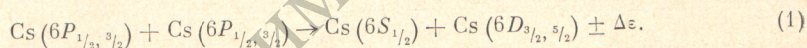


УДВОЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ ТЕПЛОМ СТОЛКНОВЕНИИ РЕЗОНАНСНО ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ ЦЕЗИЯ

В. М. Бородин и И. В. Комаров

Изучается реакция суммирования электронных возбуждений при тепловом соударении двух резонансно возбужденных атомов цезия. Асимптотическим методом построены адиабатические молекулярные термы, по которым оценены вероятности неадиабатических переходов, приводящих к рассматриваемому процессу. При температурах порядка 500° К сечение превышает $1.5 \cdot 10^{-15}$ см².

1. В работе рассматривается столкновение двух резонансно возбужденных атомов цезия, в результате которого почти все электронное возбуждение переходит к одному из атомов, т. е. реакции



Дефект этих реакций для различных сочетаний компонент дублетов 6P- и 6D-состояний колеблется от 233 до 875 см⁻¹, т. е. составляет величину порядка средней тепловой энергии для комнатных температур.

Реакции суммирования возбуждений иногда упоминаются в ряду процессов, которые имеют малый дефект энергии и поэтому могут характеризоваться большими сечениями. Недавно были сделаны экспериментальные оценки реакции (1) в парах цезия [1], из которых следует, что ее сечение превышает газокинетическое.

Процессы суммирования электронных возбуждений изучались более подробно в экспериментах с активированными кристаллами [2]. Сложение возбуждений сопровождается излучением с высоковозбужденного уровня на частоте, отличной от частоты накачки, поэтому это явление получило название «кооперированная люминесценция». Было доказано, что сложение возбуждений происходит за счет электрон-фононного взаимодействия.

Теоретического рассмотрения процессов типа (1) в литературе нам не известно. Мы предлагаем оценку сечения этих процессов в конкретном случае двух атомов цезия.

Реакции (1) имеют энергетические дефекты того же порядка, что и процессы перемешивания компонент тонкой структуры резонансных дублетов при соударении щелочных атомов. Поэтому естественно воспользоваться математическим аппаратом теории неадиабатических переходов при атомных столкновениях в том виде, в каком он применялся к упомянутым процессам перемешивания [3, 4]. Мы последовательно рассматриваем взаимодействие двух атомов Cs (начиная с бесконечного разведения партнеров соударения) и строим асимптотику адиабатических молекулярных термов. Далее оценивается вероятность интересующих нас неадиабатических переходов. Оказалось, что существует область достаточно больших межатомных расстояний ($R \sim 25 \div 30$ ат. ед.), в которой удвоение возбуждения происходит с заметной эффективностью.

2. Обсудим возможные механизмы реакций (1).

Прежде всего рассмотрим прямой переход из $6P-6P$ -конфигураций квазимолекулы Cs_2 в $6S-6D$ -конфигурации при столь больших пролетах, что сдвигом атомных уровней можно пренебречь.¹

Поскольку между начальным и конечным состояниями реакций (1) разрешен дипольный оптический переход ($P \rightarrow S$, $P \rightarrow D$), к удвоению возбуждения приводит диполь-дипольное взаимодействие $V_{dd} = d^2 R^{-3}$ (для оценок положим $d^2 = 10$ ат. ед.). Нерезонансный характер процессов (1) можно учесть с помощью формулы Зинера—Розена.

Хотя расстояния, на которых параметр Мессе для рассматриваемого перехода становится порядка единицы, составляют около 230 ат. ед., фактор нерезонансности для минимального из дефектов реакции пропорционален $\exp(-27)$. Это означает, что прямой переход без учета смещения атомных состояний практически невозможен.

В квазимолекуле Cs_2 имеется ионная конфигурация $Cs^+ + Cs^-$, энергия которой на больших расстояниях изменяется кулоновским образом $E_I = \epsilon_s - 1/R$, так что ионный терм квазипересекает ковалентные термы $6S-6D$ - и $6P-6P$ -конфигураций. К сожалению, данные о сродстве Cs к электрону имеют разброс от 0.42 [5] до 0.22 эв [6], что дает координату квазипересечения с SD -конфигурацией 41 ат. ед. либо 31 ат. ед. (Мы считаем более реальным первое значение, поскольку определение энергии сродства Cs проводилось в [6] на основе данных по перезарядке отрицательных ионов, что обычно дает заниженный результат). Существует, однако, причина, по которой переход через промежуточную ионную конфигурацию не может быть достаточно эффективным. Слабо связанный электрон отрицательного иона почти не влияет на валентный электрон атома Cs . Если этим влиянием пренебречь вовсе, то функция ионной конфигурации $\langle 6S^A | \langle s^A |$ ортогональна функциям дважды возбужденных конфигураций, поскольку

$$\langle 6S^A | \langle s^A | 6P^A \rangle | 6P^B \rangle = 0.$$

Поэтому ионная конфигурация с $6P-6P$ -конфигурацией практически не перемешивается.

Выделим главные взаимодействия в системе Cs_2 при $R \sim 25 \div 35$ ат. ед. Как уже упоминалось, среди недиагональных взаимодействий между начальными и конечными конфигурациями преобладает диполь-дипольное $V_{dd} \sim R^{-3}$. Внутри PP - и SD -конфигураций имеется прямое дисперсионное взаимодействие, пропорциональное R^{-5} . Его мощности были оценены по формулам Фонтана [7]. Оказалось, что максимальное смещение термов за счет дисперсионных взаимодействий составляет 30 см^{-1} , т. е. пренебрежимо мало по сравнению с дефектами реакций.

Оценка обменных интегралов проводилась с помощью асимптотических формул [8] (это, по-видимому, допустимо при $R > 25$ ат. ед.) и показала, что обменный интеграл без передачи возбуждения в SD -конфигурации $Y_{\Sigma}(SD)$ значительно превосходит другие обменные интегралы. Так, $Y_{\Sigma}^*(SD)$, $Y_{\Pi}(SD)$, $Y_{\Sigma, \Pi}(PP)$ (звездочкой отмечен интеграл с передачей возбуждения) составляют от двух до четырех процентов $Y_{\Sigma}(SD)$, т. е. имеют характер малых поправок. Остальные обменные интегралы еще меньше. При $R \approx 25$ ат. ед. $Y_{\Sigma}(SD)$ достигает 1000 см^{-1} и превышает дефекты реакций.

Схематически области взаимодействия изображены на рис. 1. При расстояниях между атомами, больших 35 ат. ед., и в SD -, и в PP -конфигурациях атомы практически свободны. В окрестности $R_0 \approx 40$ ат. ед. SD -конфигурация возмущается ионной, а дважды возбужденные $6P-6P$ -состояния по-прежнему могут описываться в приближении свободных атомов. При $R \leq 30$ ат. ед. в SD -состояниях заметную роль начинает играть обмен. Происходит разрыв спин-орбитальной связи в дублете $6D_{3/2, 5/2}$ для термов $\Sigma(SD)$. Сильное обменное взаимодействие приближает термы

¹ Для краткости индексы главного квантового числа будем иногда опускать и говорить об SD - и PP -конфигурациях.

Σ (SD) к термам невозмущенных PP -состояний, а диполь-дипольное взаимодействие может вызывать неадиабатические переходы между этими конфигурациями в процессе соударения. Именно таким и оказывается механизм реакций (1).

3. При межатомных расстояниях в интервале от 25 до 35 ат. ед. термы в PP -конфигурациях смещаются мало по сравнению со спин-орбитальным расщеплением в дублете $6P_{1/2, 3/2}$ Cs, которое составляет 554 см^{-1} . Поэтому

естественно работать в адиабатическом Ω базисе, в котором взаимодействие спин — ось учтено в молекулярной функции полностью.

Кроме Ω -проекции полного момента на ось, термы, как обычно, характеризуются четностью w по отношению к отражению \hat{w} в середине межатомной оси, а для 0-термов четностью σ по отношению к отражению σ_v в любой плоскости, содержащей молекулярную ось. Согласно общим правилам [9], можно пере-

Таблица 1
Число молекулярных состояний с проекциями $\Omega = 0.1$ в конфигурациях $6S_{1/2} - 6D_{3/2, 5/2}$ и $6P_{1/2, 3/2} - 6P_{1/2, 3/2}$

	$6P_{1/2} 6P_{1/2}$	$6S_{1/2} 6D_{3/2}$	$6S_{1/2} 6D_{5/2}$	$6P_{1/2} 6P_{3/2}$	$6P_{3/2} 6P_{3/2}$
0_g^+	1	1	1	1	2
0_g^-	0	1	1	1	0
1_g	0	2	2	2	1
0_u^+	0	1	1	1	0
0_u^-	1	1	1	1	2
1_u	1	2	2	2	2

числить термы $\Omega = 0.1$ в каждой конфигурации. Табл. 1 показывает, сколько молекулярных термов с проекциями $\Omega = 0.1$ возникает из атомных состояний $6S - 6D$ и $6P - 6P$. Остальные молекулярные термы для наших целей не нужны, поскольку интеграл $Y_{\Sigma}(CD)$ в них не встречается.

Для того чтобы получить общее выражение для матричного элемента молекулярного гамильтониана в представлении Ω_w^{σ} , воспользуемся следующей математической техникой.

Операторы точечной симметрии \hat{w} , $\hat{\sigma}_v$, а также оператор перестановки электронов \hat{A} коммутируют между собой и с гамильтонианом. Общая собственная функция операторов \hat{A} , \hat{w} , $\hat{\sigma}_v$, имеющая собственные значения -1 , w , σ соответственно и проекцию полного момента на ось Ω , может быть получена последовательным действием на произведения атомных функций операторов проецирования

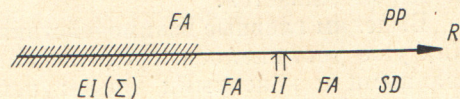


Рис. 1.

$$1, \hat{2}\Omega_w^{\sigma} \rangle = 2^{-1/2} (1 - \hat{A}) 2^{-1/2} (1 + w\hat{w}) 2^{-1/2} (1 + \sigma\hat{\sigma}_v) |1J_1^A m_1\rangle |2J_2^B m_2\rangle, \quad (2)$$

где $|m_1 + m_2| = \Omega$. Принимая во внимание, что квадраты операторов \hat{A} , \hat{w} , $\hat{\sigma}_v$ равны единице, т. е.

$$\hat{A}^2 = \hat{w}^2 = \hat{\sigma}_v^2 = 1,$$

получаем общее выражение для матричного элемента гамильтониана, учитывая свойства симметрии

$$\begin{aligned} & \langle \hat{1} \hat{2} \Omega_w^{\sigma} | \hat{H} | \hat{1} \hat{2} \Omega_w^{\sigma} \rangle_k = \\ & = {}_i \langle 1J_1^A m_1 | {}_i \langle 1J_2^B m_2 | \hat{H} \{ 1 - \hat{A} + w\hat{w} + \sigma\hat{\sigma}_v - w\hat{A}\hat{w} + \sigma w\hat{w}\hat{\sigma}_v - \\ & - \sigma\hat{A}\hat{\sigma}_v - \sigma w\hat{A}\hat{w}\hat{\sigma}_v \} | 1J_1^A m_1 \rangle_k | 2J_2^B m_2 \rangle_k, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$|m_1 + m_2|_i = |m_1 + m_2|_k = \Omega.$$

Хотя оператор $\hat{\sigma}_v$ коммутирует с молекулярным гамильтонианом при любых Ω , строить собственные функции $\hat{\sigma}_v$ нужно лишь при $\Omega=0$. Когда $\Omega \neq 0$, молекулярные термы остаются двукратно вырожденными по отношению к операции $\hat{\sigma}_v$; в этом случае в формуле (3) члены, содержащие $\hat{\sigma}_v$, можно опустить.

Для нахождения адиабатических термов в области межатомных расстояний 25–35 ат. ед. диагоналізуем молекулярный гамильтониан в ограниченном базисе, построенном из произведений функций атомных состояний $6S-6D$ и $6P-6P$. Ближайшие из неучтенных конфигураций $6S_{1/2}-7P_{3/2}$ и $6S_{1/2}-8P_{1/2}$ удалены при $R \rightarrow \infty$ от состояний $6P_{1/2}-6P_{1/2}$ и $6P_{3/2}-6P_{3/2}$ на 409 и 852 см^{-1} соответственно. Они не оказывают существенного влияния на рассматриваемые термы при $R > 25$ ат. ед.

Действие операторов симметрии на базисные функции приведено в табл. 2.

Таблица 2

Действие операторов симметрии на произведение атомных функций

$\hat{A} 1J_1^A m_1\rangle 2J_2^B m_2\rangle = 2J_1^A m_1\rangle 1J_2^B m_2\rangle$
$\hat{v} 1J_1^A L_1 m_1\rangle 2J_2^B L_2 m_2\rangle = (-1)^{L_1+L_2} 1J_1^B L_1 m_1\rangle 2J_2^A L_2 m_2\rangle$
$\hat{\sigma}_v 1J_1^A L_1 m_1\rangle 2J_2^B L_2 m_2\rangle = (-1)^{J_1+J_2+L_1+L_2-\Omega} 1J_1^A L_1 -m_1\rangle 2J_2^B L_2 -m_2\rangle$

При вычислении матричных элементов молекулярного гамильтониана мы ограничивались лишь главными из них. Внутри SD - и PP -конфигураций учитывались только те матричные элементы, которые содержат обменный интеграл Y_Σ (SD). Последний рассчитывался по асимптотическим формулам [9] (см. Приложение).

Такое приближение физически означает, что в PP -конфигурациях атомы рассматриваются как свободные. В SD -конфигурациях пренебрежение всеми взаимодействиями по сравнению с обменным интегралом Y_Σ (SD) соответствует выделению среди термов, у которых $\Omega=0,1$, синглетных и триплетных Σ -термов. Шесть триплетных термов $^3\Sigma_{g,u}^+$ идут вверх, а два синглетных $^1\Sigma_{g,u}^+$ — вниз. Остальные термы в SD -конфигурациях строятся в приближении свободных атомов.

Связь PP - и SD -конфигураций осуществляется диполь-дипольным взаимодействием

$$\hat{V}_{dd} = R^{-3} [d_1 d_2 - 3d_{1z} d_{2z}], \quad (4)$$

матричные элементы которого, взятые между начальными и конечными состояниями реакции (1), отличны от нуля. Другие недиагональные матричные элементы убывают с расстоянием быстрее, чем R^{-3} , поэтому при $R > 25$ ат. ед. ими можно пренебречь. Расчет матричных элементов \hat{V}_{dd} удобно вести, воспользовавшись теоремой Вигнера—Экарта [10].

$$\begin{aligned} & {}_i \langle 1J_1^A m_1 | {}_i \langle 2J_2^B m_2 | \hat{V}_{dd} | 1J_1^A m_1 \rangle_k | 2J_2^B m_2 \rangle_k = \\ & = R^{-3} (-1)^{J_1^i + J_2^i - \Omega} \langle J_1^i \| d \| J_1^k \rangle \langle J_2^i \| d \| J_2^k \rangle \times \\ & \times \sum_{m=0, \pm 1} (-1)^m \begin{pmatrix} J_1^i & 1 & J_1^k \\ -m_1^i & m & m_1^k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2^i & 1 & J_2^k \\ -m_2^i & -m & m_2^k \end{pmatrix} (1 - 3\delta_{m0}), \end{aligned} \quad (5)$$

где для $3J$ -коэффициентов и приведенных матричных элементов применяются обозначения из [10].

Абсолютные значения приведенных матричных элементов $\langle J^i \| d \| J^k \rangle$ легко вычисляются по известным силам осцилляторов атома цезия [11]. К сожалению, таким способом нельзя определить знак $\langle J^i \| d \| J^k \rangle$, который

находился из следующих соображений. Поскольку рассчитанные Стоуном [11] силы осцилляторов мало отличаются по величине от простой оценки по методу Бейтса—Дамгаард [10], мы считали, что этот метод дает для приведенного матричного элемента правильный знак.

После вычисления всех указанных матричных элементов задача нахождения адиабатических термов в нашем приближении свелась к диагонализации шести конечных матриц следующей структуры:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_{SD} + \hat{C}Y_{\Sigma}(SD) & V_{dd} \\ & V_{dd} & E_{PP} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Здесь E_{SD} , E_{PP} — диагональные матрицы, собственные значения которых равны сумме энергий атомов в состояниях SD и PP , матрица \hat{C} построена

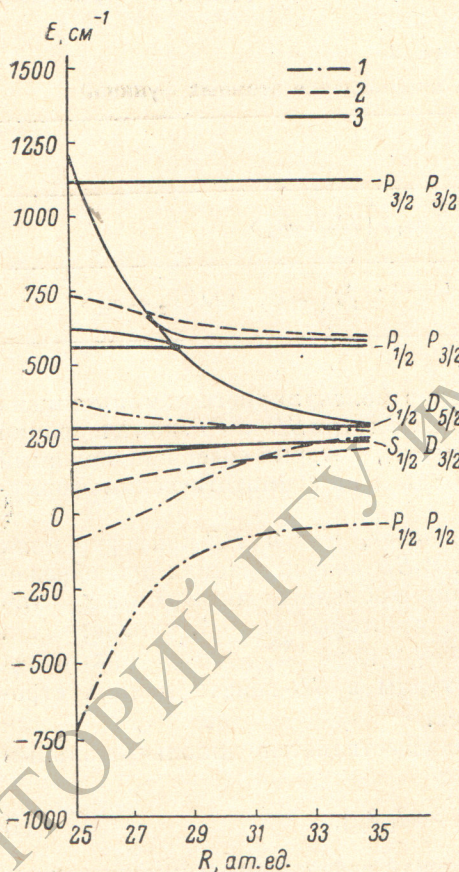


Рис. 2. Четные адиабатические термы квазимолекулы.

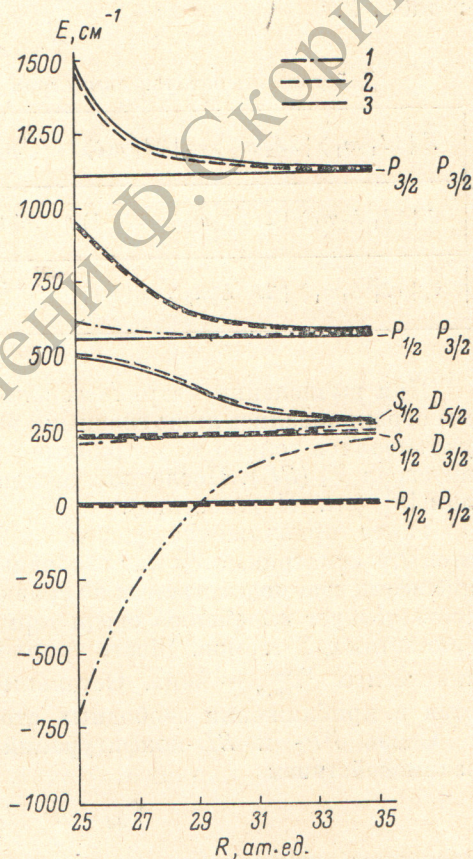


Рис. 3. Нечетные адиабатические термы квазимолекулы.

из коэффициентов Клебша—Гордана, а \hat{V}_{dd} — прямоугольная матрица диполь-дипольного взаимодействия.

В результате вычисления собственных значений \hat{H} при различных межатомных расстояниях мы получаем набор адиабатических молекулярных термов, которые изображены на рис. 2 и 3.

4. Имея картину термов, оценим вероятности неадиабатических переходов, происходящих при относительном движении атомов и приводящих к реакции (1). При кинетической энергии порядка 500 см^{-1} ядра атомов цезия можно рассматривать как классические частицы и решать соответствующую нестационарную задачу. Операторы точечной симметрии \hat{w} , \hat{c}_v остаются интегралами движения и в нестационарной задаче; поэтому движение ядер не вызывает перемешивания состояний с различными w , σ . Напомним также, что неадиабатические переходы, связанные с радиаль-

ной компонентой относительного движения атомов, происходят с сохранением Ω ; напротив, переходы, вызываемые вращением межатомной оси, происходят с изменением Ω на единицу.

Как видно из рис. 3, нечетные термы SD - и PP -конфигураций, имеющие одинаковое значение Ω , в рассматриваемой области межатомных расстояний практически не сближаются. Поэтому вероятность перемешивания SD - и PP -конфигураций за счет радиального движения оказывается для u -термов пренебрежимо малой. Неадиабатическую связь, возникающую из-за вращения межатомной оси, надо учитывать лишь в точке точного пересечения термов 0_u^+ из SD - и 1_u из $P_{1/2}P_{3/2}$ -конфигураций при $R \approx 29$ ат. ед. Вероятность перехода здесь была вычислена по формуле Ландау—Зинера [9, 12] и для параметров удара, больших 20 ат. ед., оказалась очень малой (меньше 10^{-2}).

На картине четных термов (рис. 2) прежде всего привлекает внимание область $R \approx 28$ ат. ед., в которой наблюдается сложная система квазипересечений термов SD - и $P_{1/2}P_{3/2}$ -конфигураций. Эта область приведена в более крупном масштабе на рис. 4.

Для того чтобы оценить вероятность перехода из $P_{1/2}P_{3/2}$ - в SD -конфигурацию, выделим в «сетке» термов на рис. 4 «элементарную ячейку». Такой «ячейкой» может служить Ландау—Зинера квазипересечение почти горизонтального терма с наклонным, причем оба терма обладают одинаковыми Ω_0 -проекциями полного момента на ось, так что возможен неадиабатический переход из-за радиальной компоненты относительного движения атомов. На одной или на обеих асимптотах квазипересекающихся термов лежат невозмущенные термы с Ω , отличным на единицу от Ω_0 . Поэтому квазипересекающиеся термы, вообще говоря, связаны с такими невозмущенными термами за счет вращения межатомной оси. Если, однако, не рассматривать близких пролетов, т. е. ограничиться прицельными параметрами $\rho > 20$ ат. ед., то вращательной связью можно пренебречь, поскольку межатомная ось при столь больших параметрах удара вращается очень медленно.

Вполне аналогичная ситуация встречается при расчетах процессов рекомбинации положительного и отрицательного ионов. Здесь систему горизонтальных ковалентных термов квазипересекает Σ -терм ионной конфигурации. Среди ковалентных термов имеются Π -термы, которые могут перемешиваться с квазипересекающимися термами при вращении межатомной оси; однако из-за того, что квазипересечения лежат на больших расстояниях, такого перемешивания практически не происходит.

Когда система горизонтальных термов квазипересекается одним наклонным, можно для каждого квазипересечения отдельно применить формулу Ландау—Зинера [13]. Соответствующие ландау-зинеровские параметры приведены в табл. 3.

Вычисление вероятностей перехода проводилось при двух значениях кинетической энергии атомов цезия $T_1 = 500 \text{ см}^{-1}$ и $T_2 = 1000 \text{ см}^{-1}$, что приблизительно соответствует средней тепловой энергии для температур около 1000° К . Предполагалось, что уровни в PP -конфигурациях заселены согласно статистическим весам. Оказалось, что сечение перехода из $P_{1/2}P_{3/2}$ -конфигурации в SD -конфигурацию в указанном интервале изменения кинетической энергии атомов практически не зависит от температуры и равно

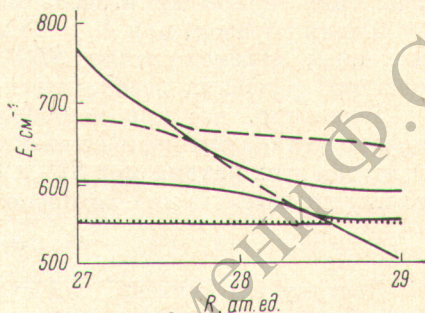


Рис. 4. Четные адиабатические термы квазимолекулы Cs_2 . Область сильного перемешивания конфигураций $6S_{1/2} - 6D_{3/2, 5/2}$ и $6P_{1/2} - 6P_{3/2}$.

$$\sigma(6P_{1/2}, 6P_{3/2} \rightarrow 6S_{1/2}, 6D_{3/2, 5/2}) = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2. \quad (7)$$

Авторы благодарны Ю. Н. Демкову за интерес к работе и А. С. Сало за помощь в численных расчетах.

Приложение

Обменным интегралом без передачи возбуждения называют матричный элемент вида

$$Y_{\Lambda}(L_1 L_2) = \langle 1L_1^A m_1 | \langle 2L_2^B m_2 | \hat{H} | 2L_1^A m_1 \rangle | 1L_2^B m_2 \rangle, \quad |m_1 + m_2| = \Lambda,$$

где \hat{H} — электронный адиабатический гамильтониан квазимолекулы, $|L^A, m\rangle$ — волновая функция атома A с заданным значением орбитального момента L и его проекции m .

Асимптотические значения интеграла $Y_{\Sigma}(SD)$ вычисляются по формуле, предложенной в работе [8]

$$Y_{\Sigma}(SD) = -\frac{5}{2} R^{2/\alpha+2/\beta-1/\mu-1} \exp(-\mu R) A_S^2 A_D^2 \Gamma\left(\frac{1}{\mu}\right) \left(\frac{2}{\mu^2}\right)^{1/\mu} \left(\frac{\mu}{2\alpha}\right)^{2/\beta} \times \\ \times a^{2/\mu} \int_0^1 \exp\left[(\alpha-\beta)Rt + \frac{1}{\alpha}(t-1)\right] (t+1)^{2/\beta-2/\alpha+1/\mu} (1-t)^{2/\alpha-1/\mu} \times \\ \times [\mu + (\alpha-\beta)t]^{-(2+1/\mu)} dt.$$

Здесь R — межатомное расстояние, A_S, A_D — нормировочные константы в асимптотике соответствующих волновых функций валентных электронов. В этом интеграле параметры принимают следующие значения:

α	β	μ	A_S^2	A_D^2
0.5350	0.2831	0.8181	$2.178 \cdot 10^{-1}$	$5.080 \cdot 10^{-6}$

Коэффициенты A_S и A_D рассчитываются с помощью формул для водородоподобного атома.

Литература

- [1] А. Н. Ключарев, А. В. Лазаренко. *Опт. и спектр.*, 34, 425, 1973.
- [2] В. В. Овсянкин, П. П. Теофилов. Сб. «Нелинейная оптика», стр. 293. Изд. «Наука», 1968.
- [3] E. I. Dashevskaya, A. I. Voronin, E. E. Nikitin. *Can. J. Phys.*, 47, 1237, 1969.
- [4] E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin, A. I. Voronin, A. A. Zembekov. *Can. J. Phys.*, 48, 981, 1970.
- [5] L. Szasz. *Acta Phys. Hung.*, 6, 307, 1956.
- [6] Ю. Ф. Быдин. *ЖЭТФ*, 46, 1612, 1964.
- [7] P. R. Fontana. *Phys. Rev.*, 125, 1597, 1962.
- [8] S. Ya. Umanski, A. I. Voronin. *Theor. Chim. Acta*, 12, 166, 1968.
- [9] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Физматгиз, М., 1963.
- [10] И. И. Соболевман. *Введение в теорию атомных спектров*. Физматгиз, М., 1963.
- [11] P. M. Stone. *Phys. Rev.*, 127, 1151, 1962.
- [12] Е. Е. Никитин. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Изд. «Химия», 1970.
- [13] Ю. Н. Демков, В. И. Ошеров. *ЖЭТФ*, 53, 1589, 1967.

Поступило в Редакцию 8 февраля 1972 г.