

УДК 539.186+538.122.546.49

ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ СОСТОЯНИЯ РТУТИ 6^3P_1 АТОМАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

М. Я. Овчинникова и В. В. Островский

В связи с новыми экспериментами [6] исследуется влияние магнитного поля на столкновительную деполаризацию состояния Hg (6^3P_1) атомами инертных газов. С использованием метода шивки получены приближенные аналитические выражения для вероятностей в поле, усредненных по ориентациям столкновений. Проведено вычисление сечений в модели поляризованного взаимодействия $\sim 1/R^6$ и прямолинейных траекторий, выполнено сравнение с результатами численного расчета по методу сильной связи [8]. Полученные аналитические выражения для вероятности переходов могут быть использованы для выяснения влияния обменного взаимодействия и искривления траекторий на магнитные эффекты в столкновительной деполаризации.

Введение

В существующих методах измерения сечений столкновительной деполаризации атомных состояний [1] условия обычно таковы, что внешнее магнитное поле успевает влиять на характеристики возбужденного состояния лишь за времени между столкновениями, но не оказывает влияния на процесс упругого или неупругого столкновения. Для описания такой ситуации была построена теория изотропной столкновительной релаксации атомов в терминах неприводимых сечений [2, 3] и проведены расчеты сечений деполаризации для многих систем с использованием различных моделей потенциалов и разных методов решения столкновительной задачи [4].

Однако недавно появились первые эксперименты [5, 6] по исследованию деполаризации в очень сильных (до 200 кГс) магнитных полях, когда зеемановская частота становится сравнимой с обратным временем столкновения $\omega_z T_c \sim 1$. Для атомов ртути Hg* (6^3P_1) в состоянии с моментом $J=1$ были измерены зависимости от поля сечений столкновительной деполаризации в инертных газах (X=He, Ne, Ar, Kr, Xe), то есть сечений переходов $\sigma_{m \rightarrow m'}$

$$\text{Hg}^*(J=1, m) + X(^1S_0) \rightarrow \text{Hg}^*(J=1, m') + X(^1S_0), \quad (1)$$

где $m=(\mathbf{JH})/H$ — проекция углового момента атома на направление магнитного поля, и обнаружена анизотропия релаксации ($\sigma_{0 \rightarrow 1} = \sigma_{0 \rightarrow -1}$). Для извлечения данных о межмолекулярных потенциалах систем из дополнительной информации, полученной в этих экспериментах, необходим теоретический анализ столкновений в сильном поле.

Вычисление сечений $\sigma_{m \rightarrow m'}$ в полуклассическом приближении [7] разбивается обычно на четыре этапа: 1) вычисление вероятностей $P_{m \rightarrow m'}$ ($v\rho\Omega$) переходов при заданных относительной скорости $v=|\mathbf{v}|$, прицельном параметре ρ и ориентации столкновения Ω , задаваемой векторами \mathbf{v} и ρ или моментом количества движения $\mathbf{L}=m[\mathbf{v}\rho]$; 2) усреднение вероятности по ориентациям столкновений; 3) вычисление сечений $\sigma_{mm'}$ (v) путем интегрирования усредненной вероятности по прицельным параметрам

$$\sigma_{mm'} = 2\pi \int_0^\infty \rho d\rho \bar{P}_{mm'}(\rho v) \quad (2)$$

и 4) усреднение по скоростям.

В отсутствие магнитного поля задача изотропна и усреднение по ориентациям выполняется в общем виде [2, 3]. В результате сечения всех процессов

типа (1) выражаются через $2J$ неприводимых сечений σ^x , $x=1, \dots, 2J$ [2], для нахождения которых достаточно решить столкновительную задачу при единственной ориентации столкновения. При больших магнитных полях, нарушающих изотропность задачи, подобное усреднение невыполнимо в общем виде. В работе [8] для задачи (1) проводилось трудоемкое численное усреднение по ориентациям столкновения с многократным численным решением уравнений сильной связи. Кроме того, в [9] получены аналитические выражения для $\bar{P}(\rho\nu)$ с использованием теории возмущения по межатомному взаимодействию, справедливой лишь в области больших прицельных параметров, которая вносит малый вклад в сечения процесса (1) в отличие от процесса резонансной деполаризации в системе $\text{Hg}^* - \text{Hg}$ [8]. Оба метода удалось применить лишь для упрощенной модели столкновения с движением атомов по прямолинейной траектории и потенциалом Ван-дер-Ваальса.

Для рассмотрения более реалистических моделей потенциала и траектории, в частности, для выяснения роли обменного взаимодействия при расчете влияния магнитного поля на сечения, представляет интерес применение приближенных аналитических методов решения столкновительной задачи, например, метода шивки [10]. В настоящей работе исследованы возможности применения метода шивки к описанию влияния магнитного поля на сечения деполаризации на примере системы (1).

Решение столкновительной задачи методом шивки

В полуклассическом приближении столкновение атома с моментом $J=1$ с атомом инертного газа в магнитном поле H описывается уравнением

$$i \frac{d\Psi}{dt} (\hat{H}_0 + \hat{V}(R) + \hat{V}_{\text{магн}}) \Psi, \quad (3)$$

где $R(t)$ — траектория, которая считается заданной и зависит от начальной скорости и прицельного параметра (траектория симметрична во времени и имеет ось пространственной симметрии ρ_0 , направленную в случае прямолинейной траектории по вектору прицельного параметра ρ); H_0 — гамильтониан не взаимодействующих атомов, $\hat{V}_{\text{магн}} = \omega (\mathbf{JH})/H$ — взаимодействие с магнитным полем и $V(R)$ — соответствующая зеемановская частота; $\hat{V}(R)$ — оператор взаимодействия двух атомов. Учитываются только переходы между магнитными подуровнями, т. е.

$$\Psi = e^{-iH_0 t} \sum_{m=-1}^1 c_m(t) \Psi_m^1; \quad c_m(t) = S_{mm'}(t, t_0) c_{m'}(t_0), \quad (4)$$

где Ψ_m^1 — собственные функции z -компоненты оператора момента количества движения J_z в некоторой системе координат. Тогда для матрицы эволюции $S_{mm'}$ получаем уравнение

$$i\hbar \frac{dS_{mk}(tt_0)}{dt} = \left\{ \hat{V}(R) + \hat{V}_{\text{магн}} - i\hbar \frac{d}{dt} \right\}_{m'n} S_{nk}(t, t_0). \quad (5)$$

В дальнейшем (5) и соответствующие матрицы рассеяния $S^{(\zeta)}$ будут рассматриваться в следующих базисах: молекулярном ($\zeta=M$) с квантованием \hat{J} на ось, направленную по молекулярной оси R ; в атомном базисе ($\zeta=A$), квантованном в системе с осями z, x , направленными по оси симметрии траектории ρ_0 и вектору скорости v соответственно; в магнитном базисе ($\zeta=H$) с квантованием момента J по вектору магнитного поля H . Матрицами перехода от одного базиса к другому являются матрицы Вигнера $D_{\rho, \gamma}^1(\alpha\beta\gamma)$ от углов Эйлера, осуществляющих переход от одной системы координат к другой.

В уравнении (5) матрица межатомного взаимодействия диагональна в молекулярном базисе

$$V_{mm'}(R) = \delta_{mm'} [U_0(R) + \Delta U(R) \delta_{|m|, 1}], \quad (6)$$

где $\Delta U = U_1(R) - U_0(R)$ — разность термов с проекциями $|m|=1$ и $m=0$ на молекулярную ось, а оператор неадиабатичности отличен от нуля только в зависящем от времени молекулярном базисе, где он равен

$$(i\partial/\partial t)_{mm'} = \hbar\dot{\varphi} J_{mm'}, \quad \dot{\varphi} = \rho v/R^2. \quad (7)$$

Ввиду того что операторы (6), (7) и $V_{\text{магн}}$ не коммутируют между собой, вся траектория согласно методу шивки разбивается на две области — внешнюю, где $R > R_c$, и внутреннюю, где $R < R_c$; радиус шивки определен следующим образом

$$\Delta U(R_c) = \max\{\hbar\dot{\varphi}(R_c), \hbar\omega\}. \quad (8)$$

Во внешней области положим $\Delta U(R) = 0$ в операторе (6) и уравнения (5) будем решать в H -базисе. Во внутренней области уравнения (5) рассматриваются в молекулярном базисе, где главное взаимодействие (6) диагонально, а недиагональные члены оператора $i\partial/\partial t$ и $\hat{V}_{\text{магн}}$ отбрасываются. Тогда часть матрицы эволюции, отвечающая внутренней области, имеет вид

$$S_{\mu\nu}^{(M)}(t_c, -t_c) = \delta_{\mu\nu} e^{-i\varphi} [\delta_{\mu,0} + \delta_{|\mu|,1} e^{i(\Delta + \mu x)}], \quad (9)$$

где

$$\varphi_0 = \frac{1}{\hbar} \int_{-t_0}^{t_0} U_0(R) dt, \quad \Delta = \frac{1}{\hbar} \int_{-t_0}^{t_0} \Delta U(R) dt, \quad (10)$$

$$x = \omega \int_{-t_0}^{t_0} (\rho_0 R(t))/(\rho_0 R) dt. \quad (11)$$

Здесь β — угол между ρ_0 и H . Переходя от (9) к A -базису, имеем

$$S_{\mu\nu}^{(A)}(t_c, -t_c) = [D_{\mu\rho}^1(\Omega_+)]^\dagger S_{\rho\sigma}^{(M)}(t_c, -t_c) D_{\sigma\nu}^1(\Omega_-), \quad (12)$$

где $\Omega = (0, \pm\varphi_c, 0)$ — углы Эйлера, переводящие M в A при $t = \pm t_c$, и φ_c — угол между векторами ρ_0 и $R(\pm t_c)$. Наконец, в интересующем нас H -базисе имеем

$$\hat{S}^H(t_c, -t_c) = \hat{D}^{1+}(\Omega) \hat{S}^A(t_c, -t_c) \hat{D}^1(\Omega), \quad (13)$$

где $\Omega = (\alpha\beta\gamma)$ переводит A -систему в H -систему. Удобство нашего выбора A -системы, связанной со столкновением, заключается в том, что вся зависимость S^A от ориентации столкновения относительно поля H сводится через множители вида $e^{\pm i\alpha \cos \beta}$ к зависимости только от одного угла β из трех углов Эйлера α, β, γ . При $|t| > t_c$ в уравнениях (5) оставлено только диагональное зеемановское взаимодействие $\hat{V}_{\text{магн}}$, которое меняет только фазы амплитуд переходов, но не вероятности. В результате вероятности перехода между зеемановскими подуровнями при столкновении равны

$$P_{mm'} = |S_{mm'}^H(t_c, -t_c)|^2. \quad (14)$$

В таком виде метод шивки основан на малости интегралов по каждой из областей $|t| > t_c$ и $|t| < t_c$ от отброшенных взаимодействий в представлении взаимодействия по главным взаимодействиям [11], что эквивалентно малости параметра Мессии в областях $R \sim R_c$ перехода от атомного базиса к молекулярному

$$\omega t = \omega \hbar \omega [v \cdot dU(R_c)/dR]^{-1} \ll 1; \quad \delta\varphi = \dot{\varphi} \hbar \dot{\varphi} [v dU(R_c)/dR]^{-1} \ll 1. \quad (15)$$

Первое условие дает ограничение на величину магнитного поля, которое для поляризационного взаимодействия в силу определения (8) радиуса шивки имеет вид

$$\omega p^{1/6} / (6(\hbar\omega)^{1/6} v) = \frac{1}{6} \tau^{2/3} \ll 1, \quad (16)$$

где τ — определенный ниже безразмерный параметр (23) силы магнитного поля. В [12] проведен подробный анализ критериев применимости метода для всех при-

дельных параметров в модели поляризационного взаимодействия и прямолинейных траекторий. Наименее точное описание ожидается для $\rho \sim R_c$.

Таким образом, при магнитном поле, ограниченном условием (15а), основное влияние его на сечения заключается в дополнительной фазе, которое оно вносит во внутренней области.

Усреднение по ориентациям столкновения

Усреднение проводится по формуле

$$\bar{P}_{mm'} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi d\alpha d\gamma \sin \beta d\beta P_{mm'}(\Omega) \quad (17)$$

и разбивается на следующие этапы. Сначала матрица $S^A(t_c, -t_c)$ в (13) разлагается по неприводимым тензорам до второго ранга

$$S_{mm'}^A = \sum_{\chi=0}^2 \sum_{q=-\chi}^{\chi} c_q^\chi (T_q^\chi)_{mm'}. \quad (18)$$

Для неприводимого тензора справедливо соотношение [13]

$$D_{\mu m}^{1+}(\Omega) (T_q^\chi)_{mm'} D_{m' \nu}^{1-}(\Omega) = D_{q\mu}^\chi(\Omega) (T_q^\chi)_{\nu\nu}. \quad (19)$$

Подстановка (13), (14), (18), (19) в (17) приводит к интегралам вида

$$\int e^{-imx \cos \beta} D_{q_1 \mu}^{x_1}(\alpha\beta\gamma) D_{q_2 \nu}^{x_2}(\alpha\beta\gamma) d\Omega, \quad (20)$$

которые вычисляются после разложения экспоненты в (20) в ряд по $D_{00}^l(\alpha\beta\gamma)$. Учет известных правил отбора и значений для интегралов, вносящих вклад в $P_{mm'}$, позволяет свести вычисление (20) к вычислению 2—5 интегралов от трех D -функций [13].

В результате получены следующие формулы для вероятностей перехода в магнитном поле, усредненных по ориентациям столкновения

$$\bar{P}_{0 \rightarrow \mp 1} = \bar{P}_{\pm 1 \rightarrow 0} = (A_0 + A_2 + A_4) \pm (B_1 + B_3), \quad (21)$$

$$\bar{P}_{1 \rightarrow -1} = \bar{P}_{-1 \rightarrow 1} = (G_0 + G_2 + G_4),$$

$$A_0 = \frac{1}{15} \{4 + 6c^2 - 6s^2 + 2j_0(x) \cos \Delta (5s^2 - 1 - 4s^4) - 2c^4 j_0(2x)\}, \quad A_2 = -\frac{1}{21} \{j_2(x) \cos \Delta \times$$

$$\times (7s^2 - 2 - 8s^4) + 2j_2(2x) (3c^2 - c^4)\}, \quad A_4 = -2G_4 = \frac{2}{45} \{2j_4(x) \left(2 - \frac{3}{4}s^4\right) + j_4(2x) \times$$

$$\times \left(1 + 3s^2 + \frac{3}{8}s^4\right)\}, \quad B_1 = \frac{2}{5} j_1(x) \sin \Delta c (c^2 - s^2), \quad B_3 = \frac{2}{5} j_3(x) c \left(1 - \frac{s^2}{2}\right) \sin \Delta,$$

$$G_0 = \{3 + 3s^4 + 2s^2 + j_0(x) 4(s^4 - 1) \cos \Delta + j_0(2x) c^4\} \cdot \frac{1}{15},$$

$$G_2 = \frac{1}{21} \{-4j_2(x) \cos \Delta (2 + s^4) + j_2(2x) (3 - c^2)\},$$

где $j_l(x) = \sqrt{\pi/2x} J_{l+1/2}(x)$, $c = \cos \varphi = \frac{R\rho_0}{R\rho}$, $s = \sin \varphi$ и Δ , x — фазы, определенные соотношениями (10), (11). Вероятности (21) удовлетворяют соотношению, следующему из унитарности

$$\sum_{m'} P_{mm'} = 1.$$

В отсутствие поля, когда $x=0$, они дают результаты, полученные Дашевской, Моховой [14] методом шивки.

При малых магнитных полях $x \ll 1$, $\gamma_n(x) \sim x^n$ и главные линейные по полю члены в (21) пропорциональны $\sin \Delta$, где фаза Δ от разности адиабатических членов меняется от нуля до очень большой величины при уменьшении ρ от R_c до нуля. Следовательно, при небольших магнитных полях, ограниченных усло-

ваем (16), главный вклад в изменение сечения под действием магнитного поля возникает от края сечения ($\rho \sim R_c$, $\Delta \ll \pi$), где метод шивки работает, к сожалению, с наименьшей точностью. Внутренняя область, где $\rho \leq R_c$ и $\sin \Delta = 0$, вносит в сечение вклад более высокого порядка по полю. Ситуация аналогична магнитным эффектам в деполяризации состояния $P_{1/2}$ калия [15].

Полученные приближенные аналитические выражения (21) для усредненных вероятностей анизотропной деполяризации в магнитном поле могут быть использованы для исследования влияния обменного взаимодействия и искривления траектории на магнитные эффекты в столкновительной деполяризации.

Вычисление сечений для модели поляризационного взаимодействия

Для оценки точности метода шивки путем сравнения с результатами численного метода сильной связи [8] нами проведены вычисления сечений $\sigma_{mm'}$ для модели поляризационного взаимодействия и прямолинейной траектории

$$\Delta U = \frac{p}{R^6}; \quad R(t) = \sqrt{\rho^2 + V^2 t^2}. \quad (22)$$

В этом случае радиус шивки R и все параметры в (21) оказываются функциями только двух безразмерных параметров

$$q = \frac{p}{\hbar \rho^6 v}, \quad \tau = \frac{\omega \rho^{1/2}}{v^{3/2} \hbar^{1/2}}, \quad (23)$$

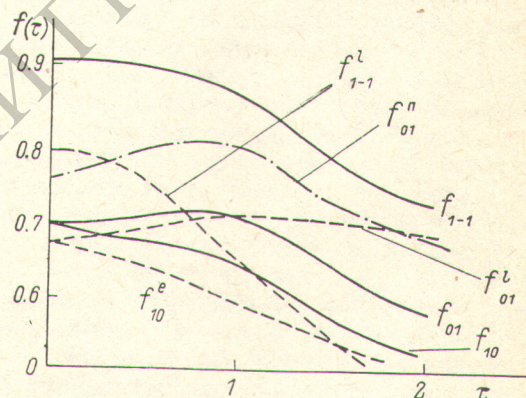
а сечения (2) представляются в виде

$$\sigma_{mm'} = \sigma_0 f_{mm'}(\tau), \quad \sigma_0 = \frac{2}{5} \pi \left(\frac{\rho}{\hbar v} \right)^{2/5}, \quad f_{mm'}(\tau) = \int_{\sigma_0(\tau)}^{\infty} dq q^{-2/5} F_{mm'}(q, \tau). \quad (24)$$

На рисунке приведены результаты расчета сечений по формулам (22), (21) в приближении сильной связи [8]. Расхождение составляет около 10% и объяснено неточности метода шивки в области края сечения, где, однако, вероятность наиболее чувствительна к магнитному полю. Согласие можно считать удовлетворительным.

Зависимость относительных сечений деполяризации $f_{mm'} = \sigma_{mm'} / \sigma_0$ от безразмерной величины τ магнитного поля.

Сплошные кривые — расчет по формулам (23), (21), штрихпунктирные — сечение f_{01}^n с добавлением вклада прицельных параметров $\rho > R_c$, вычисленного по теории возмущения [9], штриховые — (пунктир) результат расчета [8] f_{10}^e по методу сильной связи.



Сравнение с экспериментом [6] для сечений процессов (1) с $X = \text{He} \div \text{Xe}$ показывает, что модель (22) хорошо работает для описания деполяризации $\text{Hg} (6^3P_1)$ тяжелыми инертными атомами и не годится для He и Ne , где наблюдается обратный знак анизотропии релаксации по сравнению с Xe и K . Это означает, что главным взаимодействием, вызывающим деполяризацию, для He и Ne является обменное.

Авторы искренне благодарны Е. Е. Никитину и А. И. Резникову за полезные обсуждения.

Литература

- [1] М. П. Чайка. Интерференция вырожденных атомных состояний. Изд-во ЛГУ, Л., 1975.
- [2] М. И. Дьяконов, В. И. Перель. ЖЭТФ, 8, 345, 1965.
- [3] A. O. M. O. n. t. J. Phys., 26, 26, 1965.

- [4] В. Н. Ребане. Опт. и спектр., 24, 309, 1968.
[5] J. C. Gau, W. B. Schneider. J. Phys. Lett., 36, 1185, 1975.
[6] J. C. Gau, A. Oumont. J. Phys. Lett., 37, 308, 1976.
[7] Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомномолекулярных реакций, часть II, Новосибирск, 1974.
[8] J. C. Gau. These, Paris, 1976.
[9] J. C. Gau, J. Phys. Lett., 36, 239, 1975.
[10] Е. Е. Никитин. Опт. спектр., 19, 91, 1965.
[11] A. I. Shushin. Chem. Phys. Lett., 155, 535, 1978.
[12] В. В. Островский. Дипломная работа, МФТИ, 1980.
[13] Д. Н. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Наука, Л., 1975.
[14] Е. И. Дашевская, Н. А. Мохова. Опт. и спектр., 33, 819, 1972.
[15] Е. Е. Nikitin, M. Ya. Ovchinnikova. J. Phys., B11, 465, 1978.

Поступило в Редакцию 6 августа 1980 г.