УДК 539.194.01

СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ ТЕРМЕ $a^3\Sigma_u^+$

Е. И. Дашевская

Рассмотрен механизм спиновой релаксации при столкновении двух атомов щелочных металлов при их движении по отталкивательному молекулярному терму $a^3\Sigma_u^+$ с учетом спин-спинового взаимодействия первого порядка и спин-орбитального взаимодействия второго порядка. Основной вклад в деполяризацию дает спин-спиновое взаимодействие, и соответствующие сечения на несколько порядков превышают сечения деполяризации атомных щелочных металлов при столкновениях с атомами инертных газов.

Спиновая релаксация атомов при столкновениях обязана магнитным возмущениям, действующим на спин атома. Конкретный вид этого возмущения зависит от типа терма квазимолекулы, образованной при сближении двух атомов. К настоящему времени наиболее подробно исследована релаксация атомов щелочных металлов M при столкновениях с атомами инертных газов X [1]. Для основного состояния M (^{2}S) система MX движется по молекулярному терму $X^2\Sigma$, и возмущение, ответственное за релаксацию, соответствует взаимодействию спина с магнитным полем, наведенным вращением молекулы [2, 3]. Это взаимодействие очень слабо, так что сечения дезориентации весьма малы — для пары Rb—He, например, они составляют 10^{-23}—10^{-24} см^2.

Это спин-вращательное взаимодействие в квазимолекуле MX аналогично взаимодействию, ответственному за тонкую структуру термов молекул в случае связи *b* по Гунду для терма $^2\Sigma$ [4].

Для триплетных Σ-термов, кроме спин-вращательного взаимодействия, имеется спин-спиновое взаимодействие первого порядка и спин-орбитальное взаимодействие второго порядка. Для квазимолекулярных систем, например, для димера M_2 на отталкивательном триплетном терме $^3\Sigma$, это взаимодействие приводит к спиновой релаксации. Интересным проявлением релаксации такого рода может служить уширение линии магнитного резонанса на зеемановских переходах в слабых магнитных полях.

Обычно считается, что спиновая релаксация при столкновениях M+M обязана спиновому обмену. Сам по себе спиновый обмен в процессе одного столкновения не меняет суммарный спин пары M+M. Однако сверхтонкое взаимодействие за время между последовательными столкновениями при условии $\Omega \gg Z$ (Ω — частота СТС, Z — частота спин-обменных столкновений) усредняет недиагональную по квантовым числам F, F' часть матрицы плотности, что на временах $t \geqslant 1/Z$ приводит к релаксации среднего значения спина системы. Эта релаксация спина обусловливает, конечно, уширение линий магнитного резонанса на частоте зеемановского перехода ω для заданного квантового числа F. Это верно, однако, только при $\omega \gg Z$. Если же $\omega \ll Z$, то происходит явление, аналогичное обменному сужению. На частоте $\omega_м < \omega$ возникает новый сигнал, причем ширина линии оказывается пропорциональной не Z, а ω^2/Z [6, 7].

В этих условиях на фоне сужения могут проявиться неучтенные ранее механизмы уширения, в частности, релаксация спина М при столкновениях с буферным газом X или релаксация спина системы M_2 во время ее движения по отталкивательному терму $a^3\Sigma_g^+$.

В этой работе обсуждается механизм такой релаксации и оценены сечения дезориентации спина при столкновении атомов щелочных металлов в основном состоянии.

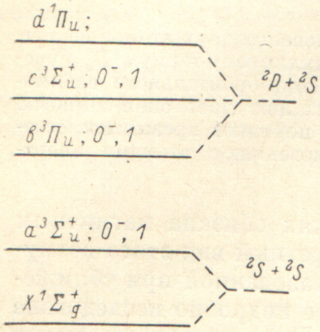
Деполяризующее взаимодействие V

Спин-гамильтониан, описывающий деполяризацию при движении атомов по $^3\Sigma$-терму, имеет следующий общий вид:

$$V = \alpha(R)\,\mathbf{SK}/2\mu R^2 + [\Gamma(R) + \gamma(R)]\,(\mathbf{Sn})^2, \tag{1}$$

где $\mathbf{S}$ — вектор спина ($S=1$), $\mathbf{K}$ — вектор углового момента квазимолекулы, R — расстояние между ядрами, μ — приведенная масса атомов, $\mathbf{n}$ — единичный вактор молекулярной оси.

Первый член отвечает спин-вращательному взаимодействию. Он аналогичен единственному члену взаимодействия, ответственного за деполяризацию спина атома щелочного металла при столкновениях с атомами инертных газов. Для столкновений М+М вклад этого взаимодействия в сечение деполяризации был оценен ранее [8]. Он оказался очень малым, и им в дальнейшем пренебрегается.



Относительное расположение низших нечетных (и основного четного) молекулярных термов димера M_2 при $R_0=10$ ат. ед.

Второй член учитывает в первом порядке дипольное взаимодействие спинов и спин-орбитальное взаимодействие во втором порядке. Соответственно этому коэффициенты $\Gamma(R)$ и $\gamma(R)$ могут быть рассчитаны как разности энергий компонент тонкой структуры терма $^3\Sigma$ невращающейся молекулы для проекций спина на ось $S_n=1$ и $S_n=0$. Таким путем для спин-спинового взаимодействия найдем

$$\Gamma(R) = \frac{3}{2}\frac{e^2\hbar^2}{(mc)^2}R^{-3} = aR^{-3}. \tag{2}$$

Верхняя оценка для $\gamma(R)$ дается теорией возмущений второго порядка $\gamma(R) < \gamma_{\max} \approx \Delta\varepsilon^2/\Delta U$, где $\Delta\varepsilon$ — энергия спин-орбитального взаимодействия в возбужденном состоянии ^2P атома М, ΔU — энергия возбуждения этого состояния. Например, для пары Rb—Rb тонкое расщепление терма ^2P составляет 10^{-3} ат. ед., $\Delta U \sim 0.1$ ат. ед., что дает $\gamma_{\max} \sim 10^{-5}$ ат. ед. Эта величина заметно превышает $\Gamma(R)$ при $R_0 \sim 10$ ат. ед. (расстояние наибольшего сближения, см. ниже), $\Gamma(R_0) \sim 10^{-7}$ ат. ед. Таким образом, без дальнейшей оценки вкладом спин-орбитального взаимодействия пренебречь нельзя.

При расчете $\gamma(R)$ во втором порядке теории возмущений важно заметить, что матричные элементы спин-орбитального взаимодействия $V_м$ быстро убывают с увеличением номера возбужденного состояния. Поэтому можно ограничиться лишь вкладом молекулярных термов, коррелирующих при $R \to \infty$ с атомными состояниями ^2P и ^2S. Для расчета энергий компонент O^- (проекция $S_n=0$) и 1 (проекция $S_n=1$) тонкой структуры терма $a^3\Sigma_u$ необходима информация о термах той же симметрии возбужденных состояний. Относительное расположение этих термов в классификации типа a и c по Гунду показано на рисунке [9]. Поскольку матричные элементы $V_м$ легко вычисляются в базисе атомных функций, молекулярные функции $|\ldots\rangle$ удобно представить в виде суммы гайтлер-лондоновских функций $|\ldots\rangle_0$. Например, координатная функция $|a^3\Sigma_u^+\rangle$ представляется в виде

$$|a^3\Sigma_u^+\rangle = A\,|a^3\Sigma_u^+\rangle_0 + C\,|c^3\Sigma_u^+\rangle + \ldots, \tag{3}$$

где коэффициенты A и C зависят от R.

Для вычисления $\gamma(R)$ необходимо знать матричные элементы $V_м$ между состояниями $|b\rangle_0$, $|c\rangle_0$, $|d\rangle_0$ в схеме связи a по Гунду. Они приведены в [10].

$$\left.\begin{aligned} \langle c1\,|\,V_м\,|\,b1\rangle_0 &\equiv \langle c^3\Sigma_u^+,\ 1\,|\,V_м\,|\,b^3\Pi_u,\ 1\rangle = \frac{\Delta\varepsilon}{3}, \\ \langle c1\,|\,V_м\,|\,d1\rangle_0 &\equiv \langle c^3\Sigma_u^+,\ 1\,|\,V_м\,|\,d^1\Pi_u,\ 1\rangle = \frac{\Delta\varepsilon}{3}, \\ \langle c0^-\,|\,V_м\,|\,b0^-\rangle_0 &\equiv \langle c^3\Sigma_u^+,\ 0^-\,|\,V_м\,|\,b^3\Pi_u,\ 0^-\rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}\Delta\varepsilon. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Из (3) и (4) находим энергию тонких состояний терма

$$\left.\begin{aligned} U_a(R,\ \Omega=1) &= U_a(R) - C^2(R)\left[\frac{\langle c1\,|\,V_м\,|\,b1\rangle^2}{\Delta U_{ba}} + \frac{\langle c1\,|\,V_м\,|\,d1\rangle^2}{\Delta U_{da}}\right], \\ U_a(R,\ \Omega=0) &= U_a(R) - C^2(R)\,\frac{\langle c0^-\,|\,V_м\,|\,b0^-\rangle^2}{\Delta U_{ba}}, \end{aligned}\right\}. \tag{5}$$

откуда

$$\gamma(R) = U_a(R,\ 1) - U_a(R,\ 0) = \frac{C^2(R)}{9}\left(\frac{1}{\Delta U_{ba}} - \frac{1}{\Delta U_{da}}\right)\Delta\varepsilon^2 = \frac{C^2(R)}{9}\,\frac{\Delta\varepsilon^2}{\Delta U}. \tag{6}$$

Для тех же величин $\Delta\varepsilon$, $\overline{\Delta u}$, R_0, что и выше, $\gamma(R)$ и $\Gamma(R)$ сравниваются при $C^2(R_0) \sim 10^{-1}$. Оценка $C(R)$ в рамках теории возмущений при учете ведущего члена мультипольного взаимодействия дает заметно меньшие величины. Поэтому при расчете сечения деполяризации спин-орбитальным взаимодействием второго порядка ниже пренебрегается.

Матрица рассеяния и сечение деполяризации.

В рассматриваемых условиях V мало, и матрица рассеяния может быть вычислена по теории возмущений. Удобным представлением для этой цели является экспоненциальное полуклассическое приближение

$$S_{\nu'\nu}(b) = \langle\nu'\,|\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{\mathscr{L}(b)} V\,dt\right)|\,\nu\rangle. \tag{7}$$

Здесь $S_{\nu'\nu}(b)$ — полуклассическая матрица рассеяния в стандартной системе координат (ось z направлена по сохраняющемуся вектору $\mathbf{K}$, ось x — по вектору начальной скорости), ν' и ν — проекции спина на ось z, b — прицельный параметр и L — траектория упругого рассеяния на терме $a^3\Sigma_u^+$; интеграл по времени берется вдоль этой траектории.

Для изотропных столкновений вероятность P и сечение σ деполяризации определяются формулой из [11]

$$\left.\begin{aligned} P(b) &= 1 - \sum_{\rho}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \nu' & -\nu' & -\rho\rho \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \nu & -\nu & -\rho\rho \end{pmatrix} S_{\nu'\nu}(b)\,S^*_{\nu'+\rho,\,\nu+\rho}(b), \\ \sigma &= 2\pi\int\limits_0^\infty bP(b)\,db. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Вычисление (7) с учетом только взаимодействия $\Gamma\,(\mathrm{Sn})^2$ дает

$$S = \begin{vmatrix} \exp(i\theta)\cos\tilde{\Phi} & 0 & i\exp(i\theta)\sin\tilde{\Phi} \\ 0 & \exp(-i\Phi) & 0 \\ i\exp(-i\theta)\sin\tilde{\Phi} & 0 & \exp(-i\theta)\cos\tilde{\Phi} \end{vmatrix}, \tag{9}$$

где θ — угол отклонения траектории, а $\tilde{\Phi}$ и Φ определены интегралами

$$\tilde{\Phi} = \int_{\mathscr{L}} \frac{1}{\hbar} \Gamma(R) \cos \Delta\varphi dt, \quad \Phi = \int_{\mathscr{L}} \frac{1}{\hbar} \Gamma(R) dt, \tag{10}$$

причем $\Delta\varphi$ отсчитывается от направления $\mathbf{n}$ в точке поворота. Таким образом, с точностью до членов Φ^2 из (8) получаем

$$P = \tilde{\Phi}^2 + \frac{1}{3} \Phi^2. \tag{11}$$

Для вычисления $P(b)$ и σ использовалась модель жестких шаров с радиусом R_0, отвечающим расстоянию наибольшего сближения. Эти расстояния определялись из условия равенства потенциала отталкивания тепловой энергии kT; сами же потенциалы вычислялись асимптотическим методом [12]. По-видимому, такое приближение удовлетворительно для рассматриваемой задачи, в которой взаимодействие V меняется очень медленно по сравнению с потенциалом U_a, определяющим траекторию.

В рамках этой модели сечение деполяризации зависит только от радиуса R_0 и имеет вид

$$\sigma = \frac{4\pi a^2}{\hbar^2 v^2 R_0^2} B, \quad B = 1, 4. \tag{12}$$

Здесь численная константа B возникает при интегрировании вероятности по прицельным параметрам в области свободного пролета (при $b \geqslant R_0$) и в области зеркального отражения траектории от жесткого остова (при $0 \langle b \rangle R_0$). Вследствие дальнодействующего характера диполь-дипольного взаимодействия первая область дает приблизительно вдвое больший вклад в сечение.

Усредненное по тепловому распределению сечение равно

$$\bar{\sigma} = \frac{2\pi a^2 \mu}{\hbar^2 kT R_0^2} B. \tag{13}$$

Для пар Na—Na, K—K, Rb—Rb и Cs—Cs радиус R_0 возрастает в интервале от 9 до 12.2 a_0, а приведенная масса — от $2.3 \cdot 10^4$ до $12.2 \times \times 10^4$ ат. ед. Соответственно этому средние сечения деполяризации при $kT = 10^{-3}$ ат. ед ($T = 316$ K) возрастают от 0.4 до $1.3 \cdot 10^{-18}$ см^2. Заметим, что сечение деполяризации за счет спин-орбитального взаимодействия второго порядка, максимальное для столкновений Cs—Cs, составляет величину порядка 10^{-19} см^2. Это значение получено на основании формул типа (10) и (11), где вместо Γ подставлено γ из (8) при расчете C в рамках теории возмущений второго порядка.

Сечения деполяризации спина димеров щелочных металлов при их движении по отталкивательному терму $a^3 \Sigma_u^+$ составляют при комнатной температуре величины порядка 10^{-18} см^2. Это на несколько порядков превышает сечения деполяризации атомов щелочных металлов при столкновений с атомами инертных газов. Отсюда следует, что в типичных условиях обменного сужения линии магнитного резонанса при концентрациях $[M] \sim 10^{13}$—10^{14} см$^{-3}$ и $[X] \sim 10^{19}$ см$^{-3}$ и [7] деполяризация спина при столкновениях M+M может давать вклад в ширину линии наряду с процессами деполяризации при столкновениях M+X.

Совсем недавно [13] экспериментально наблюдалось разрушение спина поляризованных паров Cs в результате деполяризации при столкновениях. Измеренные скорости деполяризации приблизительно отвечают приведенным выше оценкам сечений. Более строгое сопоставление теории с экспериментом должно основываться на анализе кинетических уравнений, учитывающих влияние сверхтонкой структуры на эволюцию среднего спина за время между столкновениями.

Литература

[1] W. E. Baylis. In: Progress in Atomic Spectroscopy, part B, p. 318, ed. W. Hanle and H. Kleinpoppen, Plenum, 1979.
[2] R. Herman. Phys. Rev., *137*, A1064, 1965.
[3] Е. И. Дашевская, Е. А. Кобзева. Опт. и спектр., *30*, 807, 1971.
[4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Физматгиз, М., 1963.
[5] F. Grossetête. J. Phys. (Paris), *29*, 496, 1968.
[6] W. Happer, A. C. Tam. Phys. Rev., *A16*, 1877, 1977.
[7] W. Happer, H. Y. Tang. U. S. Patent 4.005. 355. Jan. 25, 1977.
[8] Е. И. Дашевская, Е. А. Кобзева. В сб.: Сенсибилизированная флуоресценция смесей паров металлов, 68. Изд. Латв. Гос. Унив., Рига, 1979.
[9] D. K. Watson, C. J. Gerjan, S. Guberman, A. Dalgarno. Chem. Phys. Lett., *50*, 181, 1977.
[10] E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin, A. I. Voronin, A. A. Zembekov. Canad. J. Phys., *48*, 992, 1970.
[11] М. И. Дьяконов, В. И. Перель. ЖЭТФ, *48*, 354, 1965.
[12] Б. М. Смирнов. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. Атомиздат, М., 1973.
[13] N. D. Bhaskar, J. Pietras, J. Camparo, W. Happer. Phys. Rev. Lett., *44*, 930, 1980.

Поступило в Редакцию 18 марта 1980 г.