

УДК 539.196.2

ВЛИЯНИЕ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ СИЛ
И ЗАКРУЧИВАНИЯ НА ПРОЦЕССЫ
ВНУТРИМУЛЬТИПЛЕТНОГО СМЕШИВАНИЯ
ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. И. Дащевская

Выполнен анализ различных типов неадиабатического взаимодействия между молекулярными термами электронно-возбужденных димеров щелочных металлов M_2 ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$). Показано, что для термических столкновений, приводящих к внутримультиплетному смешиванию $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, неадиабатические переходы могут происходить между пересекающимися ($O_u^{\pm} - 1_u$), близкими параллельными ($b\ ^3\Pi_u, \Omega=0, 1, 2$) и квазипересекающимися ($b\ ^3\Pi_u - A^1\Sigma_u$) термами в областях различных схем связи по Гунду. Оценка сечений смешивания объясняет их вариацию в указанном ряду щелочных металлов.

Передача возбуждения при столкновениях резонансно возбужденного M^* и невозбужденного M атомов щелочных металлов подробно исследована экспериментально и теоретически [1, 2]. Для резонансных каналов большая сила осцилляторов перехода $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_j$ ($j=1/2, 3/2$) позволяет ограничиться учетом только дипольного взаимодействия, и сечения этих процессов известны с большой точностью [3]. Что касается нерезонансных каналов — переходов с изменением состояния тонкой структуры, то учет только дипольного взаимодействия позволил обнаружить две возможные области неадиабатической связи в точках пересечения термов разной симметрии [4, 5], причем только одна из них — пересечение термов $O_u^+ - 1_u$ давала заметный вклад в вероятность перехода $j=3/2 \rightarrow 1/2$. Рассчитанное в рамках этого механизма сечение смешивания для столкновений $\text{Na}^* - \text{Na}$ оказалось приблизительно в 2.5 раза меньше экспериментальной величины ($T=423 \text{ K}$). Хотя это расхождение нельзя считать малым [1], все же для этого процесса ситуация с теоретической интерпретацией намного лучше, чем для столкновений более тяжелых атомов M , для которых сечения, вычисленные с учетом только указанного канала, на порядок меньше экспериментальных. Можно предполагать [4], что при не слишком больших межатомных расстояниях R , где использованный в [4] асимптотический метод расчета взаимодействий уже не пригоден, существуют области неадиабатической связи, ответственные за большую эффективность передачи возбуждения. Таковые могли бы, например, возникнуть, как предположил Льюис [6], если система ковалентных молекулярных термов, коррелирующих с состояниями $M + M^*$, пересекается ионным термом. Однако ни экспериментальные данные по спектрам димеров щелочных металлов, ни теоретические расчеты [7-10] не выявляют какого-либо существенного проявления ионного терма. Вместе с тем эти расчеты дают достаточно информации для постановки вопроса о поисках дополнительных каналов переходов с целью устранения расхождения между теорией и экспериментом, которое оставалось нерешенным со времени первых попыток расчета сечений смешивания [4, 5, 11].

квазимолекулы и $\lambda = \pm 1$ в зависимости от знака проекции орбитального момента электрона на молекулярную ось. Пусть $|\Omega\rangle^\sigma$ функции, диагонализующие H при $\dot{\varphi}=0$ и обладающие определенным характером отражения в плоскости, проходящей через молекулярную ось (функции схемы связи α по Гунду). Для диагонализации H при $\dot{\varphi} \neq 0$ достаточно совершить преобразование поворота вокруг оси y . Это преобразование выражается через матрицу вращения $d_{\mu\nu}^1$ с углом поворота β .

$$|\tilde{\Omega}\rangle^\sigma = \sum_{\Omega} d_{\Omega-1, \tilde{\Omega}-1}^1(\beta) |\Omega\rangle^\sigma, \quad \beta = \arctg \frac{\dot{\varphi}}{\omega}, \quad \omega = \frac{\Delta\varepsilon}{3\hbar}. \quad (4)$$

Как известно [12], неадиабатическая задача с гамильтонианом (3), описывающим прецессию магнитного момента S в переменном магнитном поле, сводится к аналогичной двухуровневой задаче для $S=1/2$. Если последняя решена, т. е. найдены три угла Эйлера, задающие компоненты спинора, то эти же углы определяют решение и для произвольного S . В частности, если считать функции базиса $|\Omega\rangle^\sigma$ асимптотически адиабатически точными, то вероятность перехода $P_{\Omega'\Omega}$ между компонентами триплета дается формулой

$$P_{\Omega'\Omega} = |d_{\Omega-1, \Omega'-1}^1(\delta)|^2, \quad (5)$$

в которой δ выражается через вероятность перехода P двухуровневой задачи

$$\left. \begin{aligned} \dot{A}(t) &= \frac{\dot{\varphi}}{2} \exp(i\omega t) B(t), \\ \dot{B}(t) &= \frac{\dot{\varphi}}{2} \exp(-i\omega t) A(t). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Именно

$$\cos \delta = 1 - 2P, \quad P = |B(+\infty)|^2 \quad \text{при } B(-\infty) = 0, \quad A(-\infty) = 1. \quad (7)$$

Разумеется, эту же задачу можно сформулировать в базисе смешанного типа, который дается формулой (4). В этом базисе связь между амплитудами $\tilde{A}(t)$ и $\tilde{B}(t)$ соответствующей двухуровневой задачи осуществляется взаимодействием $\dot{\beta}$ (т. е. взаимодействие пропорционально угловому ускорению).

Важнейшими параметрами уравнения (6) или аналогичного уравнения в базисе промежуточного типа являются момент времени t^* (или межатомное расстояние R^*) изменения типа связи и скорость этого изменения, характеризуемая параметром Месси ξ^* . Они определяются соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \varphi(R^*) &\approx \omega, \\ \xi^* &\approx \frac{\omega}{\dot{\beta}(R^*)}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Подставляя сюда $\dot{\varphi} = bv/R^2$ и вычисляя $\dot{\beta}$ получим

$$\left. \begin{aligned} R^*(b) &= R_c^* (b/b_c)^{1/2}, \\ \xi^*(b) &= \frac{v}{2R^*} \frac{b_c^2}{R_c^*} \left(\frac{b}{b_c} \right)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где $R_c^* = (vb_c/\omega)^{1/2}$ — расстояние смены типа связи от a к b для траектории с прицельным параметром $b = b_c$. Если прицельный параметр удовлетворяет условиям

$$\left. \begin{aligned} R^*(b) &> R_t, \\ \xi^*(b) &< 1, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где R_t — расстояние наибольшего сближения атомов, то изменение типа связи $a \rightarrow b$ можно считать мгновенным, а спин системы на участке траектории $R_t < R(t) < R^*$ свободным. На этом же участке решение системы уравнений (6) выражается просто через угол поворота траектории Φ , причем $\delta = \Phi$.

Для траекторий, прицельный параметр которых не удовлетворяет условиям (10), переходы между компонентами триплета происходят вблизи точки поворота радиального движения как результат частичного разрыва схемы связи момента a . Переходы такого типа были рассмотрены ранее [14] в связи с неадиабатическим взаимодействием между компонентами $^2\Pi$ -терма системы щелочный металл—инертный газ. В рассматриваемом случае имеются две независимые вероятности перехода, выражющиеся через один параметр δ

$$\left. \begin{aligned} P_{01} = P_{21} &= \frac{1}{2} \sin^2 \delta \equiv P, \\ P_{02} &= \sin^4 \frac{\delta}{2} \equiv P'. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Рассмотрим теперь возмущение терма $b^3\Pi_u$ термом $A^1\Sigma_u^+$, который его пересекает. В базисе промежуточного типа связи терм $O_u^+(A^1\Sigma_u^+)$ взаимодействует с каждой компонентой триплета одинаковой с ним симметрии c . Эти взаимодействия могут быть легко найдены с помощью преобразования (4) и выражены через β и единственный матричный элемент K , связывающий состояния $O_u^+(A^1\Sigma_u^+)$ и $O_u^+(b^3\Pi_u)$ базиса типа a . Далее, если орбитальные функции $A^1\Sigma_u^+$ и $b^3\Pi_u$ достаточно точно выражаются через атомные функции S_M и P_M , то V выражается только через $\Delta\varepsilon$, причем $V = -\sqrt{2\hbar\omega}$ [4]. Состояния $O_u^+(A^1\Sigma_u^+)$ и $|Q\rangle^o$ удовлетворяют условиям модели Демкова—Ошерова [13], и поэтому вероятности перехода в точках пересечения диабатических термов O_u^+ и $|Q\rangle^o$ вычисляются по формуле Ландау—Зинера, в которую входят соответствующие матричные элементы, разность наклонов термов и радиальная скорость v_p в точке их пересечения.

Наконец, взаимодействие терма $b^3\Pi_u$ с отталкивательным термом $a^3\Sigma_u^-$ обязано спин-орбитальной и кориолисовой связи. Матричные элементы этого взаимодействия пропорциональны коэффициентам смешивания S и P атомных орбиталей, которые входят в функцию первого триплетного состояния. Переходы $a^3\Sigma_u^- \rightarrow b^3\Pi_u$ в принципе могут приводить к тушению возбужденных состояний M^* . Такого тушения не наблюдалось при термических энергиях, поэтому этими взаимодействиями мы будем пренебрегать. Отметим, однако, что эти переходы ответственны за столкновительное возбуждение атомов щелочных металлов [15].

Исследуя развертку отрицательной системы термов вдоль траектории, нетрудно получить полную вероятность перехода \mathcal{P}^- из асимптотической области молекулярного состояния 2^- во все состояния, коррелирующие с состоянием $^2P_{1/2}$ свободного атома

$$\mathcal{P}^- = p + p' \quad (12)$$

Развертка положительной системы термов (рис. 3) более сложна. В области типа связи c имеется пересечение термов O_u^+ и 1_u^- . Вблизи этого пересечения (окружность) осуществляется переход в результате кориолисова взаимодействия, и только этот переход принимался во внимание ранее [4, 5]. Однако, кроме этого, в области типа связи a имеется радиальное (квадраты) и кориолисово (круги) взаимодействие между пересекающимися термами, а также кориолисово взаимодействие между компонентами триплета. В предположении, что последнее локализовано при расстояниях, меньших радиуса пересечения R_p , $A^1\Sigma_u^+$ - и $b^3\Pi_u$ -термов нетрудно получить выражение для вероятности перехода \mathcal{P}^+ из молекулярных состояний 2_u^+ и 0_u^+ (коррелирующих при $R \rightarrow \infty$ с атомным состоянием $^2P_{3/2}$) в состояния 1_u^+ и 0_u^+ (коррелирующих с атомным состоянием $^2P_{1/2}$) в результате всех переходов. Эта вероятность выражается через вероятности индивидуальных переходов во всех указанных выше областях неадиабатичности.

Ниже для простоты приводится формула для \mathcal{P}^+ в случае, когда кориолисовым взаимодействием между $A^1\Sigma_u^+$ -термом и компонентами 1_u^- и 2_u^- терма $b^3\Pi_u$ пренебрежено. Обозначая через P_s и P_p вероятности перехода

в точках R_s и R_p , получим, суммируя потоки при переходе через пять областей взаимодействия $R_s \rightarrow R_p \rightarrow R_t \rightarrow R_p \rightarrow R_s$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^+ (2u, O_u^+) = & (1 - P_s) P_p [(1 - P_p + P_s P_p) (1 - p - p') + (1 - P_s) p] + \\ & [+(1 - P_s) (1 - P_p) [P_p + P_s (1 - P_p)] + (1 - P_s) p + \\ & + P_s [(1 - P_s) (1 - 2p) + (1 - P_p - P_s P_p) p + P_p p'] + (1 - P_p) p']. \end{aligned} \quad (13)$$

Полная вероятность перехода $\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2)$ из состояния ${}^2P_{3/2}$ в состояние ${}^2P_{1/2}$ получается суммированием \mathcal{P}^- и \mathcal{P}^+ с учетом статистического веса исходного состояния $g({}^2P_{3/2}) + {}^2S_{1/2}) = 16$.

$$\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2) = \frac{1}{16} [\mathcal{P}^- + \mathcal{P}^+]. \quad (14)$$

Для дальнейшего представляют интерес случаи, когда вклад одного (из трех) механизмов пренебрежимо мал и когда кориолисово взаимодействие слабо ($P_s \ll 1$):

а) диабатическое пересечение $b^3\Pi_u^-$ и $A'^\Sigma_u^-$ термов ($P_p = 1$)

$$\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2) = \frac{1}{16} [2P_s + 3p + p']; \quad (15)$$

б) пренебрежимо малая кориолисова связь в точке R_s ($P_s = 0$)

$$\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2) = \frac{1}{16} [P_p (1 - P_p) (2 - p - p') + p (2 + P_p) + p' (2 - P_p)]; \quad (16)$$

в) пренебрежимо малая кориолисова связь между компонентами триплета $b^3\Pi_u$ ($p = p' = 0$).

$$\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2) = \frac{1}{16} [2P_s + 2P_p (1 - P_p)]. \quad (17)$$

Отметим, что хотя (13) выведено в предположении достаточной удаленности областей неадиабатической связи вследствие радиального и вращательного движения, предельные выражения (15)–(17) справедливы и без этого ограничения. Что касается явных выражений для P_s , P_p , p и p' , то P_s вычисляется в первом порядке теории возмущений по кориолисовой связи для модели Ландау–Зинера, P_p — по формуле Ландау–Зинера в случае сильной связи, а p и p' — по формуле (11).

Механизмы внутримультиплетного смешивания при столкновениях $M({}^2P_{3/2}) + M({}^2S_{1/2})$

Хотя поведение термов при средних расстояниях для всех систем $M^* + M$ точно не известно, тем не менее на основании оценок можно указать на преимущественный вклад того или иного канала. Существенные параметры взаимодействий приведены в табл. 1, причем при вычислении b_s и R^* положено $E = 10^{-3}$ ат. ед. Наиболее неопределенной является величина γ , определяющая вероятность P_p формулой $P_p = \exp(-\gamma)$. Необходимая для ее оценки разность наклонов термов ΔF положена равной 10^{-2} ат. ед., как это следует из неэмпирических расчетов для системы Li_2 [10]. Что касается радиальной скорости в точке пересечения термов $A^1\Sigma_u$ и $b^3\Pi_u$, то она в $(U_p/E)^{1/2}$ раз больше термической скорости v . Отношение U_p/E , в котором U_p обозначает энергию в точке пересечения термов, оставлено в табл. 1 в качестве параметра. Вероятная величина $U_p \approx 0.5$ эВ, т. е. $U_p/E \approx 10$. Величины ξ^* для пар $Rb-Rb$ и $Cs-Cs$ в табл. 1 не приведены, так как соответствующие значения ξ^* оказываются меньше ожидаемых равновесных значений R_c для терма $b^3\Pi_u$ (4–6 ат. ед.).

Рассмотрим теперь возможные механизмы внутримультиплетного смешивания для разных пар $M^* + M$ при термической энергии $E = 10^{-3}$ ат. ед. Na^*-Na . Область при R_p проходит диабатически ($\gamma \ll 1$), так что вероятность перехода с хорошим приближением дается формулой (15).

Таблица 1
Параметры взаимодействия $M^* + M$ (в ат. ед.)

M	$\Delta\varepsilon \cdot 10^4$	d^2	R_s	b_c	R_c	$v \cdot 10^4$	R_c^*	ξ^*	γ
Na	0.78	6.36	43	25.4	15	3'	17.5	<1	$\ll 1$
K	2.65	8.36	31	28	16	2.3	8	<1	$\ll 1$
Rb	10.8	9.16	20	29	16.7	1.5	3.4	—	$(E/U_p)^{1/2}$
Cs	25.2	10.66	15	30	17.4	1.2	2.7	—	$6(E/U_p)^{1/2}$

Поскольку кориолисова связь между компонентами триплета $b^3\Pi_u$ велика ($\xi^* \ll 1$), и она действует для большого числа траекторий, в формуле (15) для $\mathcal{P}(3/2 \rightarrow 1/2)$ можно p и p' заменить их средними значениями $\bar{p}=1/4$, $\bar{p}'=3/8$. При вычислении сечения первое слагаемое в (15) следует интегрировать по b от 0 до R_s , второе — от 0 до b_c . В результате сечение представляется в виде суммы двух вкладов σ_s и σ_p , обязанных переходом в точке пересечения R_s и в области $R \approx R_p$ (табл. 2); σ_s было вычислено ранее [4, 5] и взято из работы [4].

Таблица 2
Сечения внутримультиплетного смешивания $\sigma(3/2 \rightarrow 1/2)$ (в ат. ед., $E = 10^{-3}$)

M	σ_s	σ_R	σ_p	$\sigma_s + \sigma_R + \sigma_p$	$\sigma_{\text{exp}} [\text{l}^2]$
Na	360	140	—	500	1000
K	70	170	—	240	900
Rb	17	20	70	107	240
Cs	15	—	35	50	110

$K^* - K$. Область R_p проходится диабатически ($\gamma \ll 1$). Для расчета сечения используется формула (15). Расстояние R_c^* заметно превышает радиус наибольшего сближения, и можно полагать, что для всех закручивающихся траекторий справедливы приведенные выше средние значения для p и p' . Вычисленные σ_s и σ_p приведены в табл. 2.

$Rb^* - Rb$. Для этого случая при принятой выше величине $E/U_p \approx 10$ параметр γ оказывается меньше значения $\gamma_m = 0.7$, отвечающего максимальной неадиабатической связи при пересечении $A^1\Sigma$ - и $b^3\Pi$ -термов. Усреднение по прицельным параметрам в области $0 < b < b_c$ не сильно меняет вероятность, поскольку точка пересечения лежит в области закручивания траекторий. При вычислении сечения положено поэтому $P = \exp(-V_3)$. Для этой пары тип связи b никогда не достигается, поэтому переходы между компонентами триплета осуществляются в области наибольшего сближения партнеров, где в наибольшей степениискажается тип связи a . Так же как и для аналогичного механизма при столкновении Rb с атомами инертных газов [14], характерное время взаимодействия τ определяется радиусом спадания потенциала $1/a$ при $R = R_t$ и величиной радиальной скорости в яме v_m , $\tau = 1/\alpha v_m$. Соответствующий параметр Месси ξ_t для пары $Rb^* - Rb$, $\xi_t \sim \omega/\alpha v_m$, оказывается близким к единице. В этом случае δ по порядку величины равно углу поворота траектории в области ямы $\delta \sim vb_c/R_t^2\alpha v_m = 1/3$. Оцененные с этими значениями параметров вклады σ_s (переход в точке R_s), σ_p (переход между компонентами триплета вблизи R_t) и σ_p (неадиабатические переходы вблизи R_p) приведены в табл. 2.

$Cs^* - Cs$. Для этого случая кориолисова связь между компонентами триплета пренебрежимо мала, и для расчета сечения используется формула (17). При $\gamma = 2$ оцененные вклады в сечения σ_s и σ_p приведены в табл. 2.

Приведенные выше оценки показывают, что переходы между пересекающимися термами 0_u^+ и 1_u^+ при больших межатомных расстояниях дают

основной вклад в сечения внутримультиплетного смешивания только для столкновений Na^*-Na . Для столкновений K^*-K основной вклад в сечение дает кориолисово смешивание компонент триплета $b^3\Pi_u$ при движении вдоль закручивающихся траекторий. В обоих этих случаях процесс смешивания может быть понят, по крайней мере, качественно в терминах диполь-дипольного взаимодействия. Для столкновений более тяжелых атомов (Rb^*-Rb и Cs^*-Cs) основной вклад в сечения вносят переходы в области пересечения $A^1\Sigma$ и $b^3\Pi_u$ -термов. Ни расстояние пересечения, ни вид волновых функций вблизи него, которые необходимы для вычисления недиагонального матричного элемента спин-орбитального взаимодействия, не могут быть найдены в рамках асимптотического метода. Поэтому оценки σ_r и σ_p для этих пар весьма приближенны. С другой стороны, построенная на основании неэмпирических расчетов картина термов не предсказывает существование каких-либо иных (кроме рассмотренных) областей неадиабатической связи при низких энергиях. Следует думать поэтому, что все еще заметные расхождения между теоретическими и экспериментальными сечениями могут быть устранены в рамках рассмотренных механизмов. При этом следует, конечно, иметь в виду, что экспериментальные величины сечений различных авторов заметно различаются [1].

На основании исследования корреляционных диаграмм адабатических термов димеров щелочных металлов и оценок неадиабатической связи показано, что за внутримультиплетное смешивание ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ при тепловых энергиях столкновения ответственны три типа взаимодействия: 1) вращательное взаимодействие между двумя пересекающимися термами 0_u^+ и 1_u (вклад σ_s в полное сечение) в области схемы связи *s* по Гунду; 2) вращательное взаимодействие между тонкими компонентами терма $b^3\Pi_u$ (вклад σ_R) при разрыве связи типа *a* и переходе ее в связь типа *b* по Гунду; 3) спин-орбитальное взаимодействие в области пересечения термов $b^3\Pi_u$ и $A^1\Sigma_u$ в схеме связи типа *a* по Гунду (вклад σ_p). В ряду $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ вклады σ_s, σ_R и σ_p меняются, и только для системы Na^*-Na , предложенный ранее [4, 5] механизм 1) определяет сечение. Привлечение механизмов 2) и 3) позволяет понять изменение сечений во всем ряду щелочных металлов и устраниТЬ большие (до одного порядка) расхождения между экспериментальными и ранее оцененными теоретическими сечениями. Тем не менее между теоретическими и экспериментальными сечениями остается заметное различие (в 2–3 раза), причина которого не ясна.

Литература

- [1] L. Krause. Adv. Chem. Phys., 28, 267, 1975.
- [2] E. E. Nikitin. Adv. Chem. Phys., 28, 317, 1975.
- [3] Б. М. Смирнов. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. Атомиздат, М., 1973.
- [4] Е. И. Дашевская, Е. Е. Никитин, А. И. Воронин. Canad. J. Phys., 47, 1237, 1969.
- [5] Ю. А. Вдовин, В. М. Галицкий, Н. А. Добродеев. ЖЭТФ, 56, 1344, 1969.
- [6] E. L. Lewis. Phys. Lett., A35, 387, 1971.
- [7] P. J. Bertoncini, G. Das, C. Arnold. J. Chem. Phys., 52, 5112, 1970.
- [8] A. C. Roach. J. Mol. Spectrosc., 42, 27, 1972.
- [9] J. N. Bardsley, B. R. Junker, D. W. Noncross. Chem. Phys. Lett., 37, 502, 1976.
- [10] D. K. Watson, C. J. Cerjan, S. Guberman, A. Dalgarno. Chem. Phys. Lett., 50, 181, 1977.
- [11] М. Я. Овчинникова. Теор. эксп. хим., 1, 22, 1965.
- [12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лишниц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. ФМ, М., 1963.
- [13] Ю. Н. Демков, В. И. Ошеров. ЖЭТФ, 53, 1589, 1967.
- [14] Е. И. Дашевская, Е. Е. Никитин, А. И. Резников. J. Chem. Phys., 53, 1175, 1970.
- [15] V. Kempter, W. Koch, B. Kubler, W. Maklenbrauk, C. Schmidt. Chem. Phys. Lett., 24, 117, 597, 1974.