6$	$-2.29 \times 10^{-5}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$1.91 \times 10^7$	$7.90 \times 10^{-5}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-5.28 \times 10^6$	$2.18 \times 10^{-5}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$2.00 \times 10^7$	$8.27 \times 10^{-5}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-5.54 \times 10^6$	$2.29 \times 10^{-5}$
$2s_{1/2}^{F=1}$	$2p_{3/2}^{F=2}$	$2p_{1/2}^{F=0}$	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$	$-3.69345 \times 10^{12}$	$6.30 \times 10^6$	$2.61 \times 10^{-5}$
—	—	—	$1s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-1.74 \times 10^6$	$-7.20 \times 10^{-6}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$5.68 \times 10^6$	$2.35 \times 10^{-5}$
—	—	—	$2s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-1.57 \times 10^6$	$-6.49 \times 10^{-6}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = 0$		$6.28 \times 10^6$	$2.60 \times 10^{-5}$
—	—	—	$\sum_{n=1,2} n s_{1/2}^{F=1}$ и $\theta = \frac{\pi}{2}$		$-1.73 \times 10^6$	$-7.15 \times 10^{-6}$

Для случая мюонного водорода эффект квантовой интерференции играет несущественную роль и не может быть ответственным за "загадку радиуса протона" [31]. Тем не менее, данные эффекты требуют систематического и аккуратного учета, поскольку имеют величину, близкую к КЭД поправкам шестого порядка [76], и, поэтому, могут играть заметную роль при расчете значений фундаментальных физических констант.

## 4.4 Приложение к спектроскопии изотопа гелия-3

Интерес рассмотрения двух-электронной системы  ${}^3\text{He}$ , как и гелия-4, состоит в вычислении средне-квадратичного зарядового радиуса, для значений которого на данный момент имеется расхождение между теорией и экспериментом, см. к примеру [77–79]. В данном разделе рассматриваются НР эффекты в приложении к эксперименту [77], где были изучены переходы между различными сверхтонкими подуровнями.

Измерение [77] частоты перехода  $2^3S - 2^3P$  проводилось методами флуоресцентной спектроскопии. Следуя данной работе, обозначим энергетические уровни изотопа гелия как  $n^\kappa L_J^F$ , где  $n$  есть главное квантовое число, а  $\kappa = 2S + 1$  – мультиплетность уровня ( $S$  обозначает полный спин электронов),  $L$  – полный орбитальный момент электронов,  $J$  – полный угловой момент электронов и  $F$  есть полный угловой момент атома ( $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$ , где  $\mathbf{I}$  есть спин ядра, в случае гелия-3 равный  $1/2$ ). Для перехода  $2^3S - 2^3P$ , квантовая интерференция возникает из-за наличия близких электрических дипольных переходов из состояния  $2^3S$  в тонкие и сверхтонкие подуровни  $2^3P$  состояния. Поскольку в эксперименте [77] изучались только одно-электронные возбуждения, в данном случае оправданным является использование выражений (54), (55) и (56) для вычисления НР поправок к частотам переходов  $i \rightarrow r$  в  ${}^3\text{He}$ . Будем далее полагать, что в дополнение к основному каналу возбуждения, интерференция с переходом  $i \rightarrow r'$  ( $r' \neq r$ ) разрешена правилами отбора электрических дипольных переходов. Тогда, результирующая НР поправка будет определена выражением

$$\delta_{\text{NR}}(2^3S_1^{F_i} - 2^3P_{J_r}^{F_r}) = \sum_{J_{r'}F_{r'} \neq J_rF_r} \delta_{\text{NR}}(2^3S_1^{F_i} - 2^3P_{J_r}^{F_r} [2^3P_{J_{r'}}^{F_{r'}}]), \quad (61)$$

где  $\delta_{\text{NR}}(2^3S_1^{F_i} - 2^3P_{J_r}^{F_r} [2^3P_{J_{r'}}^{F_{r'}}])$  означает парциальный вклад вследствие интерференции одно-фотонных переходов между подуровнями  $J_rF_r$  и  $J_{r'}F_{r'}$ .

Для расчета НР поправок используем энергии  ${}^3\text{He}$  из [80] и естественные ширины уровней, рассчитанные на основе данных *The NIST Atomic Spectra Database*<sup>1</sup>, см. соответствующие данные в Таблице 4.

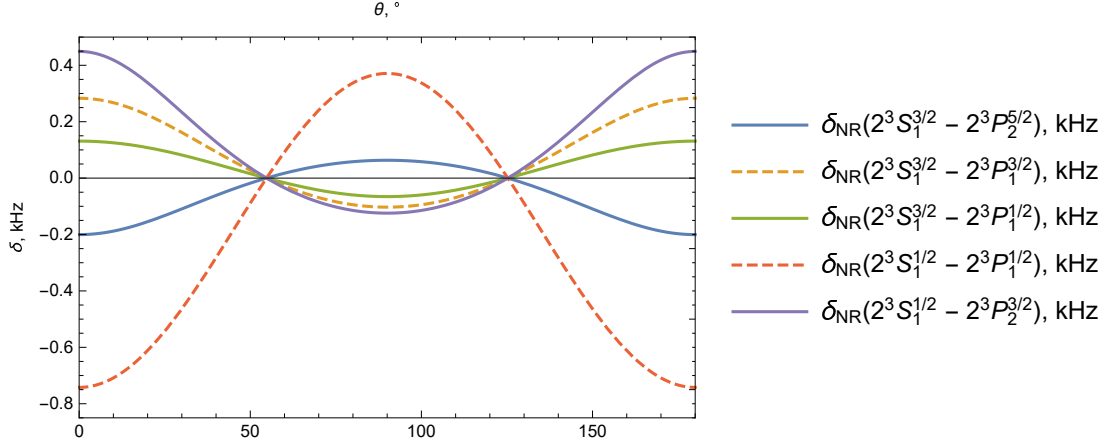
Уровень	Энергия, МГц	Естественная ширина, Гц
$2^3P_0^{F=1/2}$	5068832675.730	1625926.899
$2^3P_1^{F=1/2}$	5068804582.860	1626002.179
$2^3P_1^{F=3/2}$	5068800070.670	
$2^3P_2^{F=3/2}$	5068805250.892	1625932.103
$2^3P_2^{F=5/2}$	5068798289.789	

Таблица 4: Энергии в МГц и естественные ширины в Гц для интересующих состояний  ${}^3\text{He}$ .

Ограничиваясь экспериментами второго типа, см. раздел 4.2, ниже мы рассмотрим все переходы  $2^3S - 2^3P$  и вычислим соответствующие НР поправки, используя формулы (54), (55) и (56). Конечный результат представлен в виде графиков на Рис. 4.

<sup>1</sup><https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Рис. 4: НР поправки в кГц для переходов (см. легенду), частоты которых измерялись в эксперименте [77], как функции угла между векторами поляризации поглощенного (налетающего) фотона и направления распространения излученного (рассеянного) фотона,  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{n}_{k_2}$ . Графики, соответствующие переходам  $2^3S_1^{3/2} \rightarrow 2^3P_0^{1/2}$  и  $2^3S_1^{1/2} \rightarrow 2^3P_0^{1/2}$  опущены, поскольку соответствующие НР поправки пренебрежимо малы.



В эксперименте наблюдались два перехода,  $2^3S_1^{F=3/2} \rightarrow 2^3P_0^{F=1/2}$  и  $2^3S_1^{F=1/2} \rightarrow 2^3P_0^{1/2}$ , для которых НР поправки пренебрежимо малы, поэтому соответствующие графики опущены. Как и в случаях НР поправок к частотам переходов в  $eH$  и  $\mu H$ , рассмотренных выше, когда в эксперименте фиксируются все каналы распада возбужденного состояния, здесь НР поправки также пропорциональны фактору  $1 + 3 \cos 2\theta$ , поэтому имеют место "магические углы". Сравнивая величины НР поправок, изображенных на Рис. 4, с величиной Зеемановского сдвига и соответствующими погрешностями (0.5 и 2 кГц, соответственно) см. [77], можно заметить, что НР поправки сравнимы с этими величинами и даже могут быть больше в случае переходов  $2^3S_1^{1/2} \rightarrow 2^3P_1^{F=1/2}$  и  $2^3S_1^{F=1/2} \rightarrow 2^3P_2^{F=3/2}$ .

Используя значения энергий тонких и сверхтонких подуровней  $2^3S$  и  $2^3P$  состояний, можно рассчитать так называемый центроид энергии, используя формулу [77]:

$$E(n^\kappa L) = \frac{\sum_J (2J+1) E(n^\kappa L_J)}{(2S+1)(2L+1)} = \frac{\sum_{J,F} (2F+1) E(n^\kappa L_J^F)}{(2I+1)(2S+1)(2L+1)}. \quad (62)$$

Тогда, в соответствии с выражением (62) для центроида частоты перехода  $2^3P - 2^3S$ , находим

$$\begin{aligned} E_{\text{centr}}^{3\text{He}} \equiv E(2^3P) - E(2^3S) &= \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{3} \left[ \omega \left( 2^3P_1^{F=1/2} - 2^3S_1^{F=1/2} \right) + \omega \left( 2^3P_0^{F=1/2} - 2^3S_1^{1/2} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \omega \left( 2^3P_1^{F=1/2} - 2^3S_1^{F=3/2} \right) + \omega \left( 2^3P_0^{F=1/2} - 2^3S_1^{F=3/2} \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{3} \left[ \omega \left( 2^3P_2^{F=3/2} - 2^3S_1^{F=1/2} \right) + \omega \left( 2^3P_1^{F=3/2} - 2^3S_1^{F=3/2} \right) \right] + 2\omega \left( 2^3P_2^{F=5/2} - 2^3S_1^{F=3/2} \right) \right\} = \\ &= 276\,702\,827\,204.8 \text{ kHz}, \end{aligned} \quad (63)$$

где  $\omega \left( 2^3P_{J_r}^{F_r} - 2^3S_{J_i}^{F_i} \right)$  есть частота перехода  $2^3P_{J_r}^{F_r} \rightarrow 2^3S_{J_i}^{F_i}$ , измеренная в эксперименте.

Полагая, что каждый из переходов в выражении (63) включает в себя свою НР поправку, мы

можем учесть НР поправку и для центра энергии, вычислив следующую величину:

$$\delta_{\text{centr}}^{(i)} \equiv \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{3} \left[ \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_1^{F=1/2} - 2^3 S_1^{F=1/2} \right) + \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_0^{F=1/2} - 2^3 S_1^{F=1/2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_1^{F=1/2} - 2^3 S_1^{F=3/2} \right) + \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_0^{F=1/2} - 2^3 S_1^{F=3/2} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{4}{3} \left[ \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_2^{F=3/2} - 2^3 S_1^{F=1/2} \right) + \delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_1^{F=3/2} - 2^3 S_1^{F=3/2} \right) \right] + 2\delta_{\text{NR}} \left( 2^3 P_2^{F=5/2} - 2^3 S_1^{F=3/2} \right) \right\}. \quad (64)$$

Выражение (64), как и соответствующие парциальные НР поправки (61), обнуляется при "магических углах". Несмотря на то, что данная величина меньше, чем все релятивистские и КЭД поправки, она близка к кГц и к величине поправки на поляризуемость ядра ( $-1.1$  кГц для центра  $2^3P - 2^3S$ , см. [77]). Важно отметить, что величина НР поправки может зависеть от экспериментальных параметров, таких как давление и излучение абсолютно черного тела, см. разделы 5.3 и 5.4, соответственно.

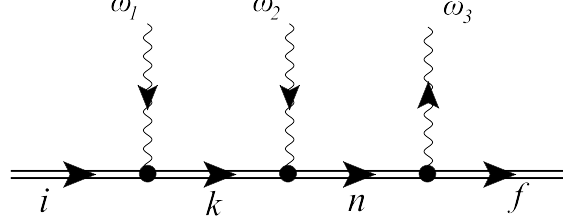
## 5 Двух-фотонная спектроскопия водорода и гелия

Следуя анализу НР эффектов для случая одно-фотонной спектроскопии, проведенному в разделе 4, сосредоточимся теперь на квантовой интерференции, возникающей при измерении частот двух-фотонных переходов  $2s \rightarrow ns/nd$  (главное квантовое число  $n = 4, 6, 8, 12$ ). В соответствующих экспериментах атом водорода подготавливается в атомарном пучке в состоянии  $2s_{1/2}^{F=1}$  и возбуждается в состояние  $ns_{1/2}^{F=1}$  или  $nd_{3/2}^{F=2}$  вследствие поглощения двух поляризованных фотонов лазерного излучения, распространяющихся в противоположных направлениях. Детектирование того, что часть атомов оказалась в возбужденном состоянии  $ns/nd$ , может быть произведено двумя способами: с помощью флуоресценции (т.е. доминирующего распада в  $2p$  состояние) [81] или с помощью уменьшения сигнала от метастабильного  $2s$  состояния [82, 83]. В обоих случаях интерференция возникает между различными подуровнями  $nd_{3/2}^{F=2}$  и  $nd_{5/2}^{F=2}$ , и ведет к асимметрии контура линии. В [81] было показано, что детектирование возбуждения в состояние  $ns/nd$  методом флуоресценции потенциально имеет большую точность, чем в экспериментах, в которых следят за заселенностью метастабильного начального состояния [84, 85]. Последнее объясняется тем фактом, что атомы в  $2s$  состоянии дают сильный шум. Недавно в работе [86] было показано, что НР поправки к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2(5/2)}^{F=2}$ , измеряемых в экспериментах типа [84, 85], достигают нескольких кГц, что делает их важными для расчета зарядового радиуса протона  $r_p$  и постоянной Ридберга  $R_\infty$ . Данный раздел посвящен теоретическому описанию экспериментов, основанных на процессе двух-фотонного возбуждения.

В разделе 4 было показано, что при определенной геометрии влияние НР эффектов в одно-фотонной спектроскопии может быть сведено к нулю [13, 32, 59]. Развивая данный подход, в этом разделе получим выражения для сечения резонансного двух-фотонного рассеяния на атоме водорода с учетом тонкой и сверхтонкой структуры уровней. Как и ранее, данные выражения будут зависеть от векторов направления распространения и поляризации начальных (поглощенных) и рассеянного (излученного) фотонов. Таким образом, различные корреляции между направлениями распространения и поляризациями могут быть рассмотрены в рамках трех-фотонного процесса рассеяния (два поглощенных фотона и один излученный). В результате, получим выражения для НР поправок к сечению рассеяния двух-фотонного возбуждения и к частотам двух-фотонных переходов  $2s - ns/nd$ .

В полной аналогии с результатами раздела 4, интересующий нас процесс может быть описан диаграммой Фейнмана, изображенной на Рис.5, соответствующей процессу двух-фотонного рассеяния с последующим излучением фотона.

Рис. 5: Процесс двух-фотонного возбуждения связанного электрона. Волнистая линия обозначает поглощение или излучение фотона. Двойная линия обозначает связанный электрон (картина Фэрри);  $\omega_1, \omega_2$  есть частоты поглощенных фотонов, а  $\omega_3$  есть частота излученного фотона. Индексы  $i, n, k, f$  соответствуют начальному, двум промежуточным и конечному состоянию электрона, соответственно. По правилам Фейнмана необходимо рассмотреть еще пять диаграмм, соответствующих перестановкам фотонов, которые опущены для краткости.



Соответствующий элемент S-матрицы записывается как

$$S_{fi}^{(3)} = (-ie)^3 \int d^4x_3 d^4x_2 d^4x_1 \bar{\psi}_f(x_3) \gamma_{\mu_3} A_{\mu_3}^*(x_3) S(x_3, x_2) \gamma_{\mu_2} A_{\mu_2}(x_2) S(x_2, x_1) \gamma_{\mu_1} A_{\mu_1}(x_1) \psi_i(x_1), \quad (65)$$

с теми же обозначениями, что в разделе 2.1. Интегрирование по временам в (65) дает

$$S_{fi}^{(3)} = -2\pi i \delta(E_f - E_i + \omega_f - \omega_1 - \omega_2) U_{fi}^{(3)}, \quad (66)$$

где амплитуда  $U_{fi}^{(3)}$  процесса дается выражением

$$U_{fi}^{(3)} = e^3 \sum_{nk} \frac{\langle f | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_3, e_3}^* | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_2, e_2} | k \rangle \langle k | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{A}_{\mathbf{k}_1, e_1} | i \rangle}{(E_n - E_f - \omega_3)(E_k - E_i - \omega_2)} + (\text{перестановки}). \quad (67)$$

Перестановки в выражении (67) нужно понимать как все возможные перестановки индексов 1, 2, 3, обозначающих соответствующие фотоны. Дифференциальное сечение рассеяния определяется как

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}} = 2\pi \delta(E_f - E_i + \omega_3 - \omega_1 - \omega_2) \left| U_{fi}^{(3)} \right|^2 \omega_2^2 \omega_3^2 \frac{d\omega_2}{(2\pi)^3} \frac{d\omega_3}{(2\pi)^3}. \quad (68)$$

Здесь  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}}$  определяет телесный угол в фазовом пространстве соответствующего фотона. Используя нерелятивистский предел и дипольное приближение, можно получить (в форме длины [8])

$$U_{fi}^{(3)} = e^3 (2\pi)^{3/2} \sqrt{\omega_1 \omega_2 \omega_3} \sum_{nk} \frac{\langle f | \mathbf{e}_3^* \mathbf{r} | n \rangle \langle n | \mathbf{e}_2 \mathbf{r} | k \rangle \langle k | \mathbf{e}_1 \mathbf{r} | i \rangle}{(E_n - E_f - \omega_3)(E_k - E_i - \omega_2)} + (\text{перестановки}). \quad (69)$$

Нас интересует случай, когда два налетающих фотона поглощаются с переходом в некоторое промежуточное состояние  $n$ , т.е.  $\omega_1 + \omega_2 = E_n - E_i$ . В резонансном приближении это промежуточное состояние вносит доминирующий вклад, и оставшиеся нерезонансные члены в амплитуде рассеяния можно опустить. Такое приближение оправдывается тем фактом, что соответствующие НР поправки выходят за рамки точности экспериментов [8]. Тогда, полагая, что частоты налетающих фотонов равны, т.е.

$$\omega_1 = \omega_2 \equiv \omega, \quad (70)$$

сечение рассеяния (68) с нерелятивистской амплитудой (69) можно записать в виде:

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}} = \frac{e^6}{(2\pi)^5} \omega^6 (E_i + 2\omega - E_f)^3 \times \left| \sum_{nk} \frac{\langle f | \mathbf{e}_3^* \mathbf{r} | n \rangle}{E_n - E_i - 2\omega - \frac{i}{2} \Gamma_n} \left( \frac{\langle n | \mathbf{e}_2 \mathbf{r} | k \rangle \langle k | \mathbf{e}_1 \mathbf{r} | i \rangle}{E_n - E_i - \omega} + \frac{\langle n | \mathbf{e}_1 \mathbf{r} | k \rangle \langle k | \mathbf{e}_2 \mathbf{r} | i \rangle}{E_k - E_n + \omega} \right) \right|^2, \quad (71)$$



где была проведена регуляризация расходящегося знаменателя и использовано соотношение  $\langle a|\mathbf{p}|b\rangle = i(E_a - E_b)\langle a|\mathbf{r}|b\rangle$  [7].

Чтобы получить НР поправку старшего порядка из сечения рассеяния (71), необходимо рассмотреть ближайшие по энергии члены в сумме по  $n$ , т.е. в случае двух близко-лежащих состояний, члены с  $n = r$  (доминирующий резонансный вклад, к которому и вычисляется НР поправка) и с  $n = r'$  (ближайший к резонансному) [9, 10, 13, 14]. Набор квантовых чисел для состояния  $r'$  с необходимостью должен разрешать переход с начального состояния с поглощением двух электрических дипольных фотонов (как и для резонансного слагаемого) и, таким образом, должен удовлетворять двух-фотонным правилам отбора [87]. Тогда, используя те же приближения, что и в одно-фотонном случае, т.е. пренебрегая квадратичными НР вкладами (см. выражение (52)) можно найти доминирующий вклад.

Используем стандартный набор квантовых чисел в матричных элементах в (71), характеризующих атомное состояние: главное квантовое число  $n$ , орбитальный момент электрона  $l$ , полный угловой момент электрона  $j$ , полный угловой момент атома  $F$  и его проекция  $M_F$ . После суммирования по проекциям полного углового момента конечного состояния и усреднения по проекциям полного углового момента начального состояния, см. [8], сечение рассеяния принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{fi}}{d\mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}} = \frac{e^6}{2F_i + 1} & \left[ \frac{f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r)}{(\omega_0 - 2\omega)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4}} + \right. \\ & \left. + \frac{f_{fi}^{(2\gamma)}(r', r')}{(\omega_0 - 2\omega + \Delta)^2 + \frac{\Gamma_{r'}^2}{4}} + \frac{2f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r')(\omega_0 - 2\omega)(\omega_0 - 2\omega + \Delta)}{((\omega_0 - 2\omega)^2 + \frac{\Gamma_r^2}{4})((\omega_0 - 2\omega + \Delta)^2 + \frac{\Gamma_{r'}^2}{4})} \right], \end{aligned} \quad (72)$$

где  $\Delta = E_{r'} - E_r$  и

$$f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r') = \sum_{M_{F_i} M_{F_f}} T_{fri}\left(\frac{\omega_0}{2}\right) T_{fr'i}^*\left(\frac{\omega_0}{2}\right), \quad (73)$$

вместе с обозначением

$$T_{fni}(\omega) = \omega^3 (E_i - E_f + 2\omega)^{3/2} \sum_{M_{F_n}} \langle f|\mathbf{e}_3^* \mathbf{r}|n\rangle \sum_k \left[ \frac{\langle n|\mathbf{e}_2 \mathbf{r}|k\rangle \langle k|\mathbf{e}_1 \mathbf{r}|i\rangle}{E_r - E_i - \omega} + \frac{\langle n|\mathbf{e}_1 \mathbf{r}|k\rangle \langle k|\mathbf{e}_2 \mathbf{r}|i\rangle}{E_r - E_n + \omega} \right]. \quad (74)$$

Коэффициенты в выражении (73) определяют зависимость от углов между векторами поляризации фотонов. Их аналитические выражения даны в Приложении 8.2. В нерелятивистском пределе, матричные элементы в выражении (72) явно не зависят от векторов направлений распространения фотонов  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}$ ,  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}_2}$  и  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}_1}$ , но данная зависимость проявляется через условие поперечности. Не теряя общности, можно положить, что в эксперименте поглощаемые фотоны распространяются в противоположных направлениях и имеют фиксированные поляризации  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ , а излучаемый фотон имеет поляризацию  $\mathbf{e}_3$  и направление распространения  $\mathbf{n}_{\mathbf{k}_3}$ . Тогда, обозначая углы между любой парой векторов как  $\theta_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ), интерференционный член в выражении (72) будет соответствовать ситуации, близкой к эксперименту, основанному на процессе одно-фотонного рассеяния (угол между поглощаемыми фотонами может быть положен равным  $\pi$  или нулю) [38, 88].

Резонансная частота перехода  $\omega_{\text{res}}$  может быть определена из  $d\sigma_{if}(\omega)$  с использованием условия

$$\frac{d\sigma_{if}(\omega)}{d\omega} = 0. \quad (75)$$

В резонансном приближении (т.е. оставляя только первый член в выражении (72)) сразу же получаем  $\omega_{\text{res}} = \omega_{\text{max}} = \omega_{ri}/2 = (E_{n_r l_r j_r F_r} - E_{n_i l_i j_i F_i})/2$ . Однако, оставляя интерференционный (последний) член в (72), и полагая  $\Gamma_r = \Gamma_{r'} \equiv \Gamma$ ,  $\Delta = E_{r'} - E_r$ , решая (75) по отношению к  $\omega$  получаем

$$\omega_{\text{max}} = (\omega_{ai} - \delta_{\text{NR}})/2, \quad (76)$$

где

$$\delta_{\text{NR}} = \frac{\sum_f f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r') \Gamma^2}{\sum_f f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r) 4\Delta}. \quad (77)$$

Как и в случае одно-фотонного рассеяния, рассмотренного в разделе 4 (см. выражение (56)), НР поправка (77) получена как ведущий вклад в разложении по  $\Gamma/\Delta$  при условии малости данного параметра [59]. Угловые корреляции в (77) получаются из отношения  $f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r')/f_{fi}^{(2\gamma)}(r, r)$  и представляют собой зависимость от углов между всеми парами векторов из тройки  $\mathbf{n}_{k_1}$ ,  $\mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_3$ .

## 5.1 Двух-фотонная спектроскопия водорода

В данном разделе рассмотрим конкретные примеры НР поправок для случая двух-фотонных переходов  $2s - ns/nd$  (где  $n = 4, 6, 8, 12$ ) в атоме водорода. Для переходов  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow ns_{1/2}^{F=0}$  и  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  будем полагать, что в экспериментах [16, 22, 84, 89, 90] сверхтонкая структура начального  $2s$  состояния разрешима. В соответствии с двух-фотонными правилами отбора электрические дипольные переходы с поворачиванием спина  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  или  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=0}$  сильно подавлены [67–69]. Поэтому возможна только интерференция между близкими  $nd$  состояниями. Как следствие [91], канал перехода  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  интерферирует с переходами  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=1}$ ,  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$ ,  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{5/2}^{F=2}$  и  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{5/2}^{F=3}$ . Тогда, для  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  положим во всех выражениях  $n_i l_i = 2s$ ,  $j_i = 1/2$ ,  $F_i = 1$ ,  $n_r l_r = ns$ ,  $n_r l_r = nd$  (где  $n_r = n_r = 4, 6, 8, 12$ ),  $j_r = 1/2$ ,  $F_r = 1$ .

В экспериментах [38, 88] поляризации налетающих (лазерных) фотонов  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  были зафиксированы параллельными друг другу. Тогда, НР поправка (77) зависит только от угла между вектором поляризации испущенного фотона и одним из векторов поляризации налетающих фотонов. Суммирование по поляризациям  $\mathbf{e}_3$  приводит к явной зависимости от вектора направления распространения испущенного фотона  $\mathbf{n}_{k_3}$ . Обозначая угол между векторами  $\mathbf{e}_1$  (или  $\mathbf{e}_2$ ) и  $\mathbf{n}_{k_3}$  как  $\theta$ , подставляя численные значения ширин уровней и разниц энергий в (77) и вычисляя суммирование по промежуточным состояниям в (32) (см. подробности в Приложениях 8.2 и 8.3), находим, что для частот переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  НР поправки (77) пропорциональны  $(1 + 3 \cos(\theta))$ . Соответствующие результаты представлены на Рис. 6. Как и для случая НР поправок к частотам одно-фотонных переходов, здесь наблюдаются "магические углы", при которых НР поправка (77) обнуляется:  $\theta = 54.7^\circ$  и  $\theta = 125.3^\circ$ .

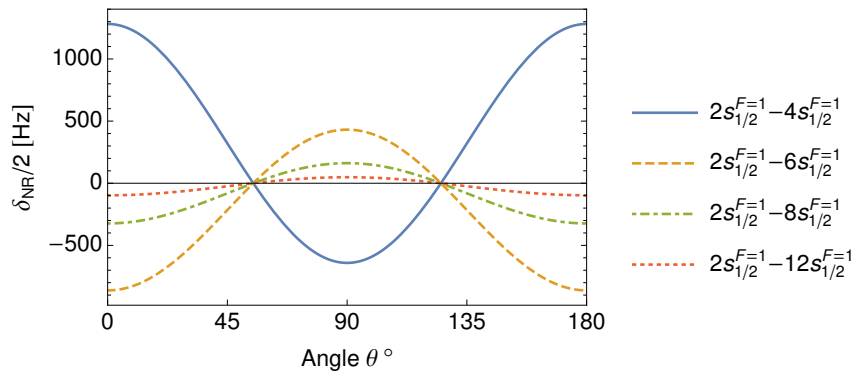


Рис. 6: НР поправки  $\delta_{\text{NR}}/2$  (в Гц) для измерений частот переходов  $2s_{1/2}^{F=1} - ns_{1/2}^{F=1}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) в водороде в зависимости от угла между вектором поляризации налетающего фотона  $\mathbf{e}_1$  (или  $\mathbf{e}_2$ ), поскольку в экспериментах  $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ ) и вектором распространения излученного фотона  $\mathbf{n}_{k_3}$ .

Недавно, в работе [88] были изучены похожие интерференционные эффекты для перехода  $1s - 3s$  в атоме водорода. Было найдено, что для двух-фотонного перехода  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3s_{1/2}^{F=1}$  НР поправки

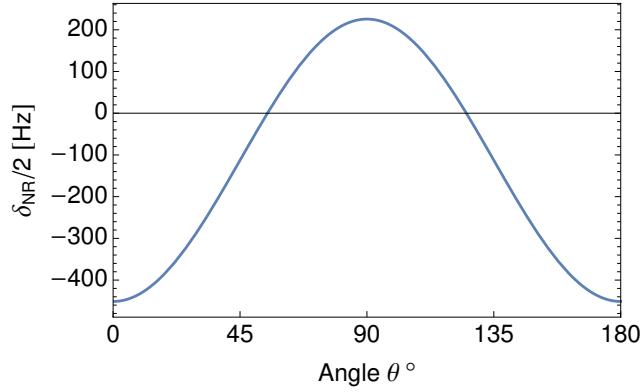
за счет интерференции с близкими переходами  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3d_{3/2}^{F=1}$ ,  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3d_{3/2}^{F=2}$ ,  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3d_{5/2}^{F=2}$  и  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3d_{5/2}^{F=3}$  имеют величину меньше, чем погрешность эксперимента.

Выражение (77) может быть легко обобщено для случая поправок к частоте перехода  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3s_{1/2}^{F=1}$  заменой  $2s_{1/2}^{F=1} \leftrightarrow 1s_{1/2}^{F=1}$  и  $n_r = n_{r'} = 3$ . Тогда НР поправка (в Гц)

$$\delta_{\text{NR}}(1s_{1/2}^{F=1} - 3s_{1/2}^{F=1}) = -225.61(1 + 3 \cos(\theta)). \quad (78)$$

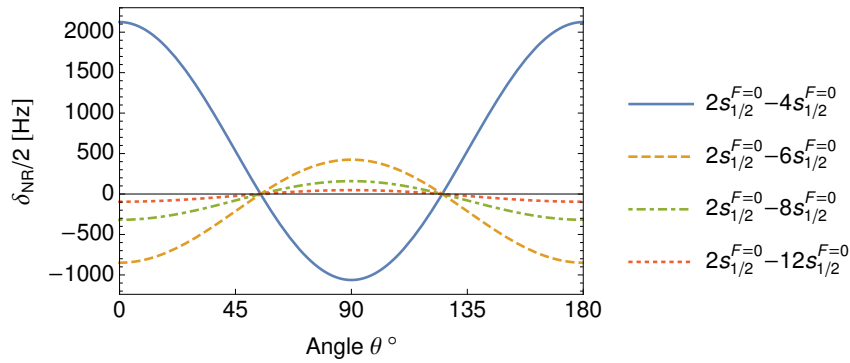
Соответствующая угловая корреляция показана на Рис. 7.

Рис. 7: НР поправки  $\delta_{\text{NR}}/2$  к частоте перехода  $1s_{1/2}^{F=1} \rightarrow 3s_{1/2}^{F=1}$  в водороде (в Гц). Обозначения те же, что на Рис. 6.



Для оставшихся переходов,  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow ns_{1/2}^{F=0}$ , будет наблюдаться интерференция процесса возбуждения с участием  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  и  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow nd_{5/2}^{F=2}$ . Результаты вычислений представлены на Рис. 8.

Рис. 8: НР поправки  $\delta_{\text{NR}}/2$  к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=0} \rightarrow ns_{1/2}^{F=0}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) в водороде (Гц). Обозначения такие же, как на предыдущих Рис.6 и 7



Теперь обратимся к вычислению НР поправок для частот переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) с учетом соседнего состояния  $nd_{5/2}^{F=2}$ . Для этого положим во всех выражениях  $n_i l_i = 2s$ ,  $j_i = 1/2$ ,  $F_i = 1$ ,  $n_r l_r = n_{r'} l_{r'} = nd$  (где  $n_r = 4, 6, 8, 12$ ),  $j_r = 3/2$ ,  $F_r = 2$ ,  $j_{r'} = 5/2$ ,  $F_{r'} = 2$ . Численные расчеты проводились аналогично предыдущим случаям. В противоположность предыдущим случаям, НР поправки для данных переходов не зависят от углов между векторами  $\mathbf{n}_{k_1}$ ,  $\mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_3$  (все значения в Гц):

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 4d_{3/2}^{F=2}) = 967.75 \quad (79)$$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 6d_{3/2}^{F=2}) = 296.48 \quad (80)$$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 8d_{3/2}^{F=2}) = 127.31 \quad (81)$$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 12d_{3/2}^{F=2}) = 38.38. \quad (82)$$

Помимо поправок (79)-(82), возникающих из-за близких  $nd_{3/2}^{F=2}$  и  $nd_{5/2}^{F=2}$  состояний, квантовая интерференция между каналами возбуждения  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  и  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  также должна быть рассмотрена [39]. Так, с помощью выражения (77) можно получить

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=2}) = \frac{\sum_{j_f F_f} f_{\text{nr}}(nd_{3/2}^{F=2}, ns_{1/2}^{F=1}) \Gamma_{nd_{3/2}^{F=2}}^2}{\sum_{j_f F_f} f_{\text{res}}(nd_{3/2}^{F=2}, nd_{3/2}^{F=2}) 4\Delta'''} \quad (83)$$

где  $\Delta''' = E_{nd_{3/2}^{F=2}} - E_{ns_{1/2}^{F=1}}$ . Используя выражение (С6) из Приложения 8.3, находим НР поправки (в Гц)

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 4d_{3/2}^{F=1}) = -232.602 \frac{1 + 3 \cos(\theta)}{5 + 3 \cos(\theta)}, \quad (84)$$

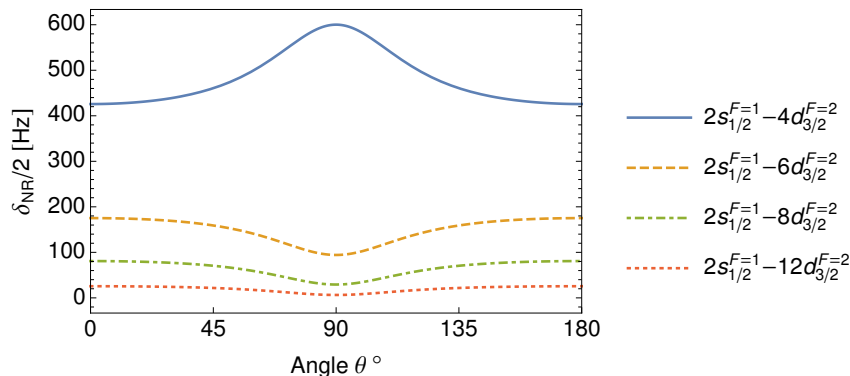
$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 6d_{3/2}^{F=1}) = 107.937 \frac{1 + 3 \cos(\theta)}{5 + 3 \cos(\theta)}, \quad (85)$$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 8d_{3/2}^{F=1}) = 68.697 \frac{1 + 3 \cos(\theta)}{5 + 3 \cos(\theta)}, \quad (86)$$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - 12d_{3/2}^{F=1}) = 25.582 \frac{1 + 3 \cos(\theta)}{5 + 3 \cos(\theta)}. \quad (87)$$

Результирующая НР поправка к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  дается суммой вкладов выражений (79)-(82), и соответствующих вкладов выражений (84)-(87), зависящих от углов. Результирующий сдвиг частоты,  $\delta_{\text{NR}}/2$ , представлен на Рис. 9. Видно также, что знаменатель в (79)-(82) всегда отличен нуля и положителен, в то время как числитель по-прежнему обращается в ноль при "магических углах".

Рис. 9: Результирующий сдвиг  $\delta_{\text{NR}}/2$  (В Гц) частот переходов  $2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=2}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) в водороде, см. (79)-(82) и (84)-(87). Все обозначения те же, что и к Рис.6.



## 5.2 Эксперименты, в которых измеряется заселенность $2s$ состояния

Существует другой тип спектроскопических экспериментов, основанных на процессе двух-фотонного поглощения, а именно эксперименты, в которых следят за заселенностью  $2s$  уровня [84–86, 89, 90]. Для такого типа экспериментов заранее приготовленные в метастабильном состоянии атомы водорода, поглощая два лазерных фотона, возбуждаются в состояния  $ns/nd$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ). Прикладывая далее внешнее электрическое уже вне области возбуждения выживающие уровни противоположной четности  $2s$  и  $2p$  смешиваются, после чего наблюдается  $\text{Ly}_\alpha$  люминесценция. При этом строится зависимость интенсивности  $\text{Ly}_\alpha$  излучения от частоты поглощенных фотонов. Если данное излучение отсутствует, то произошло нужное двух-фотонное возбуждение.

В экспериментах такого типа достаточно рассмотреть только процесс двух-фотонного возбуждения, не рассматривая последующий процесс излучения (в отличии от экспериментов, где детектируют сигнал флуоресценции). Следуя [84, 85, 89, 90], рассмотрим амплитуду процесса возбуждения как часть как амплитуды рассеяния (71) [86]:

$$U_{ni}^{\text{abs}} = e^2 \frac{2\pi\sqrt{\omega_1\omega_2}}{E_i + \omega_1 + \omega_2 - E_n} \sum_k \left( \frac{\langle n|\mathbf{e}_1\mathbf{r}|k\rangle\langle k|\mathbf{e}_2\mathbf{r}|i\rangle}{E_n - E_k - \omega_1} + \frac{\langle n|\mathbf{e}_2\mathbf{r}|k\rangle\langle k|\mathbf{e}_1\mathbf{r}|i\rangle}{E_i - E_k + \omega_1} \right). \quad (88)$$

Формула (88) написана в общем виде, но с отброшенным множителем, относящемся к процессу де-возбуждения. В рамках резонансного приближения это оправдано, поскольку матричный элемент излучения входит в амплитуду (88) как внешний множитель [7]. Также следует заметить, что в экспериментах такого типа направления распространения и (или) поляризации поглощенных фотонов фиксированы.

Опуская для краткости промежуточные вычисления, включающие в себя интегрирование по углам и суммирование по проекциям, приведем здесь выражение [86], к которому может быть сведен каждый член в (88):

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\langle a|\mathbf{e}_2\mathbf{r}|k\rangle\langle k|\mathbf{e}_1\mathbf{r}|i\rangle}{E_i + \omega_1 - E_k(1 - i0)} &= (-1)^{l_k+l_i+j_a+2j_k+F_a+j_i+F_k} \Pi_{l_i} \Pi_{l_k} \Pi_{j_i} \Pi_{j_a} \Pi_{j_k} \\ &\times \Pi_{F_k} \Pi_{F_i} C_{l_k 0 1 0}^{l_a 0} C_{l_i 0 1 0}^{l_k 0} \begin{Bmatrix} l_k & s & j_k \\ j_a & 1 & l_a \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_i & s & j_i \\ j_k & 1 & l_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_k & I & F_k \\ F_a & 1 & j_a \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_i & I & F_i \\ F_k & 1 & j_k \end{Bmatrix} \\ &\times \sum_{q_1, q_2} (-1)^{q_1+q_2} C_{F_k M_k 1 - q_1}^{F_a M_a} C_{F_i M_i 1 - q_2}^{F_k M_k} e_{1q_1} e_{2q_2} g_{l_k}(E_i + \omega). \end{aligned} \quad (89)$$

Здесь суммирование по  $k$  в левой части выражения означает все необходимые суммирования по квантовым числам, не фигурирующим в правой части выражения, а  $e_{1(2)q}$  есть сферические компоненты векторов поляризации фотонов. Функция  $g_l(E)$  представляет собой результат радиального интегрирования  $g_{l_k}(E_i + \omega) = \int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 R_{n_a l_a}(r_1) r_1^3 g_{l_k}(E_i + \omega; r_1, r_2) r_2^3 R_{n_i l_i}(r_2)$ , где  $g_{l_k}(E_i + \omega; r_1, r_2)$  есть радиальная часть функции Грина, см. например, [7, 8].

Выражение для дифференциальной вероятности поглощения можно получить, используя соотношение  $dW_{ai}^{\text{abs}} = \frac{d^3\mathbf{k}_1}{(2\pi)^3} \frac{d^3\mathbf{k}_2}{(2\pi)^3} |U_{ai}^{\text{abs}}|^2$ . В соответствии с [13], наибольший НР вклад возникает в случае, когда учитывается тонкая структура возбужденных уровней. Тогда, амплитуда (24) включает в себя состояния с одинаковым орбитальным моментом, но с разным полным угловым моментом (к примеру, состояния  $nd_{3/2}$  и  $nd_{5/2}$  в атоме водорода). Оставляя в амплитуде только такие слагаемые [86], получим амплитуду поглощения в виде

$$\frac{dW_{ai}^{\text{abs}}}{d\omega d\Omega_1 d\Omega_2} \sim \frac{C_a}{(2\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_a^2} + \frac{C_b}{(2\omega - \omega_0 - \Delta_{fs})^2 + \frac{1}{4}\Gamma_b^2} + \frac{C_{ab}}{(2\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma_a^2} \frac{2(2\omega - \omega_0)}{2\omega - \omega_0 - \Delta_{fs}}. \quad (90)$$

Здесь  $\Omega_i$ ,  $i = 1, 2$  есть телесный угол в фазовых пространствах налетающих фотонов,  $\Gamma_{a(b)}$  - естественная ширина соответствующего состояния.  $\Delta_{fs}$  означает энергию тонкого расщепления,

$\omega_0 = E_a - E_i$ . Коэффициенты  $C_a$ ,  $C_b$  и  $C_{ab}$  рассчитываются с помощью выражений (88), (89). Первые два члена представляют собой резонансные контуры линии двух близко-лежащих переходов, а третье слагаемое – их интерференцию.

Для случая интерферирующих переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  и  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{5/2}^{F=2}$  с  $n = 4, 6, 8, 12$  полагаем  $\Delta = E_{nd_{3/2}^{F=2}} - E_{nd_{5/2}^{F=2}}$  в предположении, что естественные ширины уровней  $r$  и  $r'$  примерно равны (обозначая их  $\Gamma_{nd}$ ). Результаты вычислений НР поправок представлены в Таблице 5.

Таблица 5: НР поправки (четвертый столбец) в Гц для интерферирующих переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2}^{F=2}$  и  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{5/2}^{F=2}$  с  $n = 4, 6, 8, 12$ . Энергии расщепления тонкой структуры приведены во второй колонке, естественные ширины в Гц приведены в третьей колонке.

состояние	$\Delta_{fs}$ , Гц	$\Gamma_{nd}$ , Гц	$\delta_{NR}$
$4d$	$4.557026 \times 10^8$	$4.40503 \times 10^6$	$-8691.82$
$6d$	$1.350231 \times 10^8$	$1.33682 \times 10^6$	$-2701.67$
$8d$	$5.69628 \times 10^7$	$5.72382 \times 10^5$	$-1174.02$
$12d$	$1.68779 \times 10^7$	$1.72261 \times 10^5$	$-358.88$

Как видно из Таблицы 5, НР поправки достигают порядка величины экспериментальной погрешности, см. [92, 93] и убывают с ростом главного квантового числа  $n$ . Основываясь на результатах предыдущих разделов, можно заключить, что для экспериментов данного типа НР поправки имеют величину, большую, чем для тех же переходов, но для случая флуоресцентных экспериментов, см. Рис. 8-9. Важно отметить, что недавно проведенное измерение частоты перехода  $2s_{1/2} - 8d_{5/2}$  основывается на экспериментах второго типа. Как указано в [35], эффект квантовой интерференции пренебрежимо мал. Однако, из проведенного здесь анализа видно, что соответствующая НР поправка составляет  $-1174.02$  Гц, тогда как указанная экспериментальная погрешность составляет 2 кГц [35]. Анализ роли НР поправок, приведенных в Таблице 5, в определении зарядового радиуса протона и постоянной Ридберга может быть найден в [86].

### 5.3 Двух-фотонная спектроскопия гелия

Заметный прогресс в спектроскопии одно-электронных систем стимулировал интерес к изучению НР поправок к частотам переходов и для много-электронных систем [31, 33, 34, 94]. Несмотря на то, что гелий изучается теоретически и экспериментально уже довольно давно, учет НР эффектов [13], и квантовой интерференции как их части, в спектроскопических измерениях частот переходов не рассматривался до недавнего времени [31, 34].

Энергии уровней в гелии принято выражать в виде суммы нерелятивистской энергии, релятивистских поправок, Лэмбовского сдвига и так далее, включая КЭД и релятивистские поправки более высоких порядков. Недавние расчеты КЭД эффектов на уровне  $\alpha^7 m$  улучшили теоретические значения энергий в гелии, что привело к полному согласию между теорией и экспериментами для значения частоты перехода  $2^3S - 2^3P$  [41]. Однако, как было найдено в [41], данные расчеты не устраняют имеющиеся расхождения между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами по измерению частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$  [95].

Используя результаты предыдущих разделов, рассмотрим НР эффекты, возникающие за счет интерференции тонких компонент при измерении частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$  в гелии. В эксперименте, описанном в [42], атомы гелия в атомарном пучке готовятся в состоянии  $2^3S_1$  и затем возбуждаются в состояние  $3^3D_1$ , поглощая два фотона с одинаковыми частотами,  $\omega_1 = \omega_2$ , имеющими параллельные вектора поляризации  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  и распространяющиеся в противоположных направлениях. [90]. Детектирование акта возбуждения в  $3^3D_1$  происходит при помощи флуоресценции (т.е.

за счет последующего распада в состояние  $2^3P$ ) с испусканием фотона с частотой  $\omega_3$ , поляризацией  $\mathbf{e}_3^*$  и направлением распространения  $\mathbf{n}_{k_3}$ . В таком процессе возникает интерференция между подуровнями тонкой структуры состояния  $3^3D_1$ ,  $3^3D_2$  и  $3^3D_3$ . Данная экспериментальная ситуация схожа с той, что была рассмотрена в разделе 5.1 и недавно в работе [39]. Таким образом, следуя постановке эксперимента [42], необходимо рассчитать НР поправки за счет интерференции различных тонких подуровней,  $3^3D_{J_n}$ , для процесса рассеяния  $2^3S_1 + 2\gamma(E1) \rightarrow 3^3D_{J_n} \rightarrow 2^3P_{J_f} + \gamma(E1)$ , где  $J_n = 1, 2, 3$  и частоты поглощенных фотонов  $\omega_1 = \omega_2 = (E_{3^3D_{J_n}} - E_{2^3S_1})/2$ .

Повторяя вычисления, проведенные в предыдущих разделах, для гелия, можно получить выражения для НР поправок (77). Тогда, подставляя значения естественной ширины уровня  $\Gamma_{3^3D_1} = 11.35(6)$  МГц [96] и соответствующих энергий расщепления  $\Delta_{12} = 1325.025(33)$  МГц и  $\Delta_{13} = 1400.290(33)$  МГц [95] в (77), находим НР поправку к частоте перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$ :

$$\delta_{\text{NR}} = 0.0124(4) \text{ МГц.} \quad (91)$$

Аналитический вывод выражений (72)-(77) показывает, что, подобно НР поправкам к частотам  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow nd_{3/2(5/2)}^{F=2}$  (см. (79)-(82)) в атоме водорода [39, 86], рассматриваемые в данном случае поправки не зависят от углов между любой парой векторов  $\mathbf{n}_{k_3}$ ,  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ . Это означает, что асимметрия наблюдаемого в эксперименте контура линии не может быть убрана выбором геометрии эксперимента, как это имеет место в [22, 38]. Важное следствие состоит в том, что величина НР поправок находится на уровне экспериментальной погрешности 0.056 МГц [42].

Однако, наблюдаемая в эксперименте ширина уровня  $\Gamma^{\text{exp}}$  сильно отличается от естественной в силу различных механизмов уширения [97]. На самом деле, ширину уровня в (77) нужно понимать именно как экспериментальную [85]. В [42] основные эффекты уширения возникали за счет конечного времени пролета атомов и давления. Обозначая эти уширения как  $\Gamma^{\text{pb}}$  и  $\Gamma^{\text{tt}}$ , запишем экспериментальную ширину в виде суммы

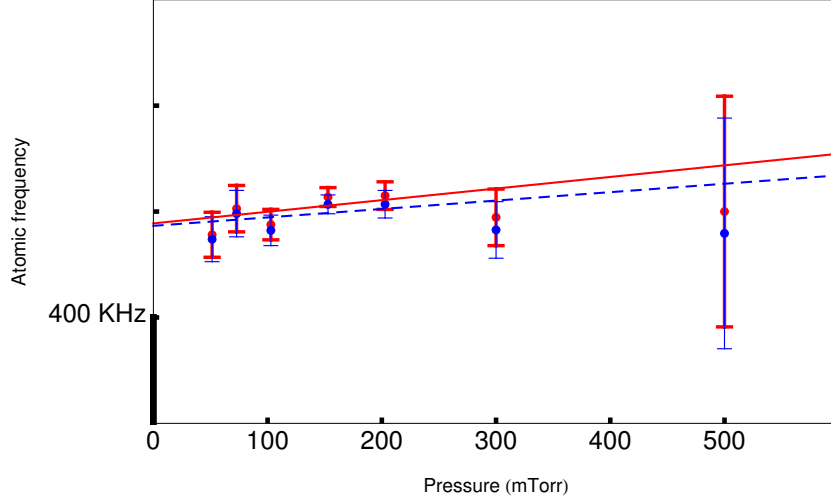
$$\Gamma^{\text{exp}} = \Gamma^{\text{nat}} + \Gamma^{\text{pb}} + \Gamma^{\text{tt}}, \quad (92)$$

где  $\Gamma^{\text{nat}}$  есть естественная ширина линии.

Следуя [42], можно параметризовать уширение за счет давления как  $\Gamma^{\text{pb}}/p = 35.7(1.7)$  [МГц/Торр], где  $p$  это давление в торрах. Как правило, измерения в эксперименте проводятся при различных значениях давления, а затем проводится экстраполяция к нулевому давлению (в [42] значения  $p$  варьировались в пределах 0.05–0.5 торр). Значение уширения за счет конечного времени пролета не приводится в эксперименте [42]. Однако, его можно грубо оценить как разницу между экспериментальной шириной, экстраполированной к нулевому давлению  $\Gamma^{\text{exp}} = 11.33(19)$  МГц и естественной шириной  $\Gamma^{\text{nat}} = 11.26$  МГц, рассчитанной теоретически [98]:  $\Gamma^{\text{tt}} = 0.07(19)$  МГц. Наконец, для давлений в отрезке от 0.05 до 0.5 торр получаем экспериментальные ширины  $\Gamma^{\text{exp}} \in [13.2(4), 29.2(4)]$  МГц. Подстановка этих значений в (77) приводит к НР поправкам  $\delta_{\text{NR}}$  к частоте перехода в интервале от 0.016(1) до 0.082(19) МГц. Эти значения частично устраняют имеющееся расхождение в 0.5 МГц [41] между теорией и экспериментом для частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$ .

Наблюдаемый сигнал интерференции был также экстраполирован на значение  $p = 0.151$  торр (см Рис.1 в [42]). Соответствующая НР поправка  $\delta_{\text{NR}} = 0.027$  МГц. Это значение все еще не устраняет имеющееся между теорией и экспериментом расхождение, найденное в [41], однако имеет величину порядка экспериментальной погрешности  $E^{\text{exp}}(2^3S_1 - 3^3D_1) = 786\,823\,850.002(56)$  МГц [42]. Важно отметить, что окончательное значение частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$ , опубликованное в [42], было получено с помощью экстраполяции к нулевому давлению, то есть когда  $\Gamma^{\text{exp}}$  примерно равна  $\Gamma^{\text{nat}}$ . Тогда, сдвигая центр линии на величину НР поправок при каждом значении давления в соответствии с (76), можно ожидать, что результат будет другим (см. Рис. 2b в [42]), что позволит устранить имеющееся расхождение между теорией и экспериментом, по крайней мере, частично. На Рис.10 воспроизводится экстраполяция, проведенная в [42] и приводится график для значений частот переходов  $\omega'_0$ , учитывающих НР поправки  $\delta_{\text{NR}}$ , в соответствии с определением  $\omega'_0 \equiv \omega_0 - \delta_{\text{NR}}$ .

Рис. 10: Экстраполяция значения частоты перехода  $2^3S_1 - 3^3D_1$  в зависимости от давления. Синие точки соответствуют учету НР поправок к экспериментальным значениям частот (красные точки). Соответствующая пунктирная синяя прямая представляет экстраполяцию к нулевому значению давления, проведенную по синим точкам. Аналогично, красная прямая представляет собой экстраполяцию значений без учета НР поправок. Погрешности взяты из работы [42]. Значения частот учитывают эффект Доплера, имеющий при температуре  $T=300$  К значение  $8.1$  КГц [42]. Применялся метод наименьших квадратов.



Однако, оказывается, что результат подобной экстраполяции к нулевому давлению для сдвинутых значений частот находится на уровне экспериментальной погрешности. Стоит отметить, что сдвиг экспериментальных точек  $\omega_0$  на величины НР поправок  $\delta_{NR}$  справедлив, если в эксперименте [42] НР поправки не были учтены, то есть экспериментальные значения (красные точки на Рис.10) включают в себя НР поправки, а значит, не соответствуют теоретическому определению частоты перехода [41].

Похожие вычисления можно провести и для случая переходов  $2^3S_1 - 4^3D_1$  и  $2^3S_1 - 5^3D_1$ , изученных в [99]. В этом эксперименте использовалась та же техника измерений, что и в [42], результаты  $\Delta E^{\text{exp}}(2^3S_1 - 4^3D_1) = 947\,000\,197.11(1.8)$  МГц и  $\Delta E^{\text{exp}}(2^3S_1 - 5^3D_1) = 102\,112\,869\,7.31(2.4)$  МГц. Коэффициент уширения за счет давления для переходов  $2^3S_1 - 4^3D_1$  и  $2^3S_1 - 5^3D_1$  дается выражениями  $\Gamma^{\text{pb}}/p = 68.1(2.7)$ [МГц/Торр] и  $\Gamma^{\text{pb}}/p = 78.5(2.7)$ [МГц/Торр], соответственно (см. Таблицу III в [99]), в то время как эффекты, связанные с конечным временем пролета, полагаются пренебрежимо малыми. Тогда, используя значения соответствующих интервалов тонкого расщепления  $\Delta_{12} = E_{4^3D_1} - E_{4^3D_2} = 555.231(7)$  МГц,  $\Delta_{13} = E_{4^3D_1} - E_{4^3D_3} = 591.253(6)$  МГц [80], и естественной ширины линии  $\Gamma_{4^3D_1}^{\text{nat}} = 4.96274$  МГц [100], находим НР поправки к частоте перехода  $2^3S_1 - 4^3D_1$  в интервале от  $0.350(23)$  до  $2.65(2)$  МГц для давлений  $p = 0.5 - 1.5$  торр. Эти поправки находятся на уровне, или даже выходят за рамки, экспериментальной погрешности измерения частоты  $2^3S_1 - 4^3D_1$  в  $1.8$  МГц. Аналогично, НР поправки к частоте перехода  $2^3S_1 - 5^3D_1$  принимают значения от  $0.79(5)$  до  $6.6(4)$  МГц при частотах  $\Delta_{12} = E_{5^3D_1} - E_{5^3D_2} = 283.560(8)$  МГц,  $\Delta_{13} = E_{5^3D_1} - E_{5^3D_3} = 302.781(8)$  МГц [80], и естественных ширинах  $\Gamma_{5^3D_1}^{\text{nat}} = 2.61381$  МГц [100]. Результаты представлены в Таблице 6.



Таблица 6: Значения НР поправок (5-ая колонка) к частотам переходов  $2^3S_1 - n^3D_1$  ( $n = 3, 4, 5$ ) (2-ая колонка) при различных значениях давления (4-ая колонка). Все значения даны в МГц. В скобках представлены погрешности. Все величины даны в МГц

Переход	Эксп. [42, 99]	Теор. [41, 95]	Эксп. ширины $\Gamma^{\text{exp}}$	$\delta_{\text{NR}}$
$2^3S_1 - 3^3D_1$	786 823 850.002(56)	786 823 849.540(57)	13.2(4) – 29.2(4)	0.016(1) – 0.082(19)
$2^3S_1 - 4^3D_1$	947 000 197.11(1.8)	947 000 194.44(5)	39(1.4) – 107(4)	0.350(23) – 2.65(2)
$2^3S_1 - 5^3D_1$	102 112 869 7.31(2.4)	102 112 869 8.36(5)	41.9(1.4) – 120(4)	0.79(5) – 6.6(4)

Несмотря на то, что результаты представленного здесь анализа не могут до конца устранить имеющиеся расхождения между результатами теоретических расчетов и экспериментальных измерений частот переходов, они иллюстрируют важность учета НР поправок в экспериментах типа [42, 99]. Можно ожидать, что согласие между теорией и экспериментом в данном случае в большей степени зависит от более точного измерения частоты перехода и более аккуратной процедуры интерполяции, см. Рис. 10, или же от расчета до сих пор не учитываемых КЭД поправок.

## 5.4 Эффект термального уширения спектральной линии

Ввиду анализа, приведенного в предыдущем разделе, становится ясным, что при определении частоты перехода большую роль начинает играть аккуратное определение наблюдаемой ширины линии. Данное заключение напрямую следует из выражения для НР поправки (77): пропорциональность НР поправки  $\Gamma^2$  делает выражение сильно зависящим от наблюдаемой в эксперименте ширины спектральной линии. Существует ряд эффектов, вносящих свой вклад в уширение спектральной линии. К примеру, конечное время пролета, давление, остаточное электрическое или магнитное поля, фото-ионизация, насыщение, столкновительное уширение, и так далее. В общем случае все эти эффекты с необходимостью должны быть учтены в зависимости от экспериментальных условий, но в простейшем случае учет этих эффектов может быть сведен к суммированию соответствующих вкладов в ширину спектральной линии, см. выражение (92). Для более точного определения частот переходов, можно уменьшить влияние всех подобных эффектов, сводя наблюдаемую ширину спектральной линии к естественной, но это будет являться очень сильным усложнением эксперимента. Другой способ избежания неточностей в определении частот переходов состоит в проведении соответствующего теоретического расчета эффектов, вносящих вклад в уширение изучаемой линии.

В качестве примера в данном разделе рассмотрим еще один хорошо известный механизм уширения спектральной линии, а именно термально-индуцированное уширение. Теоретическое описание данного эффекта сводится к суммированию вероятностей переходов, индуцированных излучением абсолютно черного тела (АЧТ). Данное суммирование можно провести в нерелятивистском пределе и дипольном приближении с помощью следующего выражения (см., к примеру, [101–103]):

$$\Gamma_a^\beta = \frac{4}{3} e^2 \sum_n |\langle a | \mathbf{r} | n \rangle|^2 n_\beta(\omega_{an}) \omega_{an}^3, \quad (93)$$

где  $\omega_{ab} = E_a - E_b$  есть разница энергий атомных состояний  $a$  и  $b$  (резонансная частота перехода),  $k_B$  есть постоянная Больцмана,  $T$  температура в Кельвинах,  $n_\beta(\omega)$  функция распределения Планка

$$n_\beta(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (94)$$

Суммирование в (93) пробегает весь Шредингеровский спектр энергий, включая вышележащие состояния. При этом при низких (комнатных) температурах парциальные вклады в (94) переходов из связанных состояний в свободные пренебрежимо малы. При комнатной температуре численные

значения термально-индуцированных ширин для  $ns/nd$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) уровней в водороде приведены в Таблице 7, где также для сравнения приведены естественные ширины уровней.

Таблица 7: Индуцированные излучением АЧТ и естественные ширины уровней  $ns/nd$  в водороде при  $T = 300$  К. Все величины приведены в Гц. Суммирование по  $n$  в (93) ограничено только дискретным спектром и  $n = 300$ , что оправдывается малостью коэффициента  $k_B T \approx 9.5 \times 10^{-4}$  атомных единиц и быстрой сходимостью матричных элементов.

n	ns				nd			
	$\Gamma^\beta, [101]$	$\Gamma^\beta$	$\Gamma^{\text{nat}}$	$x = 2\Gamma^\beta/\Gamma^{\text{nat}}$	$\Gamma^\beta, [101]$	$\Gamma^\beta$	$\Gamma^{\text{nat}}$	$x = 2\Gamma^\beta/\Gamma^{\text{nat}}$
4	2.54966	2.53778	$7.03 \times 10^5$	$7.22 \times 10^{-6}$	4.30037	4.2809	$4.41 \times 10^6$	$1.94 \times 10^{-6}$
6	1120.13	1119.48	$2.98 \times 10^5$	0.075	1530.75	1529.73	$1.34 \times 10^6$	0.0023
8	4036.17	4036.93	$1.44 \times 10^5$	0.056	5026.11	5027.23	$5.72 \times 10^5$	0.018
12	5718.44	5721.15	$4.77 \times 10^4$	0.24	6434.63	6437.0	$1.72 \times 10^5$	0.075

Эффект термального уширения в приложении к НР поправкам может быть учтен подстановкой полной ширины уровня  $\Gamma_a^{\text{tot}} \equiv \Gamma_a^\beta + \Gamma_a^{\text{nat}}$  в выражение (77). Поскольку  $\Gamma^\beta$  меньше, чем  $\Gamma^{\text{nat}}$ , порядок величины термально индуцированной НР поправки может быть оценен как отношение  $x = 2\Gamma^\beta/\Gamma^{\text{nat}}$ . Значения  $x$  приведены в Таблице 7. Их можно использовать, умножая результаты, полученные в предыдущих разделах на данные величины. В частности, видно, что величина термально-индуцированного уширения спектральной линии становится заметной для высоковозбужденных  $ns$  состояний, что приводит к дополнительной НР поправке на уровне четверти величины "обычной" НР поправки.

## 6 Заключение

В рамках данной работы были рассмотрены нерезонансные эффекты в приложении к прецизионной одно- и двух-фотонной спектроскопии простых атомных систем. Начав с основных формул для процесса одно-фотонного рассеяния, см. раздел 2, в рамках теории квантовой электродинамики и формализма S-матрицы, были получены выражения для полного и дифференциального сечений рассеяния фотона на связанном электроде, а в разделах 3.1 и 3.2 соответствующие этим двум случаям НР поправки. Далее, в разделе 4 для эффекта квантовой интерференции, как наиболее значимого из НР эффектов, подробно рассматривались угловые корреляции на примерах одно-фотонной спектроскопии водорода, мюонного водорода и изотопа гелия-3. Угловые корреляции для случая двух-фотонной спектроскопии атомов водорода и гелия были изучены в разделе 5. В разделах 5.3 и 5.4 обсуждалось влияние различных эффектов уширения спектральной линии, а именно – за счет давления на примере спектроскопии гелия-4, и на примере водорода за счет переходов, индуцированных излучением абсолютного черного тела. Помимо этого, к работе приведены три приложения. В первом (Приложение 8.1) дается вывод амплитуды одно-фотонного рассеяния в нерелятивистском пределе и дипольном приближении. Во втором (Приложение 8.2) приведен детальный вывод выражений для угловых корреляций в случае двух-фотонного рассеяния. Далее, в третьем (Приложение 8.3) дан вывод аналитических выражений для НР поправок к переходам  $2s - ns/nd$  в атоме водорода.

Как показывают результаты данной работы, нерезонансные эффекты и соответствующие им поправки к частотам переходов, играют важную роль в современной атомной физике. Их особая роль очевидна в связи с все более точным определением стандартов частоты и уточнением фундаментальных физических констант. Так, именно учет асимметрии контура спектральной линии за счет НР эффектов существенно подтолкнул к разрешению "загадку радиуса протона", а учет НР поправок и их зависимости от экспериментальных параметров демонстрирует возможность

устранения имеющегося расхождения между теоретическим расчетом и результатом экспериментальных измерений в спектроскопии гелия. Зависимость НР эффектов от условий эксперимента подчеркивает необходимость отдельного рассмотрения и детального анализа каждого конкретного эксперимента. Наиболее важное свойство НР эффектов и соответствующих поправок к частоте перехода состоит в том, что они устанавливают принципиальный предел точности спектроскопических измерений частот и предел, в рамках которого физически осмысленно понятие энергии возбужденного состояния атомной системы.

## 7 Благодарности

Работа была поддержана Российским Научным Фондом (грант 20-72-00003) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант 20-02-00111).

## 8 Приложения

### 8.1 Амплитуда рассеяния в нерелятивистском пределе и дипольном приближении

В данном разделе приведем вывод выражения для амплитуды одно-фотонного рассеяния в случае нерелятивистского предела, получаемого из выражения (7). Следуя [60], рассмотрим часть выражения (7) с отрицательно-энергетическими промежуточными состояниями

$$U_{fi}^{(-)} = \frac{2\pi e^2}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left[ \sum_{E_n < 0} \frac{(\alpha e_1^* e^{ik_1 r})_{fn} (\alpha e_2 e^{-ik_2 r})_{ni}}{E_n(1-i0) - E_i - \omega_1} + \sum_{E_n < 0} \frac{(\alpha e_2 e^{-ik_2 r})_{fn} (\alpha e_1^* e^{ik_1 r})_{ni}}{E_n(1-i0) - E_f + \omega_1} \right]. \quad (\text{A1})$$

Удобно записать энергии положительно (+) и отрицательно (-) энергетических состояний как  $E^{(\pm)} = \pm(m + \varepsilon)$ , где  $\varepsilon$  есть энергия связи в поле ядра. Как и частота перехода, параметр  $\varepsilon$  имеет величину порядка  $m(\alpha Z)^2$  (в релятивистских единицах).

Тогда, принимая во внимание тот факт, что начальное и конечное состояния в рассматриваемом процессе являются положительно-энергетическими, справедливыми будут следующие оценки

$$\frac{1}{E_n^{(-)}(1-i0) - E_i^{(+)} - \omega_1} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{2m}\right), \quad (\text{A2})$$

$$\frac{1}{E_n^{(-)}(1-i0) - E_f^{(+)} + \omega_1} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{2m}\right), \quad (\text{A3})$$

$$\psi_n^{(-)}(\mathbf{r}) = \frac{m - \hat{H}}{m - E_n^{(-)}} \psi_n^{(-)}(\mathbf{r}) \approx \frac{m - \hat{H}}{2m} \psi_n^{(-)}(\mathbf{r}), \quad (\text{A4})$$

где  $\hat{H}$  есть гамильтониан электрона в поле ядра. В интересующем нас приближении  $\hat{H} = \beta m$ ,  $\hat{H} \psi_n^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \pm \mathcal{O}(m) \psi_n^{(\pm)}(\mathbf{r})$ , где  $\psi_n^{(+)}$  есть волновая функция положительно-энергетического состояния, выражение (A4) может быть сведено к

$$\frac{m - \hat{H}}{2m} \psi_n^{(-)}(\mathbf{r}) \approx \psi_n^{(-)}(\mathbf{r}), \quad (\text{A5})$$

$$\frac{m - \hat{H}}{2m} \psi_n^{(+)}(\mathbf{r}) \approx 0. \quad (\text{A6})$$

Тогда суммирование по  $E_n < 0$  в (A1) может быть также распространено на суммирование по состояниям с  $E_n > 0$ . Учитывая (A2), (A3), (A5) и (A6), можно записать (A1) в виде

$$U_{fi}^{(-)} = -\frac{\pi e^2}{2m\sqrt{\omega_1\omega_2}} \sum_n \left[ \langle f | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_1^* e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} (1 - \beta) | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_2 e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} | i \rangle + \langle f | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_2 e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} (1 - \beta) | n \rangle \langle n | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_1^* e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} | i \rangle \right]. \quad (\text{A7})$$

Суммирование в данном выражении пробегает уже весь нерелятивистский спектр энергий. Используя условие полноты  $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ , можно получить

$$U_{fi}^{(-)} = -\frac{\pi e^2}{2m\sqrt{\omega_1\omega_2}} \langle f | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_1^* e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} (1 - \beta) \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_2 e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} + \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_2 e^{-i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} (1 - \beta) \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e}_1^* e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} | i \rangle. \quad (\text{A8})$$

Используя далее свойства матриц Паули, перепишем выражение (A8) в виде [60]

$$U_{fi}^{(-)} = -\frac{2\pi e^2}{m\sqrt{\omega_1\omega_2}} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \langle f | e^{i\mathbf{r}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)} | i \rangle. \quad (\text{A9})$$

В нерелятивистском пределе характерная величина радиус вектора для атомного электрона есть  $|\mathbf{r}| = \frac{1}{m\alpha Z}$ , а величина импульса фотона  $|\mathbf{k}| = \omega = \mathcal{O}(E_f - E_i) = m(\alpha Z)^2$ , так что  $\mathbf{k}\mathbf{r} = \alpha Z$ . Тогда, экспонента в данном выражении может быть заменена на 1

$$U_{fi}^{(-)} = -\frac{2\pi e^2}{m\sqrt{\omega_1\omega_2}} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \langle f | i \rangle = -\frac{2\pi e^2}{m\sqrt{\omega_1\omega_2}} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \delta_{fi}. \quad (\text{A10})$$

Рассмотрим теперь часть выражения (7) с положительно-энергетическими промежуточными состояниями. Для большой (верхней) и малой (нижней) компонент Дираковской волновой функции в таком случае справедливо следующее

$$\chi \approx \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{2m} \varphi, \quad (\text{A11})$$

см., к примеру, [60]. Тогда матричный элемент, в обкладках которого стоят положительно-энергетические состояния, может быть сведен к

$$\psi_a^\dagger \boldsymbol{\alpha} \mathbf{e} \psi_b = \varphi_a^\dagger \boldsymbol{\sigma} \mathbf{e} \chi_b + \chi_a^\dagger \boldsymbol{\sigma} \mathbf{e} \varphi_b \approx \frac{1}{2m} \varphi_a^\dagger [(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{e})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{e})] \varphi_b = \frac{1}{m} \varphi_a^\dagger \mathbf{p} \mathbf{e} \varphi_b, \quad (\text{A12})$$

где было использовано  $(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \mathbf{b}) = (\mathbf{a}\mathbf{b}) + i\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ . Функции  $\varphi$  здесь являются решениями уравнения Паули. Таким образом, амплитуда рассеяния (7) в нерелятивистском пределе принимает вид

$$U_{fi}^{(2)} = \frac{2\pi e^2}{\sqrt{\omega_1\omega_2}} \left[ \frac{1}{m^2} \sum_n \frac{(\mathbf{p} \mathbf{e}_1^*)_{fn} (\mathbf{p} \mathbf{e}_2)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_i - \omega_1} + \frac{1}{m^2} \sum_n \frac{(\mathbf{p} \mathbf{e}_2)_{fn} (\mathbf{p} \mathbf{e}_1^*)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_f + \omega_1} - \frac{1}{m} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \delta_{fi} \right]. \quad (\text{A13})$$

Матричные элементы в этом выражении написаны в "форме скорости". Можно записать их в "форме длины", используя тождество

$$\frac{i}{m} (\mathbf{p})_{ab} = ([\mathbf{r}, \hat{H}])_{ab} = (E_b - E_a) (\mathbf{r})_{ab}, \quad (\text{A14})$$

где  $\hat{H}$  есть нерелятивистский гамильтониан. Для этого нужно заметить, что последний член в квадратных скобках в выражении (A13) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \delta_{fi} &= i \langle f | [(\mathbf{p} \mathbf{e}_1^*), (\mathbf{r} \mathbf{e}_2)] | i \rangle = m \langle f | [[(\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*), \hat{H}], (\mathbf{r} \mathbf{e}_2)] | i \rangle = \\ &= m \sum_n \left[ E_n (\langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | i \rangle + \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | i \rangle) - \right. \\ &\quad \left. - E_i \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | i \rangle - E_f \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | i \rangle \right], \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

где использовалось  $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ . Суммирование в (A15) пробегает спектр решений уравнения Паули. Далее, учитывая (A15) и проводя алгебраические преобразования, получим последний член в (A13) в виде

$$\begin{aligned} (\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) \delta_{fi} &= \frac{1}{2} ((\mathbf{e}_1^* \mathbf{e}_2) + (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_1^*)) \delta_{fi} = \frac{m}{2} \sum_n (2E_n - E_f - E_i) \times \\ &\quad \times (\langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | i \rangle + \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | i \rangle). \end{aligned} \quad (\text{A16})$$

Подстановка выражений (A14) и (A16) в (A8) дает

$$\begin{aligned} U_{fi}^{(2)} &= -\frac{2\pi e^2}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \left[ \sum_n \frac{(E_f - E_n)(E_n - E_i) (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*)_{fn} (\mathbf{r} \mathbf{e}_2)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{(E_f - E_n)(E_n - E_i) (\mathbf{r} \mathbf{e}_2)_{fn} (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_f + \omega_1} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_n (2E_n - E_f - E_i) (\langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | i \rangle + \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | i \rangle) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

Добавляя к этому выражения тождество

$$\frac{\omega_2}{2} \sum_n (\langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | i \rangle - \langle f | (\mathbf{r} \mathbf{e}_2) | n \rangle \langle n | (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*) | i \rangle) = 0, \quad (\text{A18})$$

и учитывая  $\omega_2 = E_i + \omega_1 - E_f$ , наконец, находим

$$U_{fi}^{(2)} = 2\pi e^2 \sqrt{\omega_1 \omega_2} \left[ \sum_n \frac{(\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*)_{fn} (\mathbf{r} \mathbf{e}_2)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_i - \omega_1} + \sum_n \frac{(\mathbf{r} \mathbf{e}_2)_{fn} (\mathbf{r} \mathbf{e}_1^*)_{ni}}{E_n(1 - i0) - E_f + \omega_1} \right], \quad (\text{A19})$$

где суммирование пробегает уже по положительно-энергетическим состояниям, относящимся к нерелятивистскому гамильтониану.

## 8.2 Угловая алгебра для процесса двух-фотонного рассеяния

Ниже приведем вывод общего выражения для сечения двух-фотонного рассеяния на атоме. В этом выражении, в дополнение к тонкой структуре, явно учитывается сверхтонкая структура уровней. Выражение для сечения рассеяния написано в терминах  $6j$ -символов и простых радиальных интегралов, а угловая алгебра была проведена с использованием книги [70].

Цель состоит в том, чтобы получить аналитическое выражение для дифференциального сечения рассеяния с явной зависимостью от углов между векторами поляризации трех фотонов. Другие типы корреляций, включающие в себя зависимости от векторов направлений распространения фотонов, могут быть получены суммированием по соответствующим поляризациям.

Во-первых, приведем выражения, которые будут полезны для последующих вычислений, см. [70]. Суммирование по поляризациям фотонов можно провести с помощью формулы [63].

$$\sum_{\mathbf{e}} (\mathbf{e}^* \mathbf{a})(\mathbf{e} \mathbf{b}) = (\mathbf{n}_k \times \mathbf{a})(\mathbf{n}_k \times \mathbf{b}), \quad (\text{B1})$$

где  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  два произвольных вектора, а  $\mathbf{n}_k$  вектора направления распространения фотона. Обозначим циклические компоненты вектора как  $(\mathbf{a})_q$ , где  $q = 0, \pm 1$ . В общем случае, будем использовать неприводимые тензоры  $a_p$  ранга  $p$  с компонентами  $a_{pq}$ . Первый индекс означает ранг тензора, а второй его компоненту. Неприводимый тензор  $a_1$  ранга 1 с компонентами  $a_{1q}$  соответствует вектору  $\mathbf{a}$  и его циклическим компонентам  $(\mathbf{a})_q$ . Векторная компонента  $(\mathbf{a})_q$  равна тензорной компоненте  $a_{1q}$ .

Скалярное произведение двух произвольных векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  может быть записано в циклических компонентах в виде

$$\mathbf{a} \mathbf{b} = \sum_q (-1)^q a_q b_{-q}. \quad (\text{B2})$$

Неприводимое тензорное произведение двух векторов поляризации  $\mathbf{e}_3$  и  $\mathbf{e}_2$  можно представить в виде

$$\{\mathbf{e}_3^* \otimes \mathbf{e}_2\}_{x\xi} = \sum_{q_3 q_2} C_{1q_3 1q_2}^{x\xi} (e_1^*)_{q_3} (e_2)_{q_2} = (-1)^\xi \Pi_x \sum_{q_1 q_2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & x \\ q_3 & q_2 & -\xi \end{pmatrix} (e_3^*)_{q_3} (e_2)_{q_2}, \quad (\text{B3})$$

где  $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM}$  есть коэффициент Клебша-Гордана. Неприводимое тензорное произведение  $\{\mathbf{e}_1^* \otimes \mathbf{e}_2\}_{x\xi}$  удовлетворяет соотношению [104]:

$$\{\mathbf{e}_3^* \otimes \mathbf{e}_2\}_{x\xi}^* = (-1)^{x-\xi} \{\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_2^*\}_{x-\xi}. \quad (\text{B4})$$

Скалярное произведение двух неприводимых тензоров ранга  $x$

$$\sum_{\xi} a_{x\xi} b_{x\xi}^* = (a_x \cdot b_x) = (-1)^{-\xi} \sqrt{2x+1} \{a_x \otimes b_x\}_{00}. \quad (\text{B5})$$

Перестановка трех тензоров первого ранга в смешанном неприводимом тензорном произведении определяется следующим соотношением [70]:

$$\begin{aligned} \{\{\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j^*\}_x \otimes \mathbf{e}_k^*\}_g &= (-1)^{x+1+g} \sum_h \Pi_{xh} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ g & 1 & h \end{Bmatrix} \{\mathbf{e}_j^* \otimes \{\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_k^*\}_h\}_g = \sum_h (-1)^{x+h} \Pi_{xh} \\ &\times \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ g & 1 & h \end{Bmatrix} \{\{\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_k^*\}_h \otimes \mathbf{e}_j^*\}_g. \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

Здесь индексы  $i, j, k = 1, 2, 3$  означают соответствующие фотоны. Перестановка двух тензоров первого ранга внутри неприводимого тензорного произведения подчиняется равенству

$$\{\mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j\}_z = (-1)^z \{\mathbf{e}_j \otimes \mathbf{e}_i\}_z. \quad (\text{B7})$$

Матричные элементы циклических компонент радиус-вектор даются выражением [70]

$$\langle n'l'j'F' M_{F'} | r_q | nljFM_F \rangle = (-1)^{F'-M_{F'}} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M_{F'} & q & M_F \end{pmatrix} \langle n'l'j'F' || r || nljF \rangle \quad (\text{B8})$$

где редуцированные матричные элементы

$$\langle n'l'j'F' || r || nljF \rangle = (-1)^{j'+j+I+l'+1/2+F} \Pi_{j'jF'F} \begin{Bmatrix} j' & F' & I \\ F & j & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l' & j' & 1/2 \\ j & l & 1 \end{Bmatrix} \langle n'l' || r || nl \rangle. \quad (\text{B9})$$

Здесь  $I$  это спин ядра ( $I = 1/2$  для атома водорода) и

$$\langle n'l' || r || nl \rangle = (-1)^{l'} \Pi_{l'l} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^\infty r^3 R_{n'l'} R_{nl} dr. \quad (\text{B10})$$

В выражении (B10)  $R_{nl}$  означает радиальную часть водородной волновой функции.

Нерелятивистское сечение рассеяния с учетом квантовой интерференции дается выражением (72), где введены обозначения (73) и (74). Для вычисления угловых корреляций удобно рассмотреть произведение  $T_r T_{r'}^*$ , которое сводится к первому и второму члену в (73) при определенных  $r$  и  $r'$

$$\begin{aligned} \sum_{M_{F_i} M_{F_f}} T_r T_{r'}^* &= \omega^3 \omega_{rf}^{3/2} \omega_{r'f}^{3/2} (\omega_{ri} - \omega)^{3/2} (\omega_{r'i} - \omega)^{3/2} \\ &\times \sum_{\substack{M_{F_r} M_{F_{r'}} \\ M_{F_k} M_{F_{k'}} \\ M_{F_i} M_{F_f}}} \sum_{\substack{n_k l_k j_k F_k \\ n_{k'} l_{k'} j_{k'} F_{k'}}} \left\{ \frac{P_{rk}(321)}{\omega_{ki} - \omega} + \frac{P_{rk}(312)}{\omega_{kr} + \omega} \right\} \left\{ \frac{P_{r'k'}(321)}{\omega_{k'i} - \omega} + \frac{P_{r'k'}(312)}{\omega_{k'r'} + \omega} \right\}^*, \end{aligned} \quad (\text{B11})$$

где

$$\begin{aligned} P_{rk}(\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1) &= \langle n_f l_f j_f F_f M_{F_f} | \mathbf{e}_{\lambda_3}^* \mathbf{r} | n_r l_r j_r F_r M_{F_r} \rangle \langle n_r l_r j_r F_r M_{F_r} | \mathbf{e}_{\lambda_2} \mathbf{r} | n_k l_k j_k F_k M_{F_k} \rangle \\ &\times \langle n_k l_k j_k F_k M_{F_k} | \mathbf{e}_{\lambda_1} \mathbf{r} | n_i l_i j_i F_i M_{F_i} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B12})$$

Тогда, раскрывая фигурные скобки в (B11), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{M_{F_i} M_{F_f}} T_r T_{r'}^* &= \omega^3 \omega_{rf}^{3/2} \omega_{r'f}^{3/2} (\omega_{ri} - \omega)^{3/2} (\omega_{r'i} - \omega)^{3/2} \sum_{\substack{M_{F_r} M_{F_{r'}} \\ M_{F_k} M_{F_{k'}} \\ M_{F_i} M_{F_f}}} \sum_{\substack{n_k l_k j_k F_k \\ n_{k'} l_{k'} j_{k'} F_{k'}}} \\ &\times \left\{ \frac{P_{rk}(321) P_{r'k'}^*(321)}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{k'i} - \omega)} + \frac{P_{rk}(312) P_{r'k'}^*(321)}{(\omega_{kr} + \omega)(\omega_{k'i} - \omega)} + \frac{P_{rk}(321) P_{r'k'}^*(312)}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{k'r'} - \omega)} + \frac{P_{rk}(312) P_{r'k'}^*(312)}{(\omega_{kr} - \omega)(\omega_{k'r'} - \omega)} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{B13})$$

Суммирование по проекциям можно провести отдельно для каждого из слагаемых. Используя (B2) и теорему Экарта-Вигнера, для первого суммирования в фигурных скобках в (B13) получаем

$$\begin{aligned} P_{rk}(321) P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{\substack{q_3 q_2 q_1 \\ q'_3 q'_2 q'_1}} (-1)^{\phi + F_i + F_f + F_r + F_{r'}} (-1)^{F_k + F_{k'} - M_{F_i} - M_{F_f} - M_{F_r} - M_{F_{r'}} - M_{F_k} - M_{F_{k'}}} \\ &\times \begin{pmatrix} F_f & 1 & F_r \\ -M_{F_f} & -q_3 & M_{F_r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_r & 1 & F_k \\ -M_{F_r} & -q_2 & M_{F_k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_k & 1 & F_i \\ -M_{F_k} & -q_1 & M_{F_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_i & 1 & F_{k'} \\ -M_{F_i} & -q'_1 & M_{F_{k'}} \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} F_{k'} & 1 & F_{r'} \\ -M_{F_{k'}} & -q'_2 & M_{F_{r'}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{r'} & 1 & F_f \\ -M_{F_{r'}} & -q'_3 & M_{F_f} \end{pmatrix} (e_3^*)_{q_3} (e_2)_{q_2} (e_1)_{q_1} [(e_1^*)_{q'_1} (e_2^*)_{q'_2} (e_3)_{q'_3}] P_{\text{red}}, \end{aligned} \quad (\text{B14})$$

где  $\phi = q_1 + q_2 + q_3 + q'_1 + q'_2 + q'_3$  и  $P_{\text{red}}$  означает произведение редуцированных матричных элементов

$$\begin{aligned} P_{\text{red}} &= \langle n_f l_f j_f F_f || r || n_r l_r j_r F_r \rangle \langle n_r l_r j_r F_r || r || n_k l_k j_k F_k \rangle \langle n_k l_k j_k F_k || r || n_i l_i j_i F_i \rangle \\ &\times \langle n_i l_i j_i F_i || r || n_{k'} l_{k'} j_{k'} F_{k'} \rangle \langle n_{k'} l_{k'} j_{k'} F_{k'} || r || n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} \rangle \langle n_{r'} l_{r'} j_{r'} F_{r'} || r || n_f l_f j_f F_f \rangle \end{aligned} \quad (\text{B15})$$

Далее, суммирование по проекциям полного момента атома в начальном ( $M_{F_i}$ ), конечном ( $M_{F_f}$ ) и промежуточном ( $M_{F_r}$ ,  $M_{F_{r'}}$ ,  $M_{F_k}$ ,  $M_{F_{k'}}$ ) состояниях в выражении (B13) можно провести используя

(см. (29) стр. 392 в [70]):

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{\substack{q_3 q_2 q_1 \\ q'_3 q'_2 q'_1}} \sum_{\substack{xyz \\ \xi \eta \zeta}} \Pi_{xyz}^2 (-1)^\phi \begin{pmatrix} 1 & 1 & x \\ q_3 & q_2 & \xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & y \\ q_1 & q'_1 & \eta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & z \\ q'_2 & q'_3 & \zeta \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} x & y & z \\ -\xi & -\eta & -\zeta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} \\ &\times (e_3^*)_{q_3} (e_2)_{q_2} (e_1)_{q_1} [(e_1^*)_{q'_1} (e_2^*)_{q'_2} (e_3)_{q'_3}] P_{\text{red}}. \end{aligned} \quad (\text{B16})$$

Оставшиеся суммирования по  $q_i$  и  $q'_j$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) в выражении (B16) с использованием выражений (B3) и (B4) приводят к

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{\substack{xyz \\ \xi \eta \zeta}} (-1)^{y-\eta} (-1)^{x+z+\eta} \Pi_{xyz} \{e_3^* \otimes e_2\}_{x\xi} \{e_2^* \otimes e_3\}_{z\zeta} \{e_1 \otimes e_1^*\}_{y-\eta} P_{\text{red}} \\ &\times \begin{pmatrix} x & z & y \\ \xi & \zeta & -\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B17})$$

Тогда, по определению неприводимого тензорного произведения, (B17) переписывается в виде

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{\substack{xyz \\ \eta}} (-1)^{y-\eta} \Pi_{xz} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} \{ \{e_3^* \otimes e_2\}_x \otimes \{e_2^* \otimes e_3\}_z \}_{y\eta} \{e_1 \otimes e_1^*\}_{y-\eta} P_{\text{red}}. \end{aligned} \quad (\text{B18})$$

В соответствии с выражением (B5) суммирование по  $\eta$  в (B18) может быть записано в виде скалярного произведения двух тензоров рангов  $y$

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{xyz} \Pi_{xz} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} \{ \{e_3^* \otimes e_2\}_x \otimes \{e_2^* \otimes e_3\}_z \}_y \cdot \{e_1 \otimes e_1^*\}_y P_{\text{red}}, \end{aligned} \quad (\text{B19})$$

или, в эквивалентной форме

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{xyz} \Pi_{xyz} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} \{ \{ \{e_3^* \otimes e_2\}_x \otimes \{e_2^* \otimes e_3\}_z \}_y \otimes \{e_1 \otimes e_1^*\}_y \}_{00} U_{xzg} P_{\text{red}}. \end{aligned} \quad (\text{B20})$$

Изменяя схему связи внутри тензорного произведения (B20) с использованием (B7), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{\text{all projections}} P_{rk}(321)P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{xyzg} (-1)^\psi \Pi_{xz} \Pi_y^2 \begin{Bmatrix} x & z & y \\ 1 & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} U_{xzg} P_{\text{red}} \equiv O_{321}^{321}, \end{aligned} \quad (\text{B21})$$

где  $\psi = y + g + 1$ , и тензорное произведение  $U_{xzg}$  есть

$$U_{xzg} \equiv \{ \{e_3^* \otimes e_2\}_x \otimes e_1 \}_g \cdot \{ \{e_3 \otimes e_2^*\}_z \otimes e_1^* \}_g. \quad (\text{B22})$$



Вся необходимая информация об угловых корреляциях содержится в данном выражении. Явная зависимость от углов между векторами поляризации возникает из соотношений [70]:

$$\begin{aligned}
U_{001} &= \frac{\cos^2 \theta_{32}}{3}, \\
U_{110} &= -\frac{1}{6} \sin^2 \theta_{32} \cos^2 \theta_{321}, \\
U_{111} &= \frac{1}{4} (\cos^2 \theta_{31} - 2 \cos \theta_{32} \cos \theta_{31} \cos \theta_{21} + \cos^2 \theta_{21}), \\
U_{221} &= \frac{1}{60} (4 \cos^2 \theta_{32} + 9 \cos^2 \theta_{31} + 9 \cos^2 \theta_{21} - 6 \cos \theta_{32} \cos \theta_{31} \cos \theta_{21}), \\
U_{021} &= U_{201} = \frac{1}{6\sqrt{5}} (6 \cos \theta_{32} \cos \theta_{31} \cos \theta_{21} - 2 \cos^2 \theta_{32}), \\
U_{121} &= U_{211} = -\frac{1}{4\sqrt{15}} (3 \cos^2 \theta_{21} - 3 \cos^2 \theta_{31}),
\end{aligned} \tag{B23}$$

где  $\theta_{32}$  есть угол между векторами  $\mathbf{e}_3$  и  $\mathbf{e}_2$ ,  $\theta_{31}$  угол между векторами  $\mathbf{e}_3^*$  и  $\mathbf{e}_1$ ,  $\theta_{21}$  угол между векторами  $\mathbf{e}_2$  и  $\mathbf{e}_1$ , а  $\theta_{321}$  угол между векторным произведением  $[\mathbf{e}_3^* \times \mathbf{e}_2]$  и  $\mathbf{e}_1$ .

В случае двух параллельных векторов поляризации налетающих фотонов, когда вектор  $\mathbf{e}_2$  параллелен вектору  $\mathbf{e}_1$  и, следовательно,  $\theta_{21} = 0$  и  $\theta_{32} = \theta_{31} \equiv \theta$ , получаем следующие ненулевые значения  $U_{xzg}$

$$\begin{aligned}
U_{001} &= \frac{\cos^2 \theta}{3}, \\
U_{111} &= \frac{\sin^2 \theta}{4}, \\
U_{221} &= \frac{7 \cos^2 \theta}{60} + \frac{3}{20}, \\
U_{021} &= U_{201} = \frac{2 \cos^2 \theta}{3\sqrt{5}}, \\
U_{121} &= U_{211} = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{5}} \sin^2 \theta.
\end{aligned} \tag{B24}$$

Суммирование по проекциям в оставшихся трех членах в (B13) можно провести аналогичным образом. Это приводит к следующим выражениям

$$\begin{aligned}
\sum_{\substack{\text{all} \\ \text{projections}}} P_{rk}(321) P_{r'k'}^*(312) &= \sum_{xyzgh'} (-1)^\psi \Pi_{xz} \Pi_y^2 (-1)^{z+h'} \Pi_{zh'} \begin{Bmatrix} x & z & y \\ 1 & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & z \\ g & 1 & h' \end{Bmatrix} \\
&\times \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} U_{xh'g} P_{\text{red}} \equiv O_{312}^{321},
\end{aligned} \tag{B25}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\substack{\text{all} \\ \text{projections}}} P_{rk}(312) P_{r'k'}^*(321) &= \sum_{xyzgh} (-1)^\psi \Pi_{xz} \Pi_y^2 (-1)^{x+h} \Pi_{xh} \begin{Bmatrix} x & z & y \\ 1 & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ g & 1 & h \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \\
&\times \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} U_{hzg} P_{\text{red}} \equiv O_{321}^{312},
\end{aligned} \tag{B26}$$

$$\sum_{\substack{\text{all} \\ \text{projections}}} P_{rk}(312)P_{r'k'}^*(312) = \sum_{xyzghh'} (-1)^{\psi} \Pi_{xz} \Pi_y^2 (-1)^{z+x+h+h'} \Pi_{xzh'h'} \begin{Bmatrix} x & z & y \\ 1 & 1 & g \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & z \\ g & 1 & h' \end{Bmatrix} \quad (\text{B27})$$

$$\times \begin{Bmatrix} 1 & 1 & x \\ g & 1 & h \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & x & 1 \\ F_k & F_r & F_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & y & 1 \\ F_{k'} & F_i & F_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & z & 1 \\ F_f & F_{r'} & F_{k'} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} x & y & z \\ F_{k'} & F_f & F_k \end{Bmatrix} U_{hh'g} P_{\text{red}} \equiv O_{312}^{312},$$

где использовано (B6). Тогда, подстановка (B21), (B25), (B26) и (B27) в (B13) приводит к

$$\sum_{M_{F_i} M_{F_f}} T_r T_{r'}^* = \omega^3 \omega_{rf}^{3/2} \omega_{r'f}^{3/2} (\omega_{ri} - \omega)^{3/2} (\omega_{r'i} - \omega)^{3/2} \sum_{\substack{n_k l_k j_k F_k \\ n_{k'} l_{k'} j_{k'} F_{k'}}} \left\{ \frac{O_{312}^{321}}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{k'i} - \omega)} + \frac{O_{312}^{312}}{(\omega_{kr} + \omega)(\omega_{k'i} - \omega)} \right. \\ \left. + \frac{O_{312}^{321}}{(\omega_{ki} - \omega)(\omega_{k'r'} - \omega)} + \frac{O_{312}^{312}}{(\omega_{kr} - \omega)(\omega_{k'r'} - \omega)} \right\}. \quad (\text{B28})$$

Выражение (B28) содержит в себе все необходимую информацию об угловых корреляциях в процессе трех-фотонного рассеяния, сечения рассеяния которого дается выражением (72). Суммируя по квантовым числам  $l_k j_k F_k$  и  $l_{k'} j_{k'} F_{k'}$  в (B28) численно, можно получить угловой фактор, возникающий в выражениях для НР поправок, см. основной текст.

### 8.3 Аналитические выражения для НР поправок к частотам переходов $2s - ns/nd$

НР поправки к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=1} \rightarrow ns_{1/2}^{F=1}$  (где  $n = 4, 6, 8, 12$ ) (см. (77) в основном тексте) возникают при использовании (B28) и (73). Тогда, суммируя по квантовым числам  $j_f F_f$  и  $l_k j_k F_k$  в выражении (77), получаем

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - ns_{1/2}^{F=1}) = \frac{\Gamma_{ns_{1/2}}^2}{4} \left( \frac{1}{25\Delta_1} + \frac{1}{25\Delta_2} + \frac{2}{75\Delta_3} + \frac{7}{75\Delta_4} \right) \frac{\beta_{2pnd2s}(\omega_{ns2s}/2)}{\beta_{2pns2s}(\omega_{ns2s}/2)} \quad (\text{C1})$$

$$\times \frac{10U_{001} + \sqrt{5}U_{021} - 15U_{111} - \sqrt{15}U_{121} + 10\sqrt{5}U_{201} + 5\sqrt{15}U_{211} + 5U_{221}}{U_{001} + \sqrt{5}U_{021} + 3U_{111} - \sqrt{15}U_{121} + \sqrt{5}U_{201} - \sqrt{15}U_{211} + 5U_{221}},$$

где функции  $U_{xyz}$  даются выражением (B23) и  $\Delta_1 = E_{ns_{1/2}^{F=1}} - E_{nd_{3/2}^{F=1}}$ ,  $\Delta_2 = E_{ns_{1/2}^{F=1}} - E_{nd_{3/2}^{F=2}}$ ,  $\Delta_3 = E_{ns_{1/2}^{F=1}} - E_{nd_{5/2}^{F=2}}$ ,  $\Delta_4 = E_{ns_{1/2}^{F=1}} - E_{nd_{5/2}^{F=3}}$ , а  $\Gamma_{ns_{1/2}}$  есть ширина уровня  $ns_{1/2}$  (здесь и далее полагается, что  $\Gamma_{nlj} = \Gamma_{nljF}$ ). Коэффициент  $\beta$  в (C1) определяется следующим образом

$$\beta_{2pns(nd)2s}(\omega) = I_{2pns} \sum_k \left\{ \frac{I_{ns(nd)kp} I_{kp2s}}{E_{kp} - E_{2s} - \omega} + \frac{I_{ns(nd)kp} I_{kp2s}}{E_{kp} - E_{ns(nd)} + \omega} \right\}, \quad (\text{C2})$$

где

$$I_{n'l'nl} = \int_0^\infty r^3 R_{n'l'} R_{nl} dr \quad (\text{C3})$$

и  $R_{nl}$  представляет собой соответствующую радиальную часть Шредингеровской волновой функции. Суммирование по  $k$  пробегает весь спектр, включая континуум. Численные значения (C2) рассчитаны с использованием метода В-сплайнов [105], результаты приведены в Таблице 8. Для случая параллельных (или противоположно-направленных) поляризаций налетающих фотонов, нужно использовать соотношения (B24). Тогда, подставляя (B24) в (C1), получаем НР поправки, представленные на Рис. 6.

Таблица 8: Коэффициенты  $\beta$  в атомных единицах и ширины уровней  $\Gamma_{nlj}$  в МГц.

$n$	$\beta_{2sns2p}$	$\beta_{2snd2p}$	$\Gamma_{ns_{1/2}}$	$\Gamma_{nd_{3/2}}$
4	-38.1593	2449.09	0.70	4.41
6	13.949	591.154	0.29	1.33
8	8.41272	240.557	0.14	0.56
12	3.10962	71.980	0.05	0.17

$n$	$\beta_{1sns2p}$	$\beta_{1snd2p}$	$\Gamma_{ns_{1/2}}$	$\Gamma_{nd_{3/2}}$
3	187.375	1.005	1.01	10.30

После проведения аналогичных вычислений можно получить следующие выражения для НР поправок к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=0} - ns_{1/2}^{F=0}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ )

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=0} - ns_{1/2}^{F=0}) = \frac{\Gamma_{ns_{1/2}}^2}{4} \left( \frac{2}{25\Delta'_1} + \frac{3}{25\Delta'_2} \right) \frac{\beta_{2snd2p}(\omega_{ns2s}/2)}{\beta_{2sns2p}(\omega_{ns2s}/2)} \quad (\text{C4})$$

$$\times \frac{10U_{001} + \sqrt{5}U_{021} - 15U_{111} - \sqrt{15}U_{121} + 10\sqrt{5}U_{201} + 5\sqrt{15}U_{211} + 5U_{221}}{U_{001} + \sqrt{5}U_{021} + 3U_{111} - \sqrt{15}U_{121} + \sqrt{5}U_{201} - \sqrt{15}U_{211} + 5U_{221}}.$$

Здесь  $\Delta'_1 = E_{ns_{1/2}^{F=0}} - E_{nd_{3/2}^{F=2}}$  и  $\Delta'_2 = E_{ns_{1/2}^{F=0}} - E_{nd_{5/2}^{F=2}}$ . Видно, что фактор, описывающий угловые корреляции, здесь такой же, как в (C1).

По-другому обстоит дело с НР поправками к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=2}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ). Прodelывая угловую алгебру, находи

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=2}) = -\frac{\Gamma_{nd_{3/2}}^2}{4\Delta''} \frac{1}{11}, \quad (\text{C5})$$

где  $\Delta'' = E_{nd_{3/2}^{F=2}} - E_{nd_{5/2}^{F=2}}$ . Данные поправки не зависят от углов и поэтому не могут убраться выбором определенной геометрии эксперимента, см. Рис.9 в основной части текста.

Оставшиеся НР поправки к частотам переходов  $2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=1}$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) возникающие из-за соседнего уровня  $ns_{1/2}^{F=1}$

$$\delta_{\text{NR}}(2s_{1/2}^{F=1} - nd_{3/2}^{F=1}) = \frac{\Gamma_{nd_{3/2}}^2}{4} \left( \frac{50}{33\Delta'''} \right) \frac{\beta_{2sns2p}(\omega_{2snd}/2)}{\beta_{2snd2p}(\omega_{2snd}/2)} \quad (\text{C6})$$

$$\times \frac{10U_{001} + 10\sqrt{5}U_{021} - 15U_{111} + 5\sqrt{15}U_{121} + \sqrt{5}U_{201} - \sqrt{15}U_{211} + 5U_{221}}{20U_{001} + 2\sqrt{5}U_{021} + 15U_{111} + \sqrt{15}U_{121} + 2\sqrt{5}U_{201} + \sqrt{15}U_{211} + U_{221}},$$

где введено обозначение  $\Delta''' = E_{nd_{3/2}^{F=2}} - E_{ns_{1/2}^{F=1}}$ .

## Список литературы

- [1] V. Weisskopf and E. Wigner, “Berechnung der natürlichen linienbreite auf grund der diracschen lichttheorie,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, pp. 54–73, Jan 1930.
- [2] F. Low, “Natural line shape,” *Phys. Rev.*, vol. 88, pp. 53–57, Oct 1952.
- [3] L. Labzowsky, “Natural spectral line width and shape in the relativistic theory of the atom,” *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, vol. 85, pp. 869–880, 1983.
- [4] V. V. Karasiev, L. N. Labzowsky, A. V. Nefiedov, V. G. Gorshkov, and A. A. Sultanaev, “Overlap of the line profiles in the spectra of the heliumlike uranium,” *Physica Scripta*, vol. 46, pp. 225–229, sep 1992.
- [5] M. Gell-Mann and F. Low, “Bound states in quantum field theory,” *Phys. Rev.*, vol. 84, pp. 350–354, Oct 1951.
- [6] J. Sucher, “*S*-matrix formalism for level-shift calculations,” *Phys. Rev.*, vol. 107, pp. 1448–1449, Sep 1957.
- [7] O. Y. Andreev, L. N. Labzowsky, G. Plunien, and D. A. Solovyev, “QED theory of the spectral line profile and its applications to atoms and ions,” *Physics Reports*, vol. 455, no. 4, pp. 135–246, 2008.
- [8] T. A. Zalialiutdinov, D. A. Solovyev, L. N. Labzowsky, and G. Plunien, “QED theory of multiphoton transitions in atoms and ions,” *Physics Reports*, vol. 737, pp. 1–84, 2018. QED theory of multiphoton transitions in atoms and ions.
- [9] L. Labzowsky, V. Karasiev, and I. Goidenko, “Importance of the non-resonant corrections for the modern lamb shift measurements in the multicharged hydrogen-like ions,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 27, no. 15, p. L439, 1994.
- [10] L. N. Labzowsky, D. A. Solovyev, G. Plunien, and G. Soff, “Asymmetry of the natural line profile for the hydrogen atom,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 143003, Sep 2001.
- [11] L. Labzowsky, D. Solovyev, G. Plunien, and G. Soff, “Nonresonant corrections for the hydrogen atom,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 80, no. 11, pp. 1187–1194, 2002.
- [12] L. Labzowsky, V. Karasiev, I. Lindgren, H. Persson, and S. Salomonson, “Higher-order QED corrections for multi-charged ions,” *Physica Scripta*, vol. T46, pp. 150–156, jan 1993.
- [13] U. D. Jentschura and P. J. Mohr, “Nonresonant effects in one- and two-photon transitions,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 80, no. 6, pp. 633–644, 2002.
- [14] L. Labzowsky, D. Soloviev, G. Plunien, and G. Soff, “Nonresonant corrections to the  $1s - 2s$  two-photon resonance for the hydrogen atom,” *Phys. Rev. A*, vol. 65, p. 054502, May 2002.
- [15] L. Labzowsky and D. Solovyev, “Multiple resonant photon scattering on the hydrogen atom and the shift of the photon intensity distribution,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 37, pp. 3271–3281, jul 2004.
- [16] M. Niering, R. Holzwarth, J. Reichert, P. Pokasov, T. Udem, M. Weitz, T. W. Hänsch, P. Lemonde, G. Santarelli, M. Abgrall, P. Laurent, C. Salomon, and A. Clairon, “Measurement of the hydrogen  $1S - 2S$  transition frequency by phase coherent comparison with a microwave cesium fountain clock,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 5496–5499, Jun 2000.

- [17] A. Matveev, C. G. Parthey, K. Predehl, J. Alnis, A. Beyer, R. Holzwarth, T. Udem, T. Wilken, N. Kolachevsky, M. Abgrall, D. Rovera, C. Salomon, P. Laurent, G. Grosche, O. Terra, T. Legero, H. Schnatz, S. Weyers, B. Altschul, and T. W. Hänsch, “Precision measurement of the hydrogen 1s-2s frequency via a 920-km fiber link,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 230801, Jun 2013.
- [18] K. S. E. Eikema, J. Walz, and T. W. Hänsch, “Continuous coherent Lyman- $\alpha$  excitation of atomic hydrogen,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5679–5682, Jun 2001.
- [19] L. N. Labzowsky, G. Schedrin, D. Solovyev, and G. Plunien, “Nonresonant corrections and limits for the accuracy of the frequency measurements in modern hydrogen experiments,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 85, no. 5, pp. 585–595, 2007.
- [20] L. Labzowsky, G. Schedrin, D. Solovyev, and G. Plunien, “Theoretical study of the accuracy limits of optical resonance frequency measurements,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 203003, May 2007.
- [21] R. Pohl, A. Antognini, F. Nez, F. D. Amaro, F. Biraben, J. M. R. Cardoso, D. S. Covita, A. Dax, S. Dhawan, L. M. P. Fernandes, A. Giesen, T. Graf, T. W. Hänsch, P. Indelicato, L. Julien, C.-Y. Kao, P. Knowles, E.-O. Le Bigot, Y.-W. Liu, J. A. M. Lopes, L. Ludhova, C. M. B. Monteiro, F. Mulhauser, T. Nebel, P. Rabinowitz, J. M. F. dos Santos, L. A. Schaller, K. Schuhmann, C. Schwob, D. Taqqu, J. F. C. A. Veloso, and F. Kottmann, “The size of the proton,” *Nature*, vol. 466, pp. 213–216, Jul 2010.
- [22] A. Beyer, L. Maisenbacher, A. Matveev, R. Pohl, K. Khabarova, A. Grinin, T. Lamour, D. C. Yost, T. W. Hänsch, N. Kolachevsky, and T. Udem, “The Rydberg constant and proton size from atomic hydrogen,” *Science*, vol. 358, no. 6359, pp. 79–85, 2017.
- [23] Z.-F. Cui, D. Binosi, C. D. Roberts, and S. M. Schmidt, “Fresh extraction of the proton charge radius from electron scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 127, p. 092001, Aug 2021.
- [24] N. Bezginov, T. Valdez, M. Horbatsch, A. Marsman, A. Vutha, and E. Hessels, “A measurement of the atomic hydrogen Lamb shift and the proton charge radius,” *Science*, vol. 365, pp. 1007–1012, 09 2019.
- [25] M. M. Salour, “Quantum interference effects in two-photon spectroscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 50, pp. 667–681, Jul 1978.
- [26] T. Udem, L. Maisenbacher, A. Matveev, V. Andreev, A. Grinin, A. Beyer, N. Kolachevsky, R. Pohl, D. C. Yost, and T. W. Hänsch, “Quantum interference line shifts of broad dipole-allowed transitions,” *Annalen der Physik*, vol. 531, no. 5, p. 1900044, 2019.
- [27] A. Matveev, N. Kolachevsky, C. M. Adhikari, and U. D. Jentschura, “Pressure shifts in high-precision hydrogen spectroscopy: II. impact approximation and monte-carlo simulations,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 52, p. 075006, mar 2019.
- [28] U. D. Jentschura and C. M. Adhikari, “Long-range interactions for hydrogen: 6p-1s and 6p-2s systems,” *Atoms*, vol. 5, no. 4, 2017.
- [29] A. Marsman, M. Horbatsch, and E. A. Hessels, “Quantum interference effects in saturated absorption spectroscopy of  $n = 2$  triplet-helium fine structure,” *Phys. Rev. A*, vol. 91, p. 062506, Jun 2015.
- [30] P. Amaro, U. Loureiro, L. Safari, F. Fratini, P. Indelicato, T. Stöhlker, and J. P. Santos, “Quantum interference in laser spectroscopy of highly charged lithiumlike ions,” *Phys. Rev. A*, vol. 97, p. 022510, Feb 2018.

- [31] P. Amaro, B. Franke, J. J. Krauth, M. Diepold, F. Fratini, L. Safari, J. Machado, A. Antognini, F. Kottmann, P. Indelicato, R. Pohl, and J. P. Santos, “Quantum interference effects in laser spectroscopy of muonic hydrogen, deuterium, and helium-3,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, p. 022514, Aug 2015.
- [32] P. Amaro, F. Fratini, L. Safari, A. Antognini, P. Indelicato, R. Pohl, and J. P. Santos, “Quantum interference shifts in laser spectroscopy with elliptical polarization,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, p. 062506, Dec 2015.
- [33] C. J. Sansonetti, C. E. Simien, J. D. Gillaspay, J. N. Tan, S. M. Brewer, R. C. Brown, S. Wu, and J. V. Porto, “Absolute transition frequencies and quantum interference in a frequency comb based measurement of the  ${}^6,7\text{Li}$   $d$  lines,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 023001, Jul 2011.
- [34] R. C. Brown, S. Wu, J. V. Porto, C. J. Sansonetti, C. E. Simien, S. M. Brewer, J. N. Tan, and J. D. Gillaspay, “Quantum interference and light polarization effects in unresolvable atomic lines: Application to a precise measurement of the  ${}^6,7\text{Li}$   $D_2$  lines,” *Phys. Rev. A*, vol. 87, p. 032504, Mar 2013.
- [35] A. D. Brandt, S. F. Cooper, C. Rasor, Z. Burkley, A. Matveev, and D. C. Yost, “Measurement of the  $2s_{1/2} - 8d_{5/2}$  transition in hydrogen,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 128, p. 023001, Jan 2022.
- [36] H. Fleurbaey, S. Galtier, S. Thomas, M. Bonnaud, L. Julien, F. m. c. Biraben, F. m. c. Nez, M. Abgrall, and J. Guéna, “New measurement of the  $1s - 3s$  transition frequency of hydrogen: Contribution to the proton charge radius puzzle,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 120, p. 183001, May 2018.
- [37] A. Grinin, *Two-photon frequency comb spectroscopy of atomic hydrogen*. PhD thesis, LMU München: Faculty of Physics, 2020.
- [38] D. C. Yost, A. Matveev, E. Peters, A. Beyer, T. W. Hänsch, and T. Udem, “Quantum interference in two-photon frequency-comb spectroscopy,” *Phys. Rev. A*, vol. 90, p. 012512, Jul 2014.
- [39] A. Anikin, T. Zalialiutdinov, and D. Solovyev, “Angular correlations in two-photon spectroscopy of hydrogen,” *Phys. Rev. A*, vol. 103, p. 022833, Feb 2021.
- [40] V. c. v. Patkóš, V. A. Yerokhin, and K. Pachucki, “Nonradiative  $\alpha^7 m$  qed effects in the lamb shift of helium triplet states,” *Phys. Rev. A*, vol. 101, p. 062516, Jun 2020.
- [41] V. c. v. Patkóš, V. A. Yerokhin, and K. Pachucki, “Complete  $\alpha^7 m$  lamb shift of helium triplet states,” *Phys. Rev. A*, vol. 103, p. 042809, Apr 2021.
- [42] C. Dorrer, F. Nez, B. de Beauvoir, L. Julien, and F. Biraben, “Accurate measurement of the  $2^3s_1 - 3^3d_1$  two-photon transition frequency in helium: New determination of the  $2^3s_1$  lamb shift,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 3658–3661, May 1997.
- [43] M. Brasken and E. Kyrölä, “Resonance scattering of lyman alpha from interstellar hydrogen,” *aap*, vol. 332, pp. 732–738, 04 1998.
- [44] C. Magnan and J. C. Pecker, “Asymmetry in solar spectral lines.,” *Highlights of Astronomy*, vol. 3, pp. 171–203, Jan. 1974.
- [45] J. M. Jackson, J. S. Whitaker, J. M. Rathborne, J. B. Foster, Y. Contreras, P. Sanhueza, I. W. Stephens, S. N. Longmore, and D. Allingham, “Asymmetric line profiles in dense molecular clumps observed in MALT90: Evidence for global collapse,” *The Astrophysical Journal*, vol. 870, p. 5, dec 2018.

- [46] S. Seager, D. D. Sasselov, and D. Scott, “A new calculation of the recombination epoch,” *The Astrophysical Journal*, vol. 523, pp. L1–L5, sep 1999.
- [47] S. Seager, D. D. Sasselov, and D. Scott, “How exactly did the universe become neutral?,” *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 128, pp. 407–430, jun 2000.
- [48] H.-W. Lee, “ASYMMETRIC ABSORPTION PROFILES OF  $1y\alpha$  AND  $1y\beta$  IN DAMPED  $1y\alpha$  SYSTEMS,” *The Astrophysical Journal*, vol. 772, p. 123, jul 2013.
- [49] K. Bach, “Radiation-damped profiles of extremely high column density neutral hydrogen: implications of cosmic reionization,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 464, pp. 1137–1145, 09 2016.
- [50] C. C. Lee, J. K. Webb, and R. F. Carswell, “Quantum mechanics at high redshift – modelling damped Lyman- $\alpha$  absorption systems,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 491, pp. 5555–5571, 11 2019.
- [51] F. Wang, J. Yang, X. Fan, J. F. Hennawi, A. J. Barth, E. Banados, F. Bian, K. Boutsia, T. Connor, F. B. Davies, R. Decarli, A.-C. Eilers, E. P. Farina, R. Green, L. Jiang, J.-T. Li, C. Mazzucchelli, R. Nanni, J.-T. Schindler, B. Venemans, F. Walter, X.-B. Wu, and M. Yue, “A luminous quasar at redshift 7.642,” *The Astrophysical Journal Letters*, vol. 907, p. L1, jan 2021.
- [52] D. Solovyev, V. K. Dubrovich, and G. Plunien, “Investigation of the electromagnetically induced transparency in the era of cosmological hydrogen recombination,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 45, p. 215001, sep 2012.
- [53] D. Solovyev and V. Dubrovich, “Eit phenomenon for the three-level hydrogen atoms and its application to the era of cosmological recombination,” *Open Physics*, vol. 12, no. 5, pp. 367–374, 2014.
- [54] D. Solovyev, “Analysis of the absorption line profile at 21 cm for the hydrogen atom in the interstellar medium,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 51, p. 225004, oct 2018.
- [55] V. Karasiov, L. Labzowsky, A. Nefiodov, and V. Shabaev, “Overlapping resonances in the process of recombination of an electron with hydrogenlike uranium,” *Physics Letters A*, vol. 161, no. 5, pp. 453–457, 1992.
- [56] U. D. Jentschura, P. J. Mohr, and G. Soff, “Electron self-energy for the k and l shells at low nuclear charge,” *Phys. Rev. A*, vol. 63, p. 042512, Mar 2001.
- [57] L. Labzowsky, G. Schedrin, D. Solovyev, E. Chernovskaya, G. Plunien, and S. Karshenboim, “Nonresonant corrections for the optical resonance frequency measurements in the hydrogen atom,” *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 052506, May 2009.
- [58] M. Horbatsch and E. Hessels, “Shifts from a distant neighboring resonance,” *Physical Review A*, vol. 82, no. 5, p. 052519, 2010.
- [59] D. Solovyev, A. Anikin, T. Zalialiutdinov, and L. Labzowsky, “Importance of nonresonant corrections for the description of atomic spectra,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 53, no. 12, p. 125002, 2020.
- [60] A. I. Akhiezer and V. B. Berestetskii, “Quantum electrodynamics,” *Wiley Interscience*, 1965.
- [61] S. P. Goldman and G. W. F. Drake, “Relativistic two-photon decay rates of  $2s_{1/2}$  hydrogenic ions,” *Phys. Rev. A*, vol. 24, pp. 183–191, Jul 1981.

- [62] W. Furry, “On bound states and scattering in positron theory,” *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 115–124, Jan 1951.
- [63] L. Labzowsky, G. Klimchitskaya, and Y. Dmitriev, *Relativistic Effects in the Spectra of Atomic Systems*. Institute of Physics Publishing, 1993.
- [64] I. Lindgren, *Relativistic Many-Body Theory: A New Field-Theoretical Approach*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Springer New York, 2011.
- [65] K. S. E. Eikema, J. Walz, and T. W. Hänsch, “Continuous coherent Lyman- $\alpha$  excitation of atomic hydrogen,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 5679–5682, Jun 2001.
- [66] L. Labzowsky, G. Schedrin, D. Solovyev, and G. Plunien, “Theoretical study of the accuracy limits of optical resonance frequency measurements,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 203003, May 2007.
- [67] T. Zalialiutdinov, D. Solovyev, L. Labzowsky, and G. Plunien, “Exclusion principle for photons: Spin-statistic selection rules for multiphoton transitions in atomic systems,” *Phys. Rev. A*, vol. 91, p. 033417, Mar 2015.
- [68] T. Zalialiutdinov, D. Solovyev, L. Labzowsky, and G. Plunien, “Spin-statistic selection rules for multiphoton transitions: Application to helium atoms,” *Phys. Rev. A*, vol. 93, p. 012510, Jan 2016.
- [69] T. Zalialiutdinov, D. Solovyev, and L. Labzowsky, “Generalized spin-statistic selection rules for atomic transitions with arbitrary number of equivalent photons,” *European Physical Journal Special Topics*, vol. 226, July 2017.
- [70] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*. WORLD SCIENTIFIC, 1988.
- [71] M. Horbatsch and E. A. Hessels, “Tabulation of the bound-state energies of atomic hydrogen,” *Phys. Rev. A*, vol. 93, p. 022513, Feb 2016.
- [72] A. P. Martynenko, “ $2s$  hyperfine splitting of muonic hydrogen,” *Phys. Rev. A*, vol. 71, p. 022506, Feb 2005.
- [73] A. P. Martynenko, “Hyperfine structure of the  $s$  levels of the muonic helium ion,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 106, pp. 690–699, Apr 2008.
- [74] E. Borie, “Lamb shift in muonic hydrogen,” *Phys. Rev. A*, vol. 71, p. 032508, Mar 2005.
- [75] E. Milotti, “Energy levels and radiative transitions in muonic hydrogen,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 70, no. 2, pp. 137 – 177, 1998.
- [76] E. Borie, “Lamb shift in light muonic atoms — revisited,” *Annals of Physics*, vol. 327, no. 3, pp. 733–763, 2012.
- [77] P. Cancio Pastor, L. Consolino, G. Giusfredi, P. De Natale, M. Inguscio, V. A. Yerokhin, and K. Pachucki, “Frequency metrology of helium around 1083 nm and determination of the nuclear charge radius,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 143001, Apr 2012.
- [78] X. Zheng, Y. R. Sun, J.-J. Chen, W. Jiang, K. Pachucki, and S.-M. Hu, “Measurement of the frequency of the  $2^3s - 2^3p$  transition of  $^4\text{He}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, p. 263002, Dec 2017.
- [79] Y. R. Sun and S.-M. Hu, “Precision spectroscopy of atomic helium,” *National Science Review*, vol. 7, pp. 1818–1827, 08 2020.



- [80] D. C. Morton, Q. Wu, and G. W. Drake, “Energy levels for the stable isotopes of atomic helium(4he i and 3he i),” *Canadian Journal of Physics*, vol. 84, no. 2, pp. 83–105, 2006.
- [81] M. Weitz, A. Huber, F. Schmidt-Kaler, D. Leibfried, W. Vassen, C. Zimmermann, K. Pachucki, T. W. Hänsch, L. Julien, and F. Biraben, “Precision measurement of the 1s ground-state lamb shift in atomic hydrogen and deuterium by frequency comparison,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, pp. 2664–2681, Oct 1995.
- [82] M. Weitz, F. Schmidt-Kaler, and T. W. Hänsch, “Precise optical lamb shift measurements in atomic hydrogen,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 1120–1123, Feb 1992.
- [83] F. Nez, M. D. Plimmer, S. Bourzeix, L. Julien, F. Biraben, R. Felder, O. Acef, J. J. Zondy, P. Laurent, A. Clairon, M. Abed, Y. Millerioux, and P. Juncar, “Precise frequency measurement of the 2s-8s/8d transtions in atomic hydrogen: New determination of the rydberg constant,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 2326–2329, Oct 1992.
- [84] C. Schwob, L. Jozefowski, B. de Beauvoir, L. Hilico, F. Nez, L. Julien, F. Biraben, O. Acef, J.-J. Zondy, and A. Clairon, “Optical frequency measurement of the  $2S - 12D$  transitions in hydrogen and deuterium: Rydberg constant and lamb shift determinations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 4960–4963, Jun 1999.
- [85] B. de Beauvoir, C. Schwob, O. Acef, L. Jozefowski, L. Hilico, F. Nez, L. Julien, A. Clairon, and F. Biraben, “Metrology of the hydrogen and deuterium atoms: Determination of the Rydberg constant and Lamb shifts,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 12, pp. 61–93, Jan. 2000.
- [86] A. A. Anikin, T. A. Zalialiutdinov, and D. A. Solovyev, “Nonresonant effects in the two-photon spectroscopy of a hydrogen atom: Application to the calculation of the charge radius of the proton,” *JETP Letters*, vol. 114, pp. 180–187, Aug 2021.
- [87] G. Grynberg, *Spectroscopie d’absorption à deux photons sans élargissement Doppler. Application à l’étude du sodium et du néon*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Jan. 1976.
- [88] H. Fleurbaey, F. m. c. Biraben, L. Julien, J.-P. Karr, and F. m. c. Nez, “Cross-damping effects in 1s – 3s spectroscopy of hydrogen and deuterium,” *Phys. Rev. A*, vol. 95, p. 052503, May 2017.
- [89] B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, B. Cagnac, F. Biraben, D. Touahri, L. Hilico, O. Acef, A. Clairon, and J. J. Zondy, “Absolute frequency measurement of the  $2S - 8S/D$  transitions in hydrogen and deuterium: New determination of the rydberg constant,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 440–443, Jan 1997.
- [90] C. Schwob, L. Jozefowski, O. Acef, L. Hilico, B. de Beauvoir, F. Nez, L. Julien, A. Clairon, and F. Biraben, “Frequency measurement of the 2s-12d transitions in hydrogen and deuterium, new determination of the rydberg constant,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 48, no. 2, pp. 178–181, 1999.
- [91] A. Grinin, A. Matveev, D. C. Yost, L. Maisenbacher, V. Wirthl, R. Pohl, T. W. Hänsch, and T. Udem, “Two-photon frequency comb spectroscopy of atomic hydrogen,” *Science*, vol. 370, no. 6520, pp. 1061–1066, 2020.
- [92] P. J. Mohr, B. N. Taylor, and D. B. Newell, “Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2010,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 84, p. 1527, 2012.
- [93] P. J. Mohr, D. B. Newell, and B. N. Taylor, “Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2014,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 45, p. 043102, 2016.

- [94] A. Marsman, M. Horbatsch, and E. A. Hessels, “The effect of quantum-mechanical interference on precise measurements of the  $n = 2$  triplet  $p$  fine structure of helium,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 44, no. 3, p. 031207, 2015.
- [95] V. A. Yerokhin, V. Patkóš, M. Puchalski, and K. Pachucki, “Qed calculation of ionization energies of  $1snd$  states in helium,” *Phys. Rev. A*, vol. 102, p. 012807, Jul 2020.
- [96] H. Schmoranzner, H. Roth, U. Volz, and D. Marger, “Radiative lifetimes of  $he\ i\ 33s1$  and  $33d1j$  by beam-gas dye-laser spectroscopy,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 24, pp. 595–604, feb 1991.
- [97] F. Riehle, *Frequency Standards: Basics and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [98] *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics, Edited by Gordon W.F. Drake. 2006 LVIII, 1504 p. 288 illus. in color, With CD-ROM. 2nd ed. 0-387-20802-X. Berlin: Springer, 2006., Springer, 01 2006.
- [99] L. Hlousek, S. A. Lee, and W. M. Fairbank, “Precision wavelength measurements and new experimental lamb shifts in helium,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 328–331, Jan 1983.
- [100] C. E. Theodosiou, “Lifetimes of singly excited states in  $he\ i$ ,” *Phys. Rev. A*, vol. 30, pp. 2910–2921, Dec 1984.
- [101] J. W. Farley and W. H. Wing, “Accurate calculation of dynamic stark shifts and depopulation rates of rydberg energy levels induced by blackbody radiation. hydrogen, helium, and alkali-metal atoms,” *Phys. Rev. A*, vol. 23, pp. 2397–2424, May 1981.
- [102] D. Solovyev, L. Labzowsky, and G. Plunien, “Qed derivation of the stark shift and line broadening induced by blackbody radiation,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, p. 022508, Aug 2015.
- [103] D. Solovyev, “Thermal qed theory for bound states,” *Annals of Physics*, vol. 415, p. 168128, 2020.
- [104] M. Y. Agre and L. P. Rapoport, “Light scattering by polarized atoms,” *Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Sov. Phys.-JETP 77 382)*, vol. 104, pp. 2975–2988, May 1993.
- [105] V. M. Shabaev, I. I. Tupitsyn, V. A. Yerokhin, G. Plunien, and G. Soff, “Dual kinetic balance approach to basis-set expansions for the dirac equation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 130405, Sep 2004.