

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ МЕДЛЕННОМ ПРОХОЖДЕНИИ ОБЛАСТИ КВАДРАТИЧНОГО РАЗБЕГАНИЯ ТЕРМОВ

Т. А. Вартамян

Для интерпретации экспериментов по оптическому возбуждению сталкивающихся атомов в окрестности сателлита атомной линии предложена квантовая квадратичная модель, допускающая близость точек пересечения термов к точке поворота. Показано, что при правильном выборе траектории полуклассической приближение для этой модели справедливо в достаточно широкой области изменения расстройки, энергии столкновения и мощности возбуждающего излучения. Расчет вероятности неадиабатического перехода в зависимости от всех трех указанных параметров позволил определить характеристики узкого провала, возникающего в спектральном контуре функции возбуждения при большой мощности излучения.

1. Неадиабатические переходы между термами при столкновениях атомов часто описываются в рамках полуклассической линейной модели Ландау—Зинера [1]. В этой модели разность термов в области неадиабатического перехода аппроксимируется линейной функцией межъядерного расстояния R

$$U_2(R) - U_1(R) = \Delta F (R - R_0), \quad (1)$$

где ΔF — разность сил, действующих на первом и втором терме в точке их пересечения R_0 . Матричный элемент взаимодействия между термами V считается постоянным, а движение ядер в области неадиабатической связи равномерным. Линейную модель можно уточнить, перейдя к квантовому описанию движения ядер. Результаты, полученные в рамках такой модели [2], фактически учитывают последовательное прохождение двух областей неадиабатической связи (при сближении и разлете атомов) в условиях их взаимного влияния друг на друга (это влияние становится существенным при малой энергии столкновения). Последнее позволяет перенести эти результаты на полуклассическую квадратичную модель, в которой движение ядер в области неадиабатической связи считается равномерным, а разность термов аппроксимируется квадратичной функцией межъядерного расстояния

$$U_2(R) - U_1(R) = \frac{K}{2} (R - R_0)^2 - \Delta, \quad (2)$$

где Δ — разность термов в точке их параллельности R_0 , а K характеризует скорость разбегания термов.

Однако в теории атомных столкновений квадратичная модель не нашла широкого применения и использовалась лишь для вычисления экспоненциально малых вероятностей перехода между непересекающимися термами ($\Delta < 0$) [3].

Новое применение квадратичная модель нашла при описании формы сателлита атомной линии [4]. Действительно, вероятность излучения (поглощения) на частоте ω совпадает с вероятностью перехода между воз-

бужденным термом квазимолекулы, составленной из атома буферного газа и активного атома, и невозбужденным термом, поднятым на величину кванта $\hbar\omega$ [5]. В роли возмущения, связывающего термы, выступает величина

$$V = dG, \quad (3)$$

где d — дипольный момент электронного перехода в квазимолекуле, а G — напряженность электрического поля световой волны. Если при некотором межъядерном расстоянии R_0 термы квазимолекулы параллельны, то в зависимости от частоты кванта разность эффективных термов будет описываться формулой (2) с $\Delta < 0$ или $\Delta > 0$. Очевидно, что вероятность неадиабатического перехода должна быть максимальна при $\Delta \approx 0$, что и проявляется в наличии сателлита.

В работе [4] построена линейная по интенсивности электромагнитного поля теория сателлита в рамках полуклассической квадратичной модели. Однако для построения нелинейной теории сателлита полуклассическая модель оказалась недостаточной. Экспериментально [6] при большой мощности возбуждения был обнаружен узкий провал в центре сателлита. Его появление объяснялось в [6] насыщением вклада медленных столкновений, для последовательного описания которого необходимо исследовать квантовую квадратичную модель при произвольной величине связи между

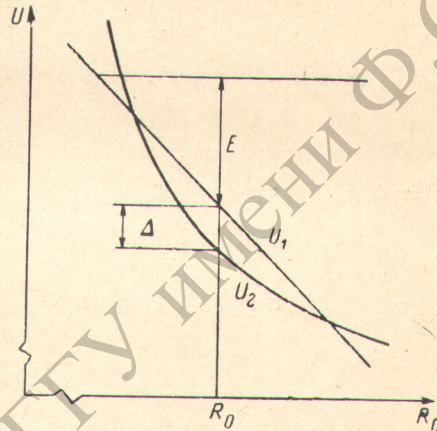


Схема термов в области неадиабатического перехода.

термами. Этому вопросу и посвящена настоящая статья. Отметим, что квантовая квадратичная модель в условиях слабой связи применялась для описания процессов фотодиссоциации [7], причем для вероятности перехода были получены результаты, полностью совпадающие с [6].

2. Квантовое рассмотрение движения ядер требует уточнения квадратичной модели в том смысле, что должны быть заданы оба терма в отдельности, а не только их разность. К сожалению, этот вопрос не тривиален. На первый взгляд квантовая квадратичная модель вообще не может служить эталонной задачей для реальных процессов неупругого рассеяния, поскольку параболический потенциал вносит дополнительную точку поворота, которой нет на реальных термах. Это меняет самый характер движения, делая его финитным, и закрывая тем самым канал неупругого рассеяния. Однако, если термы круты, а кривизна их невелика, дополнительная точка поворота удалена от области неадиабатической связи и не влияет на динамику перехода.

После этих предварительных замечаний сформулируем саму модель. Ограничиваясь минимальным числом свободных параметров, совместимым с квадратичной моделью, один из термов будем считать линейным — $U_1 = -Fx$, где $x = R - R_0$, а второй параболическим — $U_2 = -Fx - \Delta + (Kx^2/2)$ (см. рисунок). Динамику ядерного движения и электронного перехода описывает система двух связанных волновых уравнений

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + [E - U_1(x)] \psi_1 &= V \psi_2, \\ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + [E - U_2(x)] \psi_2 &= V \psi_1. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Здесь m — приведенная масса, E — энергия сталкивающихся частиц. Имея в виду аналогию с линейной моделью [2], перейдем к импульсному представлению

$$\left. \begin{aligned} \frac{K\hbar^2}{2} \frac{d^2\psi_2}{dp^2} + iF\hbar \frac{d\psi_2}{dp} + \left(E + \Delta - \frac{p^2}{2m}\right) \psi_2 &= V\psi_1, \\ iF\hbar \frac{d\psi_1}{dp} + \left(E - \frac{p^2}{2m}\right) \psi_1 &= V\psi_2. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

После замены искомых функций

$$\psi_{1,2} = \varphi_{1,2} \exp i \left(\frac{E}{\hbar F} p - \frac{1}{6m\hbar F} p^3 \right) \quad (6)$$

и независимой переменной

$$t = p \frac{K^{1/3}}{2^{3/3} F^{3/3} \hbar^{1/3} m^{2/3}} \quad (7)$$

получим

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 \varphi_2'' + i [1 + \alpha (2X - t^2)] \varphi_2' + [C - (X - t^2)^2 + 2iat] \varphi_2 &= W\varphi_1, \\ i\varphi_1' &= W\varphi_2. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Здесь штрих означает дифференцирование по t , $X = E/E_h$, где

$$E_h = \frac{2^{1/3} F^{2/3} \hbar^{2/3}}{K^{2/3} m^{1/3}},$$

$C = \Delta/\Delta_h$, $W = V/\Delta_h$, где

$$\Delta_h = \frac{K^{1/3} \hbar^{1/3} F^{2/3}}{2^{3/3} m^{2/3}}.$$

Смысл безразмерного параметра α нетрудно понять, если учесть, что

$$\alpha = \frac{K^{3/3} \hbar^{2/3}}{2^{4/3} F^{4/3} m^{1/3}} = \frac{1}{(8n + 4)^{2/3}}, \quad (9)$$

где n — номер колебательного уровня в параболическом потенциале, соответствующего положению области неадиабатичности. Очевидно, что условие удаленности дополнительной точки поворота от области неадиабатичности отвечает $n \gg 1$, откуда следует, что $\alpha \ll 1$. При $\alpha = 0$ (8) совпадает с уравнениями полуклассического приближения, в которых, однако, равномерное движение ядер заменено на равноускоренное

$$x = \frac{F}{2m} t^2 - \frac{E}{F}.$$

Эта аналогия позволяет сразу, без дополнительного исследования, поставить граничные условия $|\varphi_1(-\infty)| = 1$; $\varphi_2(-\infty) = 0$, причем вероятность неадиабатического перехода $w = |\varphi_2(+\infty)|^2$. Ниже мы подробно исследуем уравнения (8) при $\alpha = 0$ и покажем, что это приближение справедливо в достаточно широкой (и наиболее важной в теории спутника) области изменения параметров X , C , W .

3. При $W < 1$ уравнения полуклассического приближения

$$\left. \begin{aligned} i\varphi_2' + [C - (X - t^2)^2] \varphi_2 &= W\varphi_1 \\ i\varphi_1' &= W\varphi_2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

можно решать по теории возмущений. Вероятность перехода оказывается при этом равной

$$w = 8\pi \frac{V^2}{\Delta_h^2} J^2 \left(\frac{E}{E_h}, \frac{\Delta}{\Delta_h} \right), \quad (11)$$

где

$$J(X, C) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp i \left(\frac{t^5}{5} + 2X \frac{t^3}{3} + (X^2 - C)t \right) dt. \quad (12)$$

При малых энергиях столкновения ($X < 1$) асимптотическое исследование интеграла (12) при $|C| \gg 1$ показывает, что вероятность перехода убывает при $C > 0$ степенным образом ($w \sim C^{-3/4}$), а при $C < 0$ экспоненциально ($w \sim \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{5} C^{5/4}\right)$), причем характерным масштабом изменения является $C \sim 1$. Таким образом, спектральная ширина сателлита, сформированная медленными столкновениями, определяется величиной Δ_h . При больших энергиях столкновения ($X \gg 1$, \sqrt{C}) асимптотическое исследование (12) дает

$$w = 8\pi \frac{V^2}{\Delta_s^2} \Phi^2\left(-\frac{\Delta}{\Delta_s}\right) 2 \cos^2\left[X^{1/2}\left(\frac{8}{15} X^2 - C\right)\right]. \quad (13)$$

Единственное отличие этого результата от приближения постоянной скорости пролета состоит в наличии дополнительного быстро осциллирующего интерференционного множителя. Здесь

$$\Delta_s = \frac{K^{1/3} v^{2/3}}{2^{1/3} \hbar^{2/3}} = \Delta_h (4X)^{1/3}, \quad v = \sqrt{2E/m},$$

а Φ — функция Эйри. Отсюда ясно, что спектральная ширина сателлита, сформированного быстрыми столкновениями, равна Δ_s и может во много раз превышать Δ_h . Интересно отметить, что, согласно (11), (13), этими же параметрами определяется мощность возбуждения, при которой нарушается теория возмущений по взаимодействию ($w \geq 1$). При $V > \Delta_h$ для нахождения вероятности перехода можно использовать адиабатическую теорию возмущений, в которой вероятность перехода экспоненциально мала и имеет вид

$$w = 4 \sin^2 S' e^{-2S''}, \quad (14)$$

где

$$S' + iS'' = \int_0^{t_c} \sqrt{(t^2 - X)^2 - C^2 + 4W^2} dt, \quad (15)$$

t_c — ближайший к действительной оси нуль подынтегрального выражения.

При $X < \sqrt{2W}$, $C < 2W$ имеем $t_c = (2W)^{1/4} e^{i\frac{\pi}{8}}$

$$S'' \simeq (2W)^{3/4} \left(1.2 - 0.6 \frac{C}{2W} - 0.4 \frac{X}{\sqrt{2W}}\right). \quad (16)$$

Основное отличие этого результата от полученных ранее [1, 2] выразилось в изменении степенной формы зависимости вероятности перехода от параметра связи термов. Это отличие связано с тем, что одновременно рассматриваются квадратичное разбегание термов и движение в однородном силовом поле. При учете любого из этих факторов по отдельности получаем $S'' \sim V^{3/2}$ [2], а в линейной полуклассической модели, как известно, $S'' \sim V^2$ [1].

4. Обсудим область применимости полученных результатов. Определяя, согласно (12) и (15), существенные для перехода значения t и используя их для оценки неучтенных в (10) членов, находим, что (10) справедливо при

$$|X| \ll \frac{1}{\alpha^{1/3}}; \quad |C| \ll \frac{1}{\alpha^{2/3}}; \quad W \ll \frac{1}{\alpha^{2/3}}. \quad (17)$$

Так как при $\alpha \ll 1$ эта область перекрывается с областью

$$|X| \gg 1; \quad |C| \gg 1; \quad W \gg 1,$$

в которой вероятность перехода становится малой, то уравнения (10), по-видимому, достаточны как для выяснения роли медленных движений в формировании сателлита, так и для построения его нелинейной теории.

5. Рассмотрим теперь те качественные выводы, которые можно сделать из полученных результатов, не прибегая к их усреднению по ансамблю столкновений. Последнее представляет собой самостоятельную и довольно трудоемкую задачу. Действительно, для этого требуется не только уточнение информации о термах, но и знание вероятности перехода при промежуточной величине взаимодействия ($W \sim 1$), которая может быть рассчитана только путем численного интегрирования уравнений (10).

Роль медленных столкновений определяется отношением средней тепловой энергии столкновения E_T к характерному значению E_h . При $E_T \gg E_h$ для большей части ансамбля столкновений $X \gg 1$ и можно пользоваться асимптотикой (13), т. е. приближением постоянной скорости, справедливым для быстрых столкновений. Однако даже в этом случае роль медленных движений в формировании сателлита больше, чем в случае возбуждения в окрестности изолированной точки пересечения термов. Согласно (13), вероятность перехода уменьшается с ростом энергии столкновения быстрее ($w \sim 1/v^{1/3}$), чем в линейной модели ($w \sim 1/v$). Если же $E_T \sim E_h$, то медленные столкновения дают существенный вклад в спектральный контур сателлита, который в этом случае будет отличаться от универсальной функции, предложенной в [4], и зависеть от E_T/E_h .

Что касается качественной интерпретации обнаруженного в [6] узкого провала в центре сателлита при больших уровнях возбуждения, то ее также можно дать на основании (11) и (13). Действительно, согласно (11), насыщение узкого контура (ширина Δ_h), образованного медленными пролетами, будет происходить уже при мощности возбуждения $V^2 \sim \Delta_h^2$. В то же время широкий контур $\sim \Delta_s$, образованный пролетами с характерной тепловой скоростью, будет оставаться ненасыщенным вплоть до значительных мощностей $V^2 \sim \Delta_s^2$. Поскольку наблюдаемый контур образован наложением контуров, соответствующих всевозможным скоростям столкновения, то при промежуточных мощностях возбуждения $\Delta_h^2 < V^2 < \Delta_s^2$ на фоне широкого ненасыщенного контура должен образоваться узкий провал, отвечающий исчезновению вклада медленных столкновений. Его глубина определяется, по-видимому, отношением E_T/E_h , достигая максимума при $E_T/E_h \sim 1$.

В заключение отметим, что снижение мощности возбуждения, при которой начинают проявляться нелинейные эффекты, делает системы с параллельными термами привлекательными объектами для экспериментального исследования.

Автор глубоко благодарен А. М. Бонч-Бруевичу за поддержку и С. Г. Пржибельскому за ценные советы и обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1974.
- [2] В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова. ЖЭТФ, 47, 750, 1964.
- [3] Г. В. Дубровский, В. Д. Обьедков. ЖЭТФ, 49, 1850, 1965.
- [4] K. M. Sando, J. C. Wormhoudt. Phys. Rev., A7, 1889, 1973.
- [5] С. И. Яковленко. Квант. электрон., 5, 259, 1978.
- [6] Т. А. Вартамян, Ю. Н. Максимов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов. Письма ЖЭТФ, 29, 281, 1979.
- [7] И. И. Остроухова, Г. В. Шляпников. ЖЭТФ, 77, 483, 1979.

Поступило в Редакцию 19 октября 1979 г.