УДК 535.36.01

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ РАССЕЯНИЯ ПО МАЛОМУ ПАРАМЕТРУ МЕССИ

А. И. Шушин

В рамках полуклассического приближения получено разложение матрицы рассеяния $\hat{T}$ по малому параметру Месси ξ до второго порядка для однократного пролета области неадиабатичности в модели термов, бесконечно расщепляющихся при сближении сталкивающихся частиц. В качестве примера рассмотрен гамильтониан, расщепление термов которого при больших расстояниях R между частицами зависит от R как R^{-k}, а при $R \to 0$ как R^{-n}. Окончательные выражения сходятся при условии $n-k > 3$. Для выяснения поведения разложения при невыполнении этого неравенства определен первый порядок разложения $\hat{T}$ по ξ в модели $n=2$ и $k=0$. Оказалось, что разложение содержит логарифмические по ξ члены. В той же модели определен старший член разложения $\hat{T}$, зависящий от ξ, с учетом конечности разности фаз, набегающей по термам с момента первого пролета области неадиабатичности до второго.

В последние годы интенсивно теоретически и экспериментально исследуются механизмы неупругих атомных и ион-атомных столкновений при низких энергиях столкновения до 10 кэВ [1]. Квазимолекулярный механизм таких столкновений сильно усложняется с увеличением атомного номера сталкивающихся частиц, поскольку в процессе принимает участие большое количество термов. С увеличением энергии столкновения, однако, появляется возможность в некоторых случаях упростить расчет сечений или даже провести его до конца для сложных систем.

Чтобы пояснить сказанное, напомним, общую постановку задачи о неупругом рассеянии атомов и молекул в полуклассическом приближении, обычно применяемом для описания таких процессов. В общем случае задача сводится к решению системы временных дифференциальных уравнений для амплитуд a_k заселенностей состояний сталкивающихся частиц [2-4]

$$i\hbar \dot{a}_k = \sum_j H_{kj} [R(t) a_j], \tag{1}$$

где $R(t)$ — классическая траектория столкновения частиц, $\hat{H}(R)$ — гамильтониан взаимодействующих частиц. Гамильтониан удобно представить в виде суммы H_0 (гамильтониана свободных частиц) и $\hat{U}(R)$ (их взаимодействия).

Для характеристики эффективности переходов в системе часто используется параметр Месси ξ [4], зависящий как $1/v$ от скорости столкновения v. При больших скоростях ξ мало́ и вероятности переходов можно определять приближенно, проектируя начальные состояния на конечные [5]. Однако возросшая точность экспериментов привела к необходимости рассчитывать и следующие поправки к вероятностям переходов, зависящие от ξ.

В настоящей работе предложен метод вычисления унитарной поправки к вероятностям переходов в рамках полуклассического приближения в первом и втором порядках по ξ для широкого класса практически интересных взаимодействий $\hat{U}(R)$.

В статье обобщены результаты, полученные автором в первом порядке по ξ для двух конкретных типов взаимодействия [6].

1. Общие формулы

Рассмотрим гамильтониан взаимодействия $\hat{H}\,[R\,(t)]$, состоящий из двух частей $\hat{H}\,(t)=\hat{H}_0\,(t)+\hat{U}\,(t)$, где $\hat{H}_0\,(t)$ — медленно меняющаяся или независящая от t часть $\hat{H}\,(t)$, а $\hat{U}\,(t)$ — быстро изменяющаяся со временем часть, причем $\lim\limits_{|t|\to\infty} \hat{U}\,(t)=0$. Далее, пусть

$$[\hat{H}_0\,(t),\ \hat{H}_0\,(t')]=[\hat{U}\,(t),\ \hat{U}\,(t')]=0,\ [H_0\,(t),\ U\,(t')]\neq 0. \tag{2}$$

Как следствие последнего из условий (2) в системе адиабатических термов гамильтониана $\hat{H}\,(t)$ возникают переходы.

В безразмерных переменных $\hat{H}\,(t)$ преобразуется к виду $\hat{H}\,(t)\Rightarrow$ $\Rightarrow\xi\,[\hat{h}\,(\tau)+\hat{u}\,(\tau)]$, где $\hat{h}=\hat{H}_0/\varepsilon$, $\hat{u}\,(\tau)=\hat{U}(\tau)/\varepsilon$, $\xi=\varepsilon R_0/\hbar v$, $\tau=tw/R_0$, R_0— характерный параметр длины для гамильтониана $H\,(R)$, ε — среднее значение $\hat{H}_0\,(t)$ и $\hat{U}\,(t)$ в области взаимодействия адиабатических термов $\hat{H}\,(t)$, определяемой соотношением $\hat{H}_0\,(t)\sim\hat{U}\,(t)$, v — параметр скорости, характеризующий скорость пролета области неадиабатичности по классической траектории $R\,(t)$. Параметр ξ представляет собой параметр Месси для $\hat{H}\,(t)$. При больших v $\xi\ll 1$.

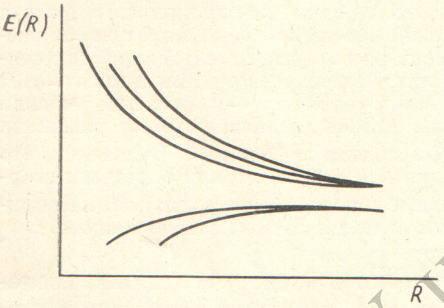

Рис. 1. Схема адиабатических термов $E\,(R)$ гамильтониана $H\,(R)$.

В дальнейшем общие формулы будут получены для гамильтонианов, термы которых в одном из пределов по τ бесконечно расходятся, т. е. бесконечно растет $\hat{u}\,(\tau)$. Для определенности выберем такой предельной точкой $\tau=0$. Именно такого типа гамильтонианы возникают при рассмотрении однократного прохождения области неадиабатичности в неупругом столкновении атомов с прицельным малым параметром $\rho\simeq 0$ $[R\,(t)=$ $=vt]$ [4], поскольку взаимодействие $\hat{U}\,(R)$ резко возрастает при $R\to 0$. Из условия $\lim\limits_{|t|\to\infty} U\,(t)=0$ следует также, что $\lim\limits_{|\tau|\to\infty} \hat{u}\,(\tau)=0$. Характерный вид термов такого гамильтониана изображен на рис. 1.

В расчетах этого раздела скорость роста $\hat{u}\,(\tau)$ при $\tau\to 0$ и убывания при $\tau\to\infty$ будет предполагаться настолько большой, насколько это требуется для справедливости производимых преобразований и сходимости конечных выражений. Более подробно соотношение скоростей изменения $\hat{u}\,(\tau)$ и $\hat{h}\,(\tau)$ будет обсуждаться в конце раздела.

В пределе $\tau\to 0$ для выбранных нами $\hat{u}\,(\tau)$ адиабатический базис переходит в квазимолекулярный $|j,\ a\rangle$, диагонализующий $\hat{u}\,(\tau)$, а в пределе $|\tau|\to\infty$ — в атомный $|k,\ c\rangle$, диагонализующий $\hat{h}\,(\tau)$. Из условий (2) следует, что $|a\rangle$ и $|c\rangle$ не зависят от времени.

В результате решения системы полуклассических уравнений

$$i\frac{d\mathrm{x}}{d\tau}=\xi\,[\hat{h}\,(\tau)+\hat{u}\,(\tau)]\,\mathrm{x},\quad \mathrm{x}=\sum_j x_{\alpha_j}(\tau)\,|\,j,\ \alpha\rangle;\ \alpha=a,\ c \tag{3}$$

с граничным условием, соответствующим заселению при $\tau\to-\infty$ только одного состояния $|k,\ c\rangle$, определяется матрица рассеяния $\hat{T}\,(\xi)$

$$\chi_c=\hat{T}\,(\xi)\,\chi_a,$$

где $\chi_c = e^{i\xi\int \hat{h}(\tau)d\tau} \sum_j x_{c_j} | j, c\rangle$ и $\chi_a = e^{i\xi\int [\hat{u}(\tau)+\delta\hat{h}(\tau)]d\tau} \sum_j x_{0_j} | j, a\rangle$ — амплитуды заселения $|k, c\rangle$ и $|j, a\rangle$ при $\tau \to 0$ и $\tau \to -\infty$ соответственно. Здесь $\delta\hat{h}(\tau)$ означает секулярную часть $\hat{h}(\tau)$ в базисе $|a\rangle$.

В пределе внезапных возмущений $\xi \to 0$, как известно [4], $\hat{T}(\xi)$ стремится к $\hat{N}$-матрице проектировки базиса $|k, c\rangle$ на $|j, a\rangle$

$$|j, a\rangle = \sum_k N_{kj} | k, c\rangle. \tag{4}$$

Для того чтобы найти следующие поправки по ξ к амплитудам переходов, разобьем интервал $(-\infty, 0)$ на два $[c - (-\infty, \tau_0)$ и $a - (\tau_0, 0)]$ и найдем операторы эволюции системы $U_c(\tau_0, \tau_1)$ и $\hat{U}_a(\tau_2, \tau_0)$ $(\tau_2 > \tau_0 > \tau_1)$, определяемые согласно равенству $\mathbf{x}(\tau) = \hat{U}(\tau, \tau')\,\mathbf{x}(\tau')$. Выбор τ_0 произволен и в конечный результат не входит. Операторы $\hat{U}_a$ и $\hat{U}_c$ будем искать в представлении взаимодействия, причем «невозмущенным гамильтонианом» на интервале $(-\infty, \tau_0)$ является $\hat{h}(\tau)$, а на интервале $(\tau_0, 0)$ — $\hat{u}(\tau)$.

Имеем

$$\mathbf{x}_a^{(I)} = e^{i\xi[\hat{\Phi}+\delta\hat{s}-\hat{\Phi}_0-\delta\hat{s}_0]}\mathbf{x}_a, \quad \mathbf{x}_c^{(I)} = e^{i\xi[\hat{s}-\hat{s}_0]}\mathbf{x}_c, \tag{5}$$

где

$$\hat{s} = \int_0^{\tau} h(\tau')\,d\tau', \quad \hat{\Phi} = \int_{-\infty}^{\tau} \hat{u}(\tau')\,d\tau', \quad \hat{s}_0 = \int_0^{\tau_0} \hat{h}(\tau')\,d\tau', \quad \hat{\Phi}_0 = \int_0^{\tau_0} \hat{u}(\tau')\,d\tau' \tag{6}$$

и $\delta\hat{s}(\tau)$ — диагональная часть $\hat{s}(\tau)$ в $|a\rangle$-базисе. В этом представлении

$$i\,\frac{d\mathbf{x}_a^{(I)}}{d\tau} = \xi\Delta\hat{h}_I\mathbf{x}_a^{(I)}, \quad i\,\frac{d\mathbf{x}_c^{(I)}}{d\tau} = \xi\hat{u}_I\mathbf{x}_c^{(I)}. \tag{7}$$

Здесь

$$\Delta\hat{h}_I = e^{i\xi[\hat{\Phi}-\hat{\Phi}_0+\delta\hat{s}-\delta\hat{s}_0]}\Delta\hat{h}e^{-i\xi[\hat{\Phi}-\hat{\Phi}_0+\delta\hat{s}-\delta\hat{s}_0]}, \quad \hat{u}_I = e^{i\xi[\hat{s}-\hat{s}_0]}\hat{u}e^{-i\xi[\hat{s}-\hat{s}_0]} \tag{8}$$

и $\Delta\hat{h} = \hat{h} - \delta\hat{h}$. В дальнейшем, как и в формулах (5)—(8), для краткости аргумент τ у всех функций будет опущен в тех случаях, когда это не вызовет путаницы.

Из определения $\hat{T}(\xi)$ получаем

$$T_{ij}(\xi) = \langle a, i\,|\,\hat{U}_{a_I}(\tau_2 \to 0, \tau_0)\,\hat{U}_{c_I}(\tau_0, \tau_1 \to -\infty)\,|\,j, c\rangle. \tag{9}$$

Для получения разложения $U_\alpha(\tau, \tau')$ по ξ удобно пользоваться разложением Магнуса [7]

$$U_{c_I}(\tau_0, \tau_1) = \exp[\hat{A}_c(\tau_0, \tau_1)], \quad U_{a_I}(\tau_2, \tau_0) = \exp[\hat{A}_a(\tau_2, \tau_0)], \tag{10}$$

и $\hat{A}_c$ и $\hat{A}_a$ во втором порядке по ξ определяются выражениями

$$\hat{A}_c(\tau_0, \tau_1) = -i\xi\int_{\tau_1}^{\tau_0} \hat{u}_I d\tau - \frac{\xi^2}{2}\int_{\tau_1}^{\tau_0}\int_{\tau_1}^{\tau} [\hat{u}_I(\tau), \hat{u}_I(\tau')]\,d\tau' d\tau, \tag{11}$$

$$\hat{A}_a(\tau_2, \tau_0) = -\xi\int_{\tau_0}^{\tau_2} \Delta\hat{h}_I d\tau - \frac{\xi^2}{2}\int_{\tau_0}^{\tau_2}\int_{\tau_0}^{\tau} [\Delta\hat{h}_I(\tau), \Delta\hat{h}_I(\tau')\,d\tau' d\tau. \tag{12}$$

Расчет с точностью до членов ξ^2 дает

$$\hat{A}_c(\tau_0, \tau_1) = i\xi\left\{-\hat{\Phi}_0 - i\xi[\hat{\Phi}_0, \hat{s}_0] - i\xi\int_{\tau_0}^{\infty} [\hat{s}, \hat{u}]\,d\tau\right\}, \tag{13a}$$

$$\hat A_a(\tau_2\to 0,\ \tau_0) = -i\xi\left\{\hat\alpha(\xi) - i\xi\int_{-\infty}^{\tau_0}[\Phi,\ \hat h]\,d\tau - \Delta\hat s_0 + i\xi\int_{\tau_0}^{0}[\delta\hat s,\ \hat h]\,d\tau -\right.$$
$$\left. - i\xi[\Phi_0+\delta\hat s_a,\ \hat\alpha(\xi)-\hat s_0]\right\} - \frac{\xi^2}{2}\left\{\hat\beta(\xi) - [\hat\alpha(\xi),\ \Delta\hat s_0] + \int_{\tau_0}^{0}[\Delta\hat h,\ \Delta\hat s]\,d\tau\right\}, \tag{13б}$$

где

$$\hat\alpha(\xi) = \int_{-\infty}^{0}(\Delta\hat h_I - \Delta\hat h)\,d\tau, \tag{14}$$

$$\beta^2(\xi) = \int_{-\infty}^{0}[\Delta\hat h_I - \Delta\hat h,\ \Delta s]\,d\tau + \int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{\tau}[\Delta\hat h_I,\ \Delta\hat h_I(\tau') - \Delta\hat h(\tau')\,d\tau'\,d\tau. \tag{15}$$

Чтобы упростить формулу для $\hat T(\xi)$, заметим, что с точностью до ξ^2 включительно для двух матриц $\hat B_1$ и $\hat B_2$ порядка ξ имеется равенство

$$e^{\hat B_1+\hat B_2} \simeq e^{\hat B_1}e^{\hat B_2}e^{-\frac{1}{2}[\hat B_1,\ \hat B_2]} \simeq e^{\hat B_2}e^{\hat B_1}e^{-\frac{1}{2}[\hat B_2,\ \hat B_1]}. \tag{16}$$

Используя (13)—(16), находим

$$\hat T(\xi) = e^{-i\xi(\hat\Phi_0+\delta\hat s_0)}e^{-i\xi\hat\alpha(\xi)-\frac{1}{2}\xi^2\hat\beta(\xi)}e^{i\xi\hat s_0}. \tag{17}$$

Матрицы $e^{+i\xi\hat s_0}$ и $e^{-i\xi(\hat\Phi_0+\delta\hat s_0)}$ являются фазовыми и в полной матрице эволюции сокращаются

$$\hat U(\tau_2,\ \tau_1) = e^{-i\xi[\hat\Phi(\tau_2)+\delta\hat s(\tau_2)-\hat\Phi_0-\delta\hat s_0]}\hat U_{a_I}(\tau_2,\ \tau_0)\,\hat U_{c_I}(\tau_0,\ \tau_1)\,e^{i\xi[\hat s(\tau_1)-\hat s_0]} =$$
$$= e^{-i\xi[\hat\Phi(\tau_2)+\delta\hat s(\tau_2)]}e^{-i\xi\hat\alpha(\xi)-\frac{1}{2}\xi^2\hat\beta(\xi)}e^{i\xi\hat s(\tau_2)}. \tag{18}$$

Выражения (14), (15) справедливы, когда $\hat s(\tau) = \int_0^{\tau}\hat h(\tau')\,d\tau'$ сходится. В противном случае [например, для $\hat h(\tau)\sim 1/\tau^n$, $n>1$], если существует $\int_{-\infty}^{\tau}\hat h(\tau')\,d\tau'$, то удобно положить $\hat s(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau}\hat h(\tau')\,d\tau'$. Для такого типа потенциалов $\hat h(\tau)$ получаем

$$\hat\alpha(\xi) = \int_{-\infty}^{0}\Delta\hat h_I\,d\tau,\quad \hat\beta(\xi) = \int_{-\infty}^{0}\int_{-\infty}^{\tau}[\Delta\hat h_I(\tau),\ \Delta\hat h_I(\tau')]\,d\tau'\,d\tau. \tag{19}$$

Без потери точности можно разложить Δh_I в (14), (15) и (19) по $\xi\delta\hat s$

$$\Delta h_I = e^{i\xi[\hat\Phi+\delta\hat s]}\Delta\hat h e^{-i\xi[\hat\Phi+\delta\hat s]} \simeq \Delta h_{I_0} + i\xi[\delta\hat s,\ \Delta h_{I_0}], \tag{20}$$

где $\Delta\hat h_{I_0} = e^{i\xi\hat\Phi}\Delta\hat h e^{-i\xi\hat\Phi}$, причем в $\hat\alpha(\xi)$ необходимо использовать оба члена разложения, а в $\hat\beta(\xi)$ только первый.

В $\hat\alpha(\xi)$, как будет видно на конкретных примерах, рассмотренных в следующих разделах, содержится действительное слагаемое $\Delta\hat\alpha_0$, обладающее свойством

$$\Delta\hat\alpha_0 = \hat\alpha_0 - \delta\hat\alpha_0,\quad [\hat\alpha_0,\ \hat s] = 0,\quad [\delta\hat\alpha_0,\ \delta s_0] = 0 \tag{21}$$

($\delta\hat\alpha_0$ — диагональная часть $\hat\alpha_0$) и приводящее только к появлению дополнительных фазовых множителей у амплитуд переходов. Целесообразно выделить эту фазу в явном виде

$$\hat T(\xi) = e^{-i\xi\hat\gamma}e^{-i\xi\hat\alpha'(\xi)-\frac{1}{2}\xi^2\hat\beta'(\xi)}e^{i\xi\hat\eta}, \tag{22}$$

где

$$\hat{\alpha}'(\xi) = \hat{\alpha}(\xi) - \Delta\hat{\alpha}_0(\xi), \;\; \hat{\beta}'(\xi) = \hat{\beta}(\xi) + [\hat{\alpha}(\xi), \; \hat{\alpha}_0(\xi) + \delta\hat{\alpha}_0(\xi)] + [\delta\hat{\alpha}(\xi), \; \hat{\alpha}_0(\xi)], \tag{23}$$

$$\hat{\eta} = \hat{s}_0 - \hat{\alpha}_0, \;\; \hat{\gamma} = \hat{\Phi}_0 + \delta\hat{s}_0 - \delta\hat{\alpha}_0. \tag{24}$$

Появление слагаемого $\Delta\hat{\alpha}_0$ в $\hat{\alpha}$ вызвано неудачным выбором точки отсчета для фазы $\hat{s}(\tau)$, и явное выделение $\Delta\alpha_0$ фактически приводит к сдвигу этой точки.

Фаза $\hat{\gamma}$ представляет собой аналог дополнительной фазы набегающей в области неадиабатичности и рассчитанной для двухуровневой экспоненциальной модели в работе [8].

Чтобы представить, для какого типа зависимостей $\hat{h}(\tau)$ и $\hat{u}(\tau)$ интегралы в (15) и (19) сходятся, положим $\hat{h}(\tau) \sim |\tau|^{-k}$, $u(\tau) \sim |\tau|^{-n}$. Непосредственный расчет показывает, что необходимо потребовать $n-k > 3$ для сходимости интеграла в $\hat{\alpha}(\xi)$ и $n-k > 3$ в $\hat{\beta}(\xi)$. В качестве примера, когда одно из указанных неравенств не выполняется, ниже в разд. 3 будет рассмотрен случай $k=0$, $n=2$.

Условием быстрой сходимости разложения $T(\xi)$ до ξ являются неравенства $|\alpha_{ij}(\xi)| \leqslant 1$, $|\beta_{ij}(\xi)| \leqslant 1$. Однако существует случай, когда $|\alpha_{ij}|$ и $|\beta_{ij}|$ велики, но разложение тем не менее применимо. Это случай вырожденных в области неадиабатичности термов. Чтобы получить корректное выражение для вероятностей в системе таких термов, необходимо диагонализовать взаимодействие этой группы термов и затем рассчитывать по формулам (14), (15), с(19) в базисе полученных новых состояний.

Формулы (14), (15), (19) для $\hat{T}(\xi)$-матрицы являются обобщением известных выражений теории возмущений [9] на случай термов, расходящихся на одном из пределов. Вывод выражений (14), (15), (19) можно было бы упростить для взаимодействий $\hat{u}(\tau)$, быстро растущих при $\tau \to 0$ (в указанном ранее смысле), если заметить, что согласно (13б), $\hat{A}_c \to 0$ при $\tau_0 \to -\infty$, и, следовательно, вклад области $|\tau| > |\tau_0|$ пренебрежимо мал. Этот результат является следствием быстрой сходимости $\Phi(\tau_0)$ к 0 при $\tau_0 \to -\infty$. Поэтому можно, переходя к пределу $\tau_0 \to -\infty$, опустить все члены, содержащие $\Phi(\tau_0)$. Окончательные выражения для $\hat{\alpha}(\xi)$ и $\hat{\beta}(\xi)$, получаемые таким способом, естественно, совпадают с (14), (15). Привели же мы здесь более громоздкий вывод потому, что существуют некоторые типы потенциалов (например, степенные с k и n, не удовлетворяющими указанным выше неравенствам), для которых вклад обеих областей $\tau > \tau_0$ и $\tau < \tau_0$ одного порядка. В этом случае поправки к вероятностям можно найти только описанным более сложным способом.

2. Модель степенных потенциалов

Для иллюстрации получим выражения для $\hat{\alpha}(\xi)$ и $\hat{\beta}(\xi)$ для некоторых практически интересных гамильтонианов.

а. Пусть $\hat{h}(\tau) = \hat{h}$ не зависит от τ, $\hat{u}(\tau) = \hat{V}\,|\tau|^{-(n+1)}$ и $\hat{V}$ также не зависит от τ. Произведем формальную пока замену ξ на $n\xi$. Смысл этой замены будет объяснен ниже.

Интегрирование в (14, (15), (22) в базисе $|a\rangle$ дает

$$\alpha'_{kj} = n\xi^{1/n}\Delta h_{kj}\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left\{\cos\frac{\pi}{2n} - |\Delta V_{kj}|^{1/n} e^{-i\frac{\pi}{2n}\operatorname{sign}(\Delta V_{kj})}\right\},$$

$$\hat{\beta}' = \frac{\xi^{2/n}}{2}\{-2\hat{\lambda} + n^2[\delta\hat{h} + \hat{h}, \; \hat{g}]\}, \tag{25}$$

$$\lambda_{kj} = \sum_i \Delta h_{ki}\Delta h_{ij}\left\{|\Delta V_{ki}|^{2/n} I(\nu^i_{kj}) - |\Delta V_{ij}|^{2/n} I\left(\frac{1}{\nu^i_{kj}}\right)\right\},$$

$$I(\nu) = \int_0^\infty\int_0^x \frac{e^{-ix}(e^{-i\nu x'} - 1)}{(xx')^{1+1/n}}\,dx'dx, \tag{26}$$

$$g_{kj} = \Delta h_{kj} \omega_{kj}, \quad \omega_{kj} = \left[| \Delta V_{kj} |^{2/n} \Gamma\left(1 - \frac{2}{n}\right) - | \Delta V_{kj} |^{1/n} \right] \times$$

$$\times \Gamma^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) e^{-i \frac{\pi}{n} \operatorname{sign} (\Delta V_{kj})} + \Gamma^2 \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left[\cos^2 \frac{\pi}{2n} - | \Delta V_{kj} |^{1/n} \right], \tag{27}$$

$$\hat{\eta} = n\hat{h} \left[\tau_0 + \xi^{1/n} \Gamma \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cos \frac{\pi}{2n} \right],$$

$$\hat{\gamma} = -\hat{V} \, | \tau_0 |^{-n} + n \delta \hat{h} \left[\tau_0 + \xi^{1/n} \Gamma \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cos \frac{\pi}{2n} \right], \tag{28}$$

где

$$\Delta V_{kj} = V_{kk} - V_{jj}, \quad \Delta \hat{h} = \hat{h} - \delta \hat{h}, \quad \nu^i_{kj} = \Delta V_{ij} / \Delta V_{ki}.$$

В общем случае операторы $\hat{\alpha} (\xi)$ и $\hat{\beta} (\xi)$ комплексные и могут быть действительными только в модели двух термов или в тривиальных многоуровневых моделях, сводящихся к двухуровневой. По физическому смыслу мнимая часть $i \xi \hat{\alpha}' (\xi)$ представляет собой вклад интерференционных явлений, вызванных наличием нескольких перекрывающихся областей неадиабатичности. Так, в модели $\hat{u} (\tau) \sim |\tau|^{-n}$ для двух квазимолекулярных состояний $V_{11} \, |\tau|^{-n}$ и $V_{22} \, |\tau|^{-n}$ удаленность области неадиабатичности от общего центра $|\bar{\tau}| \simeq \xi (V)^{1/n} \simeq \xi^{1/n}$ определяется условием $\tau_{12} \simeq \simeq \xi^{1/n} (| \Delta V_{12} |^{1/n} - 1)$. Поэтому фаза, набегающая по этой паре термов и обусловленная их постоянным взаимодействием h_{12} в пренебрежении в низшем по ξ порядке расщеплением термов на участке $[\tau_{12}, \bar{\tau}]$, равна $2 h_{12} \xi^{1 + 1/n} \times \times (| \Delta V_{12} |^{1/n} - 1)$. Именно эти фазы с точностью до численного множителя порядка 1 фигурируют в $\operatorname{Im} i \hat{\alpha}'$. Действительная часть $i \hat{\alpha}' (\xi)$ определяет собственно вероятности переходов в каждой из областей неадиабатичности. Справедливость такой интерпретации $\hat{\alpha}' (\xi)$ подтверждается и тем фактом, что в двухуровневой модели, определяемой как частный случай (22)—(24) с одной областью неадиабатичности, $\operatorname{Im} i \alpha' = 0$.

Перейдем теперь в (25)—(28) к пределу $n \to \infty$ с одновременной заменой $|\tau|$ на $1 + \tau / n$

$$\alpha'_{ekj} = \Delta h_{kj} \left[-\ln | \Delta V_{kj} | + i \frac{\pi}{2} \operatorname{sign} (\Delta V_{kj}) \right], \quad \hat{\beta}'_e = -\frac{1}{2} \{ -2 \hat{\lambda}_e + [\delta \hat{h} + \hat{h}, \, \hat{g}_e] \}, \tag{25'}$$

$$\lambda_{ekj} = \sum_i \Delta h_{ki} \Delta h_{ij} \Delta I (\nu^i_{kj}), \quad \Delta I (\nu) = \int_{\nu}^{1/\nu} \frac{\ln | 1 + x |}{x} dx + i \pi \ln | \nu | (\operatorname{sign} \nu - 1), \tag{26'}$$

где

$$g_{ekj} = \Delta h_{kj} \omega_{ekj}, \quad \omega_{ekj} = \ln^2 | \Delta V_{kj} | - \frac{\pi^2}{12} - i \pi \ln | \Delta V_{kj} | \operatorname{sign} (\Delta V_{kj}), \tag{27'}$$

$$\hat{\eta} = \hat{h} (\tau_0 + C - \ln \xi), \quad \hat{\gamma} = -V e^{-\tau_0} + \delta \hat{h} (\tau_0 + C - \ln \xi), \quad C \simeq 0.577 \ldots \tag{28'}$$

Предельные выражения (25′)—(28′) соответствуют гамильтониану с $V (\tau) \sim e^{-\tau}$. Действительно, заменяя $|\tau| \to 1 + \tau / n$, находим при $n \gg 1$

$$n \xi \, [\hat{h} + \hat{V} \, | \tau |^{-(n+1)}] \to \xi \left[\hat{h} + \hat{V} \left(1 + \frac{\tau}{n}\right)^{-(n+1)} \right] \simeq \xi \, [\hat{h} + V e^{-\tau}]. \tag{29}$$

Именно для того, чтобы обеспечить предельный переход (29) и как следствие (25′)—(28′), ранее была произведена замена ξ на $n \xi$.

Из (25)—(28), (22) легко можно найти вероятности перехода $P (\theta, \xi)$ в двухуровневой экспоненциальной модели [2]

$$\left. \begin{aligned} H_{11} - H_{22} &= \xi (\cos \theta + e^{-\tau}), \quad H_{12} = \xi \frac{\sin \theta}{2}, \\ P (\theta, \xi) &= \sin^2 \left[\frac{\theta}{2} - \frac{\pi}{4} \xi \sin \theta + \frac{\pi^2}{48} \xi^2 \sin \theta \cos \theta \right]. \end{aligned} \right\} \tag{30}$$

Сравнение с точным выражением [2]

$$P_{\text{т}}(\theta,\ \xi)=\exp\left[-\frac{\pi\xi}{2}(1+\cos\theta)\right]\operatorname{sh}\left[\frac{\pi\xi}{2}(1-\cos\theta)\right]\Big/\operatorname{sh}\pi\xi$$

для $\theta=\pi/3$, $\theta=\pi/2$, $\theta=2\pi/3$ показано на рис. 2. Как видно, $P(\theta,\ \xi)$ воспроизводит $P_{\text{т}}(\theta,\ \xi)$ с точностью не хуже 0.03 вплоть до $\xi\simeq 0.8$.

б. Пусть $\hat{h}(\tau)=\hat{h}\,|\tau|^{-(k+1)}$ и $u(\tau)=\hat{V}\,|\tau|^{-(n+1)}$ $(k>0,\ \ n-k>3)$. Гамильтонианы такого типа возникают в тех задачах, где необходимо принимать во внимание взаимодействия, не только резко зависящие от расстояния типа обменного, но и слабо зависящие — типа кориолисова.

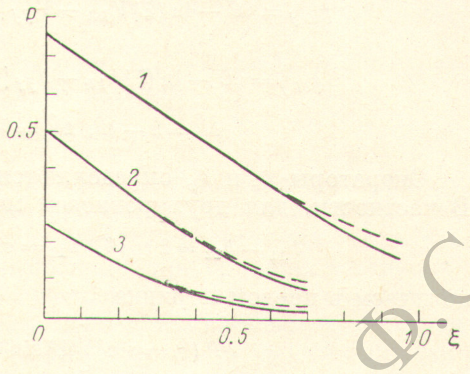

Рис. 2. Сравнение приближенной, рассчитанной до членов ξ^2 включительно, вероятности $P(\xi,\ \theta)$ (сплошные линии) с точной $P_{\text{т}}(\xi,\ \theta)$ (штриховые линии) для двухуровневой модели (30): *1*, *2* и *3* — $\theta=2\pi/3$, $\pi/2$ и $\pi/3$ соответственно.

Формулы для $\hat{\alpha}'$, $\hat{\beta}'$, $\hat{\gamma}$ и $\hat{\eta}$ в такой модели, получаемые из (19) и (23), мы приводить здесь не будем, поскольку они отличаются от выражений (25)—(27) только заменой n на $-n/k$.

Фаза $\hat{\alpha}_0$, как видно из (22), представляет собой для данного типа гамильтониана точное определение набега фазы от области неадиабатичности $|\tau_0|\sim 1$ до $|\tau_0|\to\infty$, которую, согласно (24), можно представить в виде $\hat{\alpha}_0(\xi)=\hat{s}_0-\hat{\eta}$, где $\hat{s}_0=\frac{n}{k}\hat{V}\,|\tau_0|^{-k}$, а $\hat{\eta}$ — добавочная фаза, аналогичная определенной в 28: $\hat{\eta}=\frac{n}{k}h\left[|\tau_0|^{-k}-\xi^{-k/n}\Gamma\left(1+\frac{k}{n}\right)\cos\frac{\pi k}{2n}\right]$.

На примере гамильтониана с кориолисовым взаимодействием $\hat{h}\sim|\tau|^{-2}$ соотношение $\hat{\alpha}_0(\xi)=\hat{s}_0-\hat{\eta}$ имеет простой физический смысл. В этом случае $\hat{s}_0$ пропорционально углу поворота траектории классического движения частиц друг относительно друга от момента $|\tau_0|\sim 1$, когда резко падает взаимодействие частиц, до бесконечности. Второе слагаемое η возникло вследствие немгновенности включения молекулярного взаимодействия и описывает отставание в повороте электронной оболочки системы частиц от траектории относительного движения этих частиц. Это отставание при малых ξ мало по сравнению с $\hat{s}_0$, однако для описания тонких интерференционных эффектов в дифференциальных сечениях учет $\hat{\eta}$ может оказаться существенным.

3. Кориолисово взаимодействие

С практической и теоретической точки зрения представляет интерес исследовать модель гамильтониана с взаимодействием $\hat{U}(R)\sim R^{-2}$. Именно таким образом зависит от расстояния между сталкивающимися частицами кориолисово взаимодействие.

а. Рассмотрим сначала простейший случай пролета с нулевым прицельным параметром $(R=vt)$. Тогда гамильтониан в обозначения разд. 2 представится в виде $\xi(\hat{h}+\hat{V}\tau^{-2})$, где $\hat{h}$ и $\hat{V}$ не зависят от τ.

Отметим, что уже первый порядок разложения $T(\xi)$ для этого взаимодействия расходится. Эта расходимость обусловлена, как мы увидим, иной логарифмической зависимостью первого порядка от ξ. Особенность во многом аналогична возникающей при определении вероятности перехода вызванной диполь-дипольным взаимодействием для пролета частиц с большим прицельным параметром по теории возмущений [10].

Разложение (22) для рассматриваемого потенциала можно получить из формул типа (25), если аккуратно перейти в общих выражениях к пределу $n \to 1$. Однако легче найти результат прямо, применяя метод, описанный в разд. 2. Расчет с использованием (11) и (12), полностью аналогичный (13)—(15), приводит к следующим выражениям для параметров, входящих в (22):

$$\hat{\alpha}(\xi) = 0, \quad \hat{\beta} = 2[\hat{h}, \hat{g}_a] - 2[\hat{V}, \hat{g}_c], \tag{31}$$

где

$$g_{akj} = \left\{ C - \ln(\xi \mid V_{kk} - V_{jj} \mid) + i\frac{\pi}{2}\operatorname{sign}(V_{kk} - V_{jj}) \right\} \Delta h_{kj},$$

$$g_{ckj} = \left\{ C - \ln(\xi \mid h_{kk} - h_{jj} \mid) - i\frac{\pi}{2}\operatorname{sign}(h_{kk} - h_{jj}) \right\} \Delta V_{kj},$$

$$\Delta\hat{h} = \hat{h} - \delta\hat{h}, \ \Delta\hat{V} = \hat{V} - \delta\hat{V}, \ C = 0.577\ldots$$

Операторы $\hat{g}_a$ и $\hat{g}_c$ определяются в базисе $|a\rangle$ и $|c\rangle$ соответственно. В частности, для двухуровневой модели

$$h_{11} - h_{22} = 2\cos\theta, \ h_{12} = \sin\theta, \ V_{11} - V_{22} = 2, \ V_{12} = 0$$

получаем в первом порядке

$$P(\xi) = \sin^2\left[4\xi^2 \sin\theta\,(c + \ln 2\xi) + \frac{\theta}{2}\right]. \tag{32}$$

Зависимость $P(\xi)$ действительно содержит уже в низшем порядке логарифмический член.

б. Часто на практике встречается случай двукратного прохождения области неадиабатичности. Если в промежутке между ними система успевает выйти на асимптотические квазимолекулярные термы, то для нахождения вероятностей перехода при первом и втором проходе можно пользоваться найденными в разд. 2 выражениями. В противном случае задача усложняется. Именно такая ситуация возникает при рассмотрении кориолисова взаимодействия термов, поскольку фаза, набегающая за счет этого взаимодействия, невелика ($\sim\pi$).

В качестве примера, рассмотрим простой модельный гамильтониан, отвечающий кориолисову взаимодействию мультиплета термов при прямолинейном пролете частиц с прицельным параметром ρ $[R(t) = \rho^2 + v^2t^2]$: $\xi\,[\hat{h} + \hat{V}/(\xi^2 + \tau^2)]$. Для этого разобьем ось времени $\tau\,(-\infty, \infty)$ на два интервала $(-\infty, 0)$ и $(0, \infty)$ и определим на каждом из них $\hat{T}_-(\xi)$ и $\hat{T}_+(\xi)$ способом, аналогичным примененному в пункте а).

Поскольку $\hat{T}_+$ и $\hat{T}_-$ выражаются одна через другую ($\hat{T}_+ = \hat{T}_-^T$), необходимо определить только одну из них, скажем $\hat{T}_-$. Разобьем интервал времени $(-\infty, 0)$ на два в точке $\tau_0 \sim -1$. При $\tau < \tau_0$ и малых ξ $1/(\xi^2 + \tau^2) \simeq \simeq \tau^{-2}$ и, следовательно, матрица $\hat{A}_c$ будет точно такой же, как и для рассмотренного в пункте а) случая $\rho = 0$. При $\tau > \tau_0$

$$\hat{A}_0 = -i\xi \int_{\tau_0}^{0} e^{i\xi(\hat{\varphi} - \hat{\varphi}_0)}\Delta\hat{h}e^{-i\xi(\hat{\varphi} - \hat{\varphi}_0)}\,d\tau, \tag{33}$$

где $\hat{\varphi}(\tau) = \hat{V}\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{\xi}{\tau}\right)$, $\hat{\varphi}_0 = \varphi(\tau_0) \approx \hat{V}\frac{\xi}{\tau_0}$. Это выражение в первом порядке по ξ можно представить в виде

$$\hat{A}_a = \hat{A}_a(\rho = 0) + \xi\Delta\hat{\beta} \tag{34}$$

и $\Delta\hat{\beta}$ в базисе $|a\rangle$, диагонализующем $\hat{V}$, определяется выражением

$$\Delta\hat{\beta}_{kj} = 2\Delta h_{kj} \int_{-\infty}^{0} \left[e^{-i\Delta V_{kj}\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{x}} - e^{-i\Delta V_{kj}\frac{1}{x}} \right] dx, \tag{35}$$

где $\Delta V_{kj} = V_{kk} - V_{jj}$.

В результате для матрицы эволюции $\hat{U}(0, -\infty)$ получаем

$$\hat{U}(0, \tau \to -\infty) = e^{-i\hat{\varphi}(\tau=0)} e^{-\frac{1}{2}\xi^2 [\hat{\beta}+i\Delta\hat{\beta}]} e^{i\xi\hat{s}(\tau)}. \tag{36}$$

Здесь $\hat{\beta}$ определяется (31), $\hat{\varphi}(\tau=0) = \frac{\pi}{2}\hat{V}$.

Используя (36), легко найти полную матрицу эволюции

$$\hat{U}(\tau_1 \to \infty, \tau_2 \to -\infty) = e^{-i\xi\hat{h}\tau_1} e^{-\frac{1}{2}\xi^2 [\hat{\beta}^T+i\Delta\hat{\beta}^T]} e^{-i\pi\hat{V}} e^{-\frac{1}{2}\xi^2 [\hat{\beta}+i\Delta\hat{\beta}]} e^{i\xi\hat{h}\tau_2}. \tag{37}$$

В частности, для двухуровневой модели $h_{11} - h_{22} = 1$, $h_{12} = V_{11} = V_{22} = 0$, $V_{12} = L$ в старшем по ξ порядке находим

$$P = \sin^2(\pi L - \pi L\xi^2). \tag{38}$$

Первый член аргумента (38) определяется углом разворота оси между частицами в процессе их относительного движения. Поправка к фазе πL формируется, как можно видеть, в области больших расстояний $|\tau| > |\tau_0|$. Этот результат естествен и связан с конкуренцией при больших τ кориолисова взаимодействия и постоянного расщепления термов. Из сказанного ясно, что даже для столкновений с заметным искривлением траектории поправка останется той же, если траектория при $|\tau| > |\tau_0|$ уже практически не искривлена. В этом случае для вероятности имеем

$$P = \sin^2[(\pi - \theta) L - \pi L\xi^2], \tag{38'}$$

где θ — угол рассеяния частиц.

Таким образом, в неупругих атомных и молекулярных столкновениях с низкими энергиями столкновений довольно часто реализуются условия применимости теории возмущений по параметру Месси ξ. Вместе с тем точность экспериментов возросла настолько, что для описания их результатов необходимо использовать не только нулевой порядок теории возмущений, определяемый методом проектировки, но и следующие члены разложения по ξ матрицы рассеяния.

В настоящее время проводится много экспериментов в атомных пучках по исследованию возбуждения внешних и внутренних оболочек атомов. В частности, в настоящее время интенсивно исследуются механизмы возбуждения внешних оболочек при столкновении щелочных атомов с атомами инертных газов, а также с ионами атомов щелочных металлов и других элементов [11–15]. Сейчас в некоторых работах предпринимаются попытки по относительному заселению компонент мультиплетов возбужденных атомов восстановить квазимолекулярный механизм возбуждения [16, 17], однако энергии столкновения в процессах, исследованных в этих работах, довольно малы, так что параметр Месси в ряде случаев оказывается заметным ($\xi \geqslant 0.3$). Определить механизм, используя метод проектировки в такой ситуации, практически невозможно из-за больших погрешностей метода проектировки.

При столь низких энергиях могут оказаться полезными полученные в этой работе формулы, которые для широкого класса потенциалов взаимодействия сталкивающихся частиц позволяют практически без использования ЭВМ рассчитать необходимые вероятности с точностью не хуже 0.05 в первом порядке по ξ при $\xi \leqslant 0.5$ и во втором порядке при $\xi \leqslant 0.8$. При этом увеличение количества связанных уравнений несколько ухудшает точность разложения, но не приводит к сколько-нибудь существенному усложнению расчета.

Литература

[1] V. Kempter. Adv. in Chem. Phys., *30*, 417, 1977.
[2] D. R. Bates. Atomic and Molecular Processes. Academic Press, N. Y., 1962.
[3] E. E. Nikitin. Adv. in Quant. Chem., *5*, 135, 1970.
[4] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия», 1970.

[5] А. М. Дыхне, Г. Л. Юдин. Усп. физ. наук, *125*, 377, 1978.
[6] A. I. Shushin. Chem. Phys. Lett., *55*, 535, 1978.
[7] Ph. Pechukas, J. C. Light. J. Chem. Phys., *44*, 3897, 1966.
[8] J. E. Bayfield, E. E. Nikitin, A. I. Resnikov. Chem. Phys. Lett., *21*, 212, 1973; *19*, 471, 1973.
[9] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМЛ, М., 1974.
[10] V. Ermotchenko. Compt. Rend., *277*, 475, 1973.
[11] T. Andersen, A. K. Nielsen, K. J. Olsen. Phys. Rev., *A10*, 2174 1974.
[12] V. Kempter, G. Reicke, F. Veith, L. Zehnle. J. Phys., *B9*, 3081, 1976.
[13] P. J. Martin, G. Riecke, J. Herman, L. Zehnle, V. Kempter. J. Phys., *B11*, 1991, 1978.
[14] V. Aquilanti, P. Casavecchia, G. Grossi. J. Chem. Phys., *65*, 5518, 1976.
[15] R. Düren, U. Krause, G. Moritz. Chem. Phys. Lett., *56*, 62, 1978.
[16] Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, А. И. Шушин. ЖЭТФ, *70*, 1243, 1976.
[17] N. H. Talk, J. C. Tully, C. W. White, J. Krauss, A. A. Monge, D. L. Simms, M. F. Robbins, S. H. Neff, W. Lichten. Phys. Rev., *A13*, 765, 1976.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1979 г.