

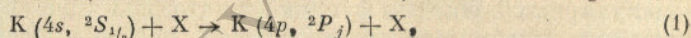
МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Е. Е. Никитин и А. И. Шушин

Обсуждается механизм возбуждения атомов К при столкновениях с атомами К и Na в области энергий порядка 1 эВ. Показано, что нестатистическое заселение компонент тонкой структуры К ($^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$) и зависимость относительной заселенности от энергии объясняются неадиабатическим взаимодействием между термами квазимолекул K_2 и KNa в нескольких областях неадиабатичности.

Постановка задачи

В последнее время уделяется большое внимание экспериментальному исследованию возбуждения атомов при столкновении с нейтральными частицами при низких энергиях [1]. Наиболее подробно исследованы процессы с участием атомов щелочных металлов [2, 3], в частности реакция



где X — атом К или Na в основном электронном состоянии. Как отмечено в работах [2, 3], возбуждение уровней 2P_j в исследованном интервале энергии $2 < E < 60$ эВ в системе центра масс происходит в результате неадиабатического перехода между отталкивательным термом $^3\Sigma$, коррелирующим с электронными состояниями невозбужденных атомов, и связывающим термом $^3\Pi$, отвечающим диссоциации на возбужденный и невозбужденный атом. При этом обнаружено отклонение отношения сечений возбуждения компонент тонкой структуры $\chi = \sigma(^2P_{3/2}) / \sigma(^2P_{1/2})$ от статистического предела $\chi_{\text{стат.}} = 2$.

В этой работе количественно исследуются процессы, описываемые реакцией (1) на основании соответствующих неэмпирических расчетов [4, 5] термов системы K_2 , KNa, LiNa на средних расстояниях R между атомами $2 \text{ \AA} < R < 5 \text{ \AA}$ и на основании результатов асимптотического расчета [6] при больших расстояниях. Оказывается, что построенная таким путем единая картина молекулярных термов позволяет объяснить все основные характеристики реакций (1) и связать различия для случая пар К—К и К—Na с особенностями неадиабатических переходов между термами при средних расстояниях, где картина термов для обоих случаев примерно одинакова, и больших расстояниях (где картина термов существенно различна — взаимодействие типа R^{-3} для пары К—К и типа R^{-6} для пары К—Na).

Полное сечение возбуждения К при столкновении с К или Na

В области пересечения термов $^3\Sigma$ и $^3\Pi$ при $R_0 \sim 3 \text{ \AA}$ основной вклад в адиабатические потенциалы дает обменное взаимодействие, и в силу малой асимметрии системы К—Na термы этой системы аналогичны тер-

мам системы К—К. Существенное различие возникает лишь в тех областях, где пересекаются четные и нечетные термы системы K_2 , для системы К—Na эти пересечения превращаются в квазипересечения, причем в зависимости от типов симметрии термов за расщепление ответственно спин-орбитальное или электростатическое взаимодействие. Поскольку рассматриваемые термы $^3\Sigma$ и $^3\Pi$ одинаковой четности, существенного различия в области их пересечения для системы К—К и К—Na нет, и полные сечения возбуждения К могут быть представлены в единообразном виде для $X=K$ или Na.

В обсуждаемой области межъядерных расстояний и энергий спин-орбитальное взаимодействие может рассматриваться как возмущение, вызывающее наряду с кориолисовым взаимодействием переходы между $^3\Sigma$ - и $^3\Pi$ -термами. Операторы этих взаимодействий в полуклассическом приближении имеют вид

$$V_R(R) = \frac{vb}{R^2} j_x, \quad V_{LS} = (A_1 I_1 + A_2 I_2) s, \quad (2)$$

где j_x — оператор компоненты электронного углового момента, перпендикулярной плоскости столкновения, v — относительная скорость, b — прицельный параметр; A_1 и A_2 — операторы спин-орбитального взаимодействия свободных атомов, зависящие лишь от радиальной координаты возбужденного электрона, орбитальные моменты которого, отнесенные к ядрам атомов 1 и 2, обозначены через I_1 и I_2 . Строго говоря, при записи спин-орбитального взаимодействия следует учесть наличие многих электронов. Однако поскольку обсуждаются состояния с возбуждением одного электрона, такое приближение достаточно для наших целей. При вычислении матричных элементов от операторов V_R и V_{LS} мы предположим, что молекулярные волновые функции состояний $^3\Sigma$ и $^3\Pi$ построены в основном из $4s$, $4p$ -АО (К) и $3s$, $3p$ -АО (Na) и что коэффициенты разложения молекулярных волновых функций по атомным приблизительно одинаковы для обеих систем. Это предположение, пренебрегающее вкладом высоко-возбужденных и ионных состояний, позволяет выразить матричные элементы через параметры свободных атомов и некоторый общий множитель A , пропорциональный произведению амплитуд $p\sigma$ и $p\pi$ АО в молекулярных функциях Σ - и Π -состояний. Поскольку для двух взаимодействий V_R и V_{LS} правила отбора по квантовому числу Ω различны, полное сечение возбуждения σ представляется в виде суммы сечений σ_R и σ_{LS} , каждое из которых обязано соответственно кориолисову или спин-орбитальному взаимодействию. На основании известных формул имеем

$$\sigma_R = \frac{16 \sqrt{2} \pi^2 D^2}{3 \hbar \sqrt{\mu} \Delta F} \frac{(E - U_0)^{3/2}}{E} A, \quad (3)$$

$$\sigma_{LS} = \frac{4 \sqrt{2} \mu \pi^2 \bar{V}_{LS}^2 R_0^2 \sqrt{E - U_0}}{\hbar \Delta F E} |A|. \quad (4)$$

Здесь все величины имеют обычный смысл, придаваемый им в формуле Ландау—Зинера, а в качестве матричных элементов углового момента D и спин-орбитального взаимодействия \bar{V}_{LS} должны быть подставлены величины, отвечающие свободным атомам: $D = (1/\sqrt{2}) \hbar$ и $\bar{V}_{LS} = (\sqrt{2}/6) [A_1 + A_2]$ для термов O^\pm и $\bar{V}_{LS} = (1/6) [A_1 + A_2]$ для термов $\Omega = 1$. Таким образом, полное сечение возбуждения σ состояния К ($4p$) представляется в виде

$$\sigma = \sigma_R \left[1 + \frac{\varepsilon}{E - U_0} \right], \quad (5)$$

где $\varepsilon = 3\mu R_0^2 \bar{V}_{LS}^2 / 4\hbar^2$. При $R_0 \approx 2.5 \text{ \AA}$ и $\bar{V}_{LS} \approx 20 \text{ см}^{-1}$ величина составляет приблизительно 0.3 эВ. Это значит, что начиная от порога, который в рассматриваемом случае определяется энергией возбуждения К (1.6 эВ), а не энергией (~ 1 эВ), отвечающей пересечению термов (рис. 1), основным

взаимодействием, ответственным за возбуждение, является кориолисово. Сравнение энергетической зависимости сечений (5) с экспериментальными результатами показывает, что принятый механизм, если и осуществляется, то только в области энергий электронновольт над порогом. При энергиях больше 5 эВ полные сечения начинают круто возрастать, причем это поведение не описывается формулой (5). В свете недавних расчетов термов системы Na_2 [7], а также термов ионов Li_2^+ , Na_2^+ [7, 8] мы считаем вероятным, что возбуждение при $E > 5$ эВ обязано в основном кориолисово взаимодействию между этими же термами, которые при $R < 2 \text{ \AA}$ идут приблизительно параллельно или даже пересекаются с очень малой разностью наклонов. С такой картиной возбуждения согласуется отмеченная в работе [2] слабая зависимость сечения от энергии в интервале $10 \div 50$ эВ и сравнительно большая его величина — порядка 3 \AA^2 . Каков бы ни был истинный механизм возбуждения, здесь для нас существенно, что он обязан кориолисовой связи. Соответственно этому можно рассчитать относительные заселенности подуровней тонкой структуры $^3\Pi$ -терма. Оценки показывают, что для расчета этих заселенностей при межатомных расстояниях R^* , превышающих R_0 , но заметно меньше тех расстояний, где молекулярные термы переходят в атомные, можно использовать метод внезапных возмущений.¹ В соответствии с этим мы считаем, что амплитуды состояний Ω в схеме связи *a*, по Гунду, при $R \sim R^*$ могут быть рассчитаны как проекции амплитуд состояний схемы связи *b*, по Гунду, причем величины последних определяются тем, что в области перехода электронный спин считается не связанным с молекулярной осью, а из двух компонент Π -состояния заселяется то, которое имеет ту же симметрию относительно отражения в плоскости столкновения, что и Σ -состояние. Таким путем получают следующие заселенности компонент тонкой структуры $^3\Pi$ -терма:

$$\beta(2_u) = 1, \quad \beta(1_u) = 1, \quad \beta(0_u^+) = \frac{1}{2}, \quad \beta(0_u^-) = \frac{1}{2}. \quad (6)$$

Реакция $\text{K}(4s) + \text{K}(4s) = \text{K}(4s) + \text{K}(4p)$

Как показал эксперимент [3], величина $\chi = \sigma(3/2) / \sigma(1/2)$ в реакции $\text{K} + \text{K}$ в широкой области энергий $2 < E < 60$ эВ очень близка к единице, т. е. заселение компонент тонкой структуры нестатистическое ($\chi_{\text{стат.}} = 2$). Этот результат качественно обсуждался в работе [3].

Величина χ определяется прежде всего распределением заселенности по компонентам тонкой структуры терма $^3\Pi$. Поэтому необходимо учесть все взаимодействия, меняющие начальное распределение (6).

На рис. 1 качественно изображены низшие термы системы $\text{K} + \text{K}$, картина которых при средних расстояниях $R \leq 7 \text{ \AA}$ заимствована из работ [4, 5], а при больших определена асимптотическим методом [6], как указано в работах [9, 10].

Оценки показывают, что взаимодействия в области пересечения $1^1\Sigma_u^-$ и $^3\Pi_u^-$ -термов на близких расстояниях [4, 5] и 1_u с 0_u^- -термом на далеких [10]

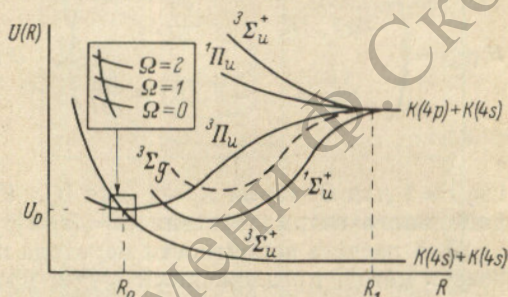


Рис. 1. Адиабатические нечетные термы квази-молекулы K_2 .

Штрихами показан один четный терм, взаимодействие с которым существенно в случае гетероядерной системы KNa .

¹ Критерием применимости метода внезапных возмущений служит малая величина соответствующего параметра Мессе, который для рассматриваемого процесса имеет вид $\xi \approx (1/2) \sqrt{\Delta\varepsilon / 3\hbar v R_0}$, где $\Delta\varepsilon \approx 60 \text{ см}^{-1}$.

практически не меняют распределения (6), поскольку соответствующие вероятности переходов не превосходят 10^{-2} . Таким образом, процесс можно представлять себе развивающимся от точки R^* только по терму ${}^3\Pi_u$ квазимолекулы вплоть до области $R \approx R_1$, причем соотношение заселенностей (6) остается неизменным. В области точки R_1 происходит переход от молекулярных состояний к состояниям свободных атомов.

Поскольку при $R \sim R_1$ кориолисово взаимодействие малоэффективно и, следовательно, Ω — точное квантовое число, система квазимолекулярных термов разбивается на: 1) три терма 1_u ($\Omega=1$), адиабатически коррелирующих с ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^1\Pi_u$ и ${}^3\Pi_u$ -термами при малых R ; 2) два терма 0_u^+ ($\Omega=0$), переходящих в ${}^3\Pi_u$ и ${}^1\Sigma_u^+$ при малых R ; 3) два терма 0_u^- ($\Omega=0$), переходящих в ${}^3\Pi_u$ и ${}^3\Sigma_u^+$ -термы.

Для дальнейших ссылок приведем матрицы гамильтониана $H(0_u^\pm)$ и $H(1_u)$ [9]

$$H(0_u^\pm) = \begin{pmatrix} -2rV_0(R) & \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta\varepsilon \\ \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta\varepsilon & -V_0(R) - \frac{\Delta\varepsilon}{3} \end{pmatrix}, \quad H(1_u) = \begin{pmatrix} V_0(R) & \frac{\Delta\varepsilon}{3} & -\frac{\Delta\varepsilon}{3} \\ \frac{\Delta\varepsilon}{3} & 2V_0(R) & \frac{\Delta\varepsilon}{3} \\ -\frac{\Delta\varepsilon}{3} & \frac{\Delta\varepsilon}{3} & -V_0(R) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

где $r=1$ для 0_u^+ -терма и -1 для 0_u^- , $V_0(R) = d^2/R^3$ — потенциал диполь-дипольного взаимодействия ($d = \langle s | ez | p_z \rangle$), $\Delta\varepsilon = 60 \text{ см}^{-1}$.

Для расчета вероятности перехода в системе термов 0_u^\pm можно использовать метод, предложенный в [10], приближения взаимодействия $V_0(R)$, степенным образом зависящего от R , экспоненциальным в области неадиабатических переходов по формуле

$$\frac{d^2}{R^3} \approx \frac{d^2}{R_1^3} \exp\left[-3 \frac{R - |R_1|}{|R_1|}\right], \quad (8)$$

где R_1 определяется из уравнения [10]

$$\frac{d^2}{\Delta\varepsilon R_1^3} |2r + 1| = \exp[\pm i\Theta(r)] \quad (9)$$

и $\cos\Theta = r/3$. В системе двух термов с полученным таким образом гамильтонианом известно аналитическое выражение для вероятности перехода [11].

Вероятности переходов в системе трех термов находились численным интегрированием системы полуклассических уравнений с гамильтонианом (7).

На рис. 2 сплошной линией 2 для системы $K+K$ показано расчетное поведение $\chi(E)$ в области скоростей $v = (0.5 \div 2.5) \cdot 10^6 \text{ см/с}$, что соответствует области начальных энергий $E = 3 \div 60 \text{ эВ}$ в системе центра масс. Из рис. 2 видно, что вплоть до скорости $v = 2 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ χ близко к своему адиабатическому значению $\chi_{ад.} = 1$. При больших скоростях начинается быстрый рост χ , но область применимости метода внезапных возмущений и статистической теории находится при энергиях, существенно превышающих экспериментально исследованные, поэтому экспериментальные значения χ близки к единице.

Таким образом, предложенный механизм начального заселения терма ${}^3\Pi_u$ кориолисовым взаимодействием на близких расстояниях при пересечении с ${}^3\Sigma_u$ -термом основного состояния хорошо описывает поведение (E) в экспериментально исследованной области энергий.

Рис. 2. Рассчитанная зависимость отношения интенсивностей компонент тонкой структуры перехода $4p^2P_j - 4s^2S_{j_2}$ в атоме К от относительной скорости для систем $K-Na$ (кривая 1) и $K-K$ (кривая 2).

Точки и кресты — экспериментальные результаты [3].

Поведение $\chi(E)$ в реакции $K+Na$

Экспериментальная зависимость $\chi(E)$ для системы $K+Na$ резко отличается от зависимости $\chi(E)$ для $K+K$. Поскольку термы обеих систем при малых $R \leq 5 \text{ \AA}$ практически идентичны, различие в поведении $\chi(E)$ должно объясняться различием термов на больших $R > 5 \text{ \AA}$.

С помощью соотношений, полученных в работе [12] в рамках асимптотического метода, можно рассчитать наиболее вероятный ход термов в области $R > 7 \text{ \AA}$, а затем сплечь с термами, рассчитанными численно при $R \leq 6 \text{ \AA}$. Качественная картина низших термов системы $K+Na$ изображена на рис. 3.

Существенное отличие от термов $K+K$ состоит в наличии $^3\Sigma$ -терма, пересекающего при $R \approx 5.5 \text{ \AA}$ терм $^3\Pi$. Этот терм при малых R адиабатически переходит в $^3\Sigma_g$ -терм. Соответствующий уровень не учитывался в системе $K+K$ (он обозначен штриховой кривой на рис. 1), поскольку не взаимодействует с основным $^3\Pi_u$ из-за наличия правил отбора по четности. В системе $K+Na$ такого запрета нет и $^3\Sigma$ - и $^3\Pi$ -термы взаимодействуют в области их пересечения. Оценки показывают, что матричный элемент кориолисова и спин-орбитального взаимодействий между ними при $R \approx 5.5 \text{ \AA}$ практически совпадает с асимптотическим значением.

Конкуренция поляризационного и обменного взаимодействий приводит к небольшому понижению $^3\Sigma$ -терма относительно $^3\Pi$ - и $^1\Pi$ -термов при $R \approx 9 \text{ \AA}$ на $\Delta U_1 \approx 20 \div 50 \text{ см}^{-1}$.

Оценки дают следующие параметры взаимного положения термов: в точке $R'_0 \approx 5.5 \text{ \AA}$ разность сил $\Delta F (^3\Sigma^3\Pi) \approx 0.3 \text{ эВ/\AA}$, в окрестности точки $R_1 \approx 8 \text{ \AA}$ — сильного сближения $^3\Sigma$ -, $^3\Pi$ - и $^1\Pi$ -термов зависимость расщеплений $\Delta U (^3\Sigma^3\Pi)$ и $\Delta U (^3\Pi^1\Pi)$ от расстояния достаточно точно аппроксимируется формулой

$$\Delta U (^3\Pi^1\Pi) \approx \Delta U (^3\Sigma^3\Pi) \approx \Delta \varepsilon \exp[-\alpha(R - R_1)] \quad (10)$$

с параметром $\alpha \approx 1.6 \div 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. К сожалению, асимптотический метод дает только приближенный ход термов, и действительная картина термов может частично отличаться от представленной на рис. 3. Однако полученное хорошее согласие расчетной и экспериментальной зависимостей $\chi(E)$ указывает на правильность общего поведения термов.

Наиболее интересной особенностью зависимости $\chi(E)$ является отклонение χ от 2 при больших энергиях $E \geq 20 \text{ эВ}$ в сторону меньших значений, хотя отклонение χ от статистического, обязанное отличию параметра Мессе ξ от нуля ($\xi \leq 3 \cdot 10^{-2}$), ожидается существенно меньше и в обратную сторону.

Основных причин отклонения в рамках предложенного механизма может быть две: 1) неучет в эксперименте малой ($\sim 10 \div 15\%$) поляризации излучения в плоскости, перпендикулярной к пучку, практически не меняющему своего направления в столкновениях при столь больших энергиях; 2) наличие интерференционных эффектов в молекулярной области. Влияние интерференции может быть заметным даже при малых вероятностях переходов $P \sim 10^{-2}$, поскольку при интерференции складываются амплитуды заселенностей, пропорциональные $\sqrt{P} \sim 0.1$.

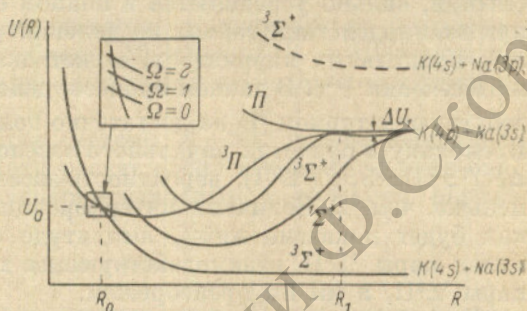


Рис. 3. Адиабатические термы квазимолекулы KNa .

Штрихами показан один из систем сходящихся к пределу $K(4s)+Na(3p)$ термов, отвечающий терму $^3\Sigma_g$ в случае гомоядерной системы K_2 .

Два взаимодействия могут в рассматриваемом процессе привести к появлению интерференционных эффектов: кориолисово и спин-орбитальное. Кориолисово взаимодействие малоэффективно, поскольку область взаимодействия R_1 находится на больших расстояниях. К тому же при больших скоростях и малом спин-орбитальном взаимодействии кориолисово связывает состояния ${}^3\Sigma$ и ${}^3\Pi$ с неизменным относительно неподвижной системы координат спином. Такие состояния при проектировке их на конечные атомные интерференционного вклада в $\chi(E)$ вообще не дадут. Поэтому ощутимый вклад появится только от спин-орбитального взаимодействия.

Интерференционные эффекты, присутствующие в дифференциальном сечении, сильно усредняются в полном сечении, и только интерференция при взаимодействии термов на далеких расстояниях, заселенных при малых прицельных параметрах, может оказать влияние на поведение полного сечения [13]. В данном процессе действительно ${}^1\Sigma$ - и ${}^3\Sigma$ -термы взаимодействуют с термом ${}^3\Pi$ на достаточно больших расстояниях $R \sim 8-10 \text{ \AA}$. Поскольку в областях начального заселения термов ${}^1\Sigma$ и ${}^3\Sigma$ разности сил $\Delta F({}^1\Sigma^3\Pi) \approx 5 \Delta F({}^3\Sigma^3\Pi)$, вероятность заселения ${}^1\Sigma$ -уровня во столько же раз меньше, чем ${}^3\Sigma$. Величина интерференционного вклада пропорциональна, как будет показано ниже, амплитуде заселенности Σ -уровня, поэтому вклад пары ${}^1\Sigma^3\Pi$ взаимодействующих термов существенно меньше, чем пары ${}^3\Sigma^3\Pi$, и мы им пренебрежем.

Для оценки вклада пары ${}^3\Sigma^3\Pi$ -термов при больших энергиях предположим применимости метода проектировки в области R_1 и формулы Ландау для вероятности в области R'_0

$$P = \frac{2\pi V_{LS}^2}{\hbar \Delta F v}, \quad (11)$$

где $V_{LS} = \Delta \varepsilon / 3$ для термов 1 и $(\sqrt{2}/3)\Delta \varepsilon$ для 0^\pm — матричный элемент спин-орбитального взаимодействия, $\Delta \varepsilon \approx 60 \text{ см}^{-1}$.

Последнее утверждение требует особой проверки, так как разность фаз, набегающая по ${}^3\Sigma$ - и ${}^3\Pi$ -термам между областями R'_0 и R_1 , порядка 2π . Оценки, полученные из рассмотрения модели Ландау—Зинера как предельного случая (экспоненциальной), показывают, что формула Ландау применима с достаточной для оценок точностью $\sim 10^0\%$.

Формулы проектировки ${}^1\Pi$ -, ${}^3\Sigma$ - и ${}^3\Pi$ -термов на атомные легко получить, зная выражения для гамильтонианов $H(1)$ и $H(0^\pm)$ (7).

$$N(1) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}, \quad N(0^\pm) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}. \quad (12)$$

Из (6), (11), (12) получаем выражение для заселенностей $\alpha(j, M)$ атомных уровней с учетом интерференции

$$\alpha\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} + \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{P} \cos \Phi,$$

$$\alpha\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2},$$

$$\alpha\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 1 - \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{P} \cos \Phi,$$

где $\Phi = \Phi_0({}^3\Sigma^3\Pi) + (5\pi/4)$ [14]. Здесь Φ_0 есть разность фаз, набегающая по термам ${}^3\Sigma$ и ${}^3\Pi$ между областями R'_0 и R_1

$$\Phi_0({}^3\Sigma^3\Pi) = \frac{1}{\hbar v} \int_{R'_0}^{R_1} \Delta U({}^3\Sigma^3\Pi) dR = \frac{\Delta U(R_1 - R'_0)}{\hbar v}. \quad (13)$$

При среднем расщеплении термов $\overline{\Delta U} \approx 0.3$ эВ, $R - R'_0 \approx 3 \text{ \AA}$, $\Phi_0 \approx 1.5 \times 10^7/v$ (см/с). Таким образом, при $v = 2.5 \cdot 10^6$ см/с $\Phi_0 \approx 2\pi$ и интерференция приводит к понижению χ . Для ΔF ($^3\Sigma^3\Pi$) ≈ 0.3 эВ/А и $v = 2.5 \cdot 10^6$ см/с $\sqrt{P} \approx 6 \cdot 10^{-2}$ и учет только интерференции приводит к значению $\chi \approx 1.9$.

Учет возможной поляризации эквивалентен увеличению \sqrt{P} до 0.1, а если принять во внимание дефект метода проектировки, обусловленный отличием параметра Мессе от нуля, то окончательное значение $\chi \approx 1.8$.

В расчете не учитывалось влияние отклонения Σ - и Π -термов на ΔU_1 при $R \approx 9 \text{ \AA}$. Оценки показывают, что влияние этой «петли» сводится к небольшому дополнительному понижению χ , малому по сравнению с рассмотренным.

При уменьшении энергии χ увеличивается в основном из-за адиабатических эффектов в области R_1 и области сближения $^1\Sigma$ - и $^3\Pi$ -термов на далеких расстояниях. Интерференционный вклад в увеличение χ заметно меньше.

Окончательный график $\chi(E)$ для системы К+Na показан сплошной кривой 1 на рис. 2. Видно, что, хотя расчет носил в известной мере оценочный характер, согласие с экспериментальным поведением вполне удовлетворительное.

З а к л ю ч е н и е

Механизм возбуждения К ($4p$) через заселение $^3\Pi$ -терма при пересечении на близком расстоянии $R \approx 2.5 \text{ \AA}$ с $^3\Sigma$ -термом основного состояния, как показывает расчет системы К+К и полуколичественное рассмотрение системы К+Na, удовлетворительно описывает экспериментальное поведение полного сечения и отношения сечений возбуждения компонент тонкой структуры в зависимости от энергии.

Несомненно представляет большой интерес изучение поведения сечений заселения компонент тонкой структуры и их отношения для пар атомов других щелочных металлов. Так, для реакций с участием тяжелых атомов Rb и Cs ожидается появление провала в зависимости $\chi(E)$ в пороговой области, связанного с конкуренцией кориолисова и спин-орбитального типа заселения. Для Rb+Na параметр $\varepsilon \approx 5 \div 10$ эВ, для Cs+Na $\varepsilon \approx 30$ эВ. При этих значениях параметра ε в системе Rb+Na ожидается заметное уплощение графика $\sigma(E)$, а в системе Cs+Na — глубокая яма при $E \approx 20$ эВ.

Поскольку атомные термы внешнего электрона у К, Rb и Cs близки по энергии, поведение термов систем К+Na, Rb+Na, Cs+Na на далеких расстояниях во многом одинаково. Но $\Delta\varepsilon$ для К, Rb и Cs сильно различаются. Это дает возможность изучать адиабатическую область процесса при достаточно больших энергиях. Зависимость $\chi(E)$ для этих систем даст дополнительную информацию для проверки предложенной модели термов системы К+Na.

Авторы благодарны М. Я. Овчинниковой за полезные обсуждения и Е. П. Гордееву за выполнение численного расчета.

Л и т е р а т у р а

- [1] V. Kempter. Physics of Electronic and Atomic Collisions, ICPEAC Invited Papers and Progress Report, ed. by A. Risley, University of Washington Press, p. 378, 1975.
- [2] V. Kempter, W. Koch, B. Kubler, W. Meklenbrauk, C. Schmidt. Chem. Phys. Lett., 24, 117, 1974.
- [3] V. Kempter, W. Koch, B. Kubler, W. Meklenbrauk, C. Schmidt. Chem. Phys. Lett., 24, 597, 1974.
- [4] A. C. Roach. J. Mol. Spectr., 42, 27, 1972.
- [5] P. J. Bertoncini, G. Das, A. C. Wahl. J. Chem. Phys., 52, 5112, 1970.
- [6] S. Ya. Umanski, A. I. Voronin. Theor. Chim. Acta, 42, 166, 1968.
- [7] J. N. Bardsley, B. R. Junker, D. W. Noncross. Chem. Phys. Lett., 37, 502, 1976.

- [8] C. J. Serjan, K. K. Docken, A. Dalgarno. Chem. Phys. Lett., 38, 401, 1976; W. L. McMillan. Phys. Rev. A4, 69, 1971.
- [9] М. Я. Овчинникова. ТЭХ, 1, 22, 1965.
- [10] E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin, A. I. Voronin. Canad. J. Phys., 47, 1237, 1969.
- [11] E. E. Nikitin. Adv. in Quant. Chem., 5, 135, 1970.
- [12] E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin, A. I. Voronin, A. A. Zembekov. Canad. J. Phys., 48, 981, 1970.
- [13] В. А. Анкудинов, С. В. Бобашев, В. Н. Перель. ЖЭТФ, 60, 471, 1971, H. Rosental, H. M. Foley. Phys. Rev. Lett., 23, 1480, 1969.
- [14] J. E. Bayfield, E. E. Nikitin, A. I. Reznikov. Chem. Phys. Lett., 19, 471, 1973.

Поступило в Редакцию 6 июля 1976 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНА