

УДК 539.186 + 538.122

АСИММЕТРИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ АТОМОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Е. Е. Никитин

Показано, что индуцируемые постоянным магнитным полем переходы между термами квазимолекулы, образованной при медленных столкновениях атомов, приводят к нарушению аксиальной симметрии рассеяния. В результате интерференции амплитуд переходов под действием поля и кориолисова взаимодействия возникает линейный по полю эффект асимметрии, проявляющийся в различной интенсивности рассеяния вправо и влево от плоскости, построенной на векторах поля и начальной относительной скорости. Оценены дифференциальные сечения рассеяния атомов щелочных металлов в магнитном поле при квазирезонансной передаче возбуждения.

Введение

Используемые в современных экспериментах по сенсibilизированной флуоресценции магнитные поля (до 10^4 Гс) позволяют влиять на величины сечений либо в результате существенного изменения начального состояния (например, вследствие разрыва сверхтонкой связи [1, 2]), либо при снятии вырождения атомного состояния (например, квазирезонансная передача возбуждения между зееманскими подуровнями [3]). В обоих случаях магнитное взаимодействие не конкурирует с межатомными взаимодействиями, вызывающими тот или иной переход.

В этой работе исследуется случай, когда такая конкуренция возможна. Поскольку взаимодействие квазимолекулы с магнитным полем \mathbf{B} сравнительно невелико, малым должно быть и взаимодействие, ответственное за неупругое рассеяние в отсутствие поля. Таковым при медленных столкновениях является неадиабатическое взаимодействие π , в частности, его часть — кориолисова связь [4]. При этом интересным моментом является существование таких пар молекулярных состояний, которые связаны одновременно как магнитным, так и кориолисовым взаимодействием. Это приводит к появлению интерференционного эффекта, линейного по полю и проявляющегося в различной интенсивности рассеяния влево и вправо от плоскости, построенной на векторе поля \mathbf{B} и векторе относительной скорости до столкновения \mathbf{v} .

Гамильтониан взаимодействия и правила отбора

В полуклассическом приближении гамильтониан взаимодействия молекулярных состояний (квантование орбитального и спинового моментов электронов на молекулярную ось \mathbf{n}) с вращением молекулы (V_r) и магнитным полем (V_m) имеет вид

$$H_{\text{вз}} = V_r + V_m = \dot{\psi} (L_l + S_l) + \mu B_l (L_l + 2S_l) + \mu B_m (L_m + 2S_m) + \mu B_n (L_n + 2S_n), \quad (1)$$

где $\dot{\psi}$ — угловая скорость вращения молекулярной оси, зависящая от времени через межатомное расстояние R и прицельный параметр b

$$\dot{\psi} = vb/R^2, \quad R = R(t), \quad (2)$$

μ — магнетон Бора, L_k , S_k и B_k — проекции векторов углового орбитального момента электрона, спина и внешнего поля в молекулярной системе координат. Ось $\hat{\mathbf{n}}$ этой системы направлена по молекулярной оси, ось $\hat{\mathbf{I}}$ — по вектору отно-

сительного углового момента l . В дальнейшем базис молекулярных функций обозначается как $|\Omega^\sigma\rangle$, где Ω — модуль проекции вектора $\mathbf{L} + \mathbf{S}$ на \mathbf{n} , и σ ($\sigma = \pm$) — характер отражения функции в плоскости столкновения. Заметим, что при $R \rightarrow \infty$ матричные элементы от H_b между различными молекулярными состояниями, вообще говоря, не исчезают [4]. Мы будем считать, однако, что рассматриваемый процесс определяется переходами в молекулярной области (взаимодействие углового момента электронов с молекулярной осью больше, чем кориолисово или магнитное взаимодействие), так что указанная особенность H_b несущественна.

На основании свойств симметрии векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} устанавливаются следующие правила отбора для их компонент

$$\langle \Omega^\sigma | L_l, S_l | (\Omega \pm 1)^\sigma \rangle \neq 0, \quad (3)$$

$$\langle \Omega^\sigma | L_m, S_m | (\Omega \pm 1)^{-\sigma} \rangle \neq 0, \quad (4)$$

$$\langle \Omega^\sigma | L_n, S_n | \Omega^\sigma \rangle \neq 0. \quad (5)$$

Правило отбора (3) совпадает с правилами отбора для оператора кориолисова взаимодействия. Поэтому компонента поля B_l , действуя аналогично угловой скорости $\dot{\psi}$, может увеличивать или уменьшать вероятность перехода в зависимости от того, совпадают или нет знаки $\dot{\psi}$ и B_l . Переходы, подчиняющиеся правилам отбора (4) и (5), вообще запрещены в отсутствие поля. Вероятность перехода между состояниями, входящими в (3), в первом порядке теории возмущений будет содержать члены линейные и квадратичные по B . Вероятность перехода в случаях (4) и (5) квадратична по полю. Правило отбора (5) связывает вырожденные компоненты (для случая $\Omega \neq 0$) одного термина, если опущенные при записи функций другие квантовые числа совпадают. Если эти числа различаются, то (5) до некоторой степени аналогично правилу отбора для радиальной неадиабатической связи

$$\langle \Omega^\sigma | \partial/\partial R | \Omega^\sigma \rangle \neq 0. \quad (6)$$

В случае $\Omega = 0$ вместо вырожденных компонент, вообще говоря, имеются два термина, 0^+ и 0^- , расщепленные во втором порядке спин-орбитальным взаимодействием.

В дальнейшем для определенности мы будем обсуждать случай пересечения термов 0^+ и 1^+ , 1^- , осуществляющийся для димеров щелочных металлов (см. последний раздел).

Вероятность перехода и дифференциальные сечения

Будем считать, что термы 0^+ и 1 коррелируют с различными энергетическими состояниями сталкивающихся атомов, разделенными интервалом $\Delta\varepsilon$. При условии, что термы 0^+ и 1 пересекаются и $|\langle 0^+ | H_b | 1^+ \rangle| \ll \Delta\varepsilon$, вероятность перехода может быть вычислена в рамках линейной модели [4]. Более того, при выполнении дополнительного ограничения (см. ниже), обеспечивающего применимость приближения средней траектории, дифференциальное сечение (ДС) $q(\theta, \varphi)$ процесса может быть выражено через классическое ДС упругого рассеяния на среднем терме q_e и вероятности перехода \mathcal{P}_B

$$q(\theta, \varphi) = \mathcal{P}_B(\theta, \varphi) q_e(\theta). \quad (7)$$

Приближение (7) соответствует классическим углам $\theta \gg \theta^*$, где угол дифракционного рассеяния θ^* выражается через волновой вектор k и радиус пересечения R_0 соотношением $\theta^* = (kR_0)^{-1}$. Если рассматривается рассеяние на малые углы, $\theta \ll 1$, то \mathcal{P}_B вычисляется методом прицельного параметра для прямой траектории с прицельным параметром b , и затем b выражается как функция θ в первом порядке по потенциалу $\bar{U}(R)$. Однако явная зависимость вероятности от угла φ может быть установлена сразу, поскольку \mathcal{P}_B для модели Ландау—Зинера пропорционально матричному элементу взаимодействия в точке R_0 . Считая для простоты, что поле B перпендикулярно вектору v , и от-

считывая азимутальный угол φ от плоскости \mathbf{B}, \mathbf{v} , найдем для полной вероятности перехода $0^+ \rightarrow 1^+, 1^-$

$$\mathcal{P}_B(\theta, \varphi) = [1 + 2xb \sin \varphi / R_0 + x^2 b^2 / R_0^2] \mathcal{P}_0(b). \quad (8)$$

Здесь $x = \mu B R_0 \langle 0^+ | L_i + 2S_i | 1^+ \rangle / v \langle 0^+ | L_i + S_i | 1^+ \rangle$, $\mathcal{P}_0(b)$ — вероятность перехода без поля и $b = b(\theta)$. Относительная асимметрия рассеяния вправо и влево равна

$$\alpha = \frac{q(\theta, \varphi) - q(\theta, 2\pi - \varphi)}{q(\theta, \varphi) + q(\theta, 2\pi - \varphi)} = \frac{2xb(\theta) \sin \varphi / R_0}{1 + x^2 b^2(\theta) / R_0^2} \quad (9)$$

и максимальна для $\varphi = \pi/2$, т. е. для рассеяния в плоскости, перпендикулярной \mathbf{B} . В приближении Ландау—Зинера вероятность перехода $\overline{\mathcal{P}}_0$, усредненная по штюкельберговским операциям, равна

$$\overline{\mathcal{P}}_0 = \frac{4\pi\hbar^2 (vb/R_0^2)^2}{\Delta F v (1 - b^2/R_0^2)^{1/2}} = 4\pi r^2 \left(\frac{\Delta_g}{2R_0} \right)^2 \frac{b^2}{R_0 (R_0^2 - b^2)^{1/2}}, \quad (10)$$

где $r = \langle 0^+ | L_i + S_i | 1^+ \rangle$ и $\Delta_g = 2(\hbar v / \Delta F)^{1/2}$ — динамическая ширина области неадиабатичности для лобового столкновения [4], ΔF — разность наклонов адиабатических термов в точке пересечения. Основное условие применимости линейной модели заключается в малости Δ_g по сравнению с R_0 , т. е. $\delta = \Delta_g / 2R_0 \ll 1$. По мере приближения к порогу ($b \rightarrow R_0$) для \mathcal{P}_0 следует использовать аппроксимацию Эйри [4]. При $\Delta b = R_0 - b \ll R_0$ имеем

$$\mathcal{P}_0(b) = 8\pi^2 2^{-1/3} r^2 \delta^{1/3} \text{Ai}(-2^{1/3} \Delta b / R_0 \delta^{1/3}). \quad (14)$$

При $\Delta b / R_0 \delta^{1/3} \gg 1$ функция Эйри выходит на асимптотику, и половина амплитудного значения $\mathcal{P}_0(b)$ совпадает с $\overline{\mathcal{P}}_0(b)$ из (10) при замене $R_0^2 - b^2$ на $2R_0 \Delta b$.

Поскольку сечение упругого рассеяния $q_e(\theta)$ обычно сильно возрастает с уменьшением угла, наибольший интерес представляет сечение неупругого рассеяния вблизи порога по углу. Представляя функцию отклонения на среднем потенциале в виде

$$\Theta = \theta_0 (R_0/b)^n, \quad (12)$$

получим следующее выражение для вероятности \mathcal{P}_0 вблизи порога

$$\mathcal{P}_0(\theta) = 8\pi^2 2^{-1/3} r^2 \delta^{1/3} \text{Ai}^2[-x(\theta - \theta_0)/\theta_0], \quad (13)$$

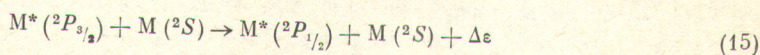
где $x = 2^{1/3} n^{-1} \delta^{-1/3}$. Выражение (7) для ДС с вероятностью (13) справедливо при условии, что угловая ширина $\Delta\theta_1$ первого максимума функции Эйри ($\Delta\theta_1 \sim \theta_0/x$) заметно больше разницы углов $\theta_0 - \theta_n$, где θ_n — угол радужного рассеяния на нижней ветви двузначной функции отклонения $\Theta = \theta_{in}(b)$ для неупругого рассеяния [4]. Можно показать, что это условие имеет вид

$$\theta_0 n \delta^{1/3} \gg \theta^*, \quad (14)$$

причем при его выполнении углы θ_0 и θ_n можно считать совпадающими. При выполнении противоположного условия поведение ДС вблизи порога определяется особенностью радужного рассеяния на нижней ветви $\theta_{in}(b)$.

Приложения к столкновениям атомов щелочных металлов

Столкновения атомов щелочных металлов с квазирезонансной передачей возбуждения

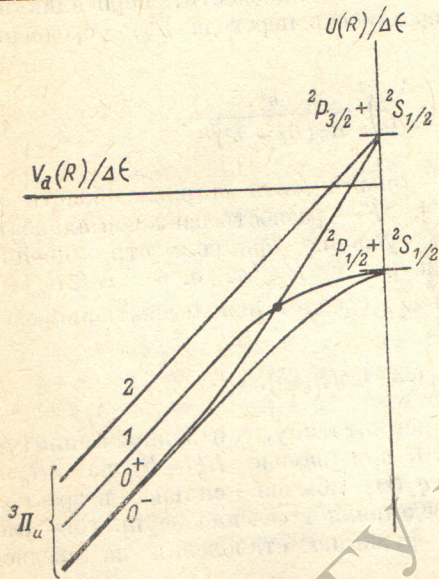


являются, вероятно, оптимальными процессами в отношении экспериментального обнаружения асимметрии рассеяния.

Во-первых, термы димера M_2^* на больших расстояниях известны весьма точно, так как они определяются резонансным диполь-дипольным взаимодействием [5]. Во-вторых, кориолисово взаимодействие между пересекающимися тер-

мами 0^+ и 1 вносит заметный вклад в полное сечение [5, 6]. В-третьих, расстояния R_0 весьма велики, так что магнитное поле начинает конкурировать с кориолисовым взаимодействием уже при умеренных величинах B . Наконец, при термическом и даже электрон-вольтовом энергиях адиабатическое приближение при $R \approx R_0$ применимо для всех термов за исключением указанной выше пары [7].

Известно, однако, что наряду с кориолисовым взаимодействием при больших расстояниях, отвечающих рассеянию на малые углы, в полное сечение процесса (15) вносят вклад переходы при средних расстояниях в области минимума термина ${}^3\Pi_u$ [6]. Эта область достигается при спиральном сближении партнеров для прицельных параметров $b < b_c$, где b_c — прицельный параметр закручивания. В этом случае рассеяние приближительно изотропно. Таким образом,



при рассеянии на малые углы переходы при больших b будут намного превалировать над переходами при малых b , хотя вклад обоих механизмов в полное сечение может быть соизмеримым.

При учете только линейной по полю асимметрии из возможных типов переходов, определяемых правилами отбора (3)–(5), можно учитывать только правила отбора (3). Соответствующий переход происходит вблизи точки R_0 , отвечающей пересечению термов 0^+ и 1_u (рисунок). По мере уменьшения R и уве-

Термы димера MM^* , связанные неадиабатическим взаимодействием в процессе (15).

Приведена классификация термов для типа связи с по Гунду. При большом дипольном взаимодействии $V_a(R) \gg \Delta\varepsilon$ эти термы представляют тонкую структуру термина ${}^3\Pi_u$ типа связи a по Гунду.

личения отношения $V_a(R)/\Delta\varepsilon$ ($V_a(R) = d^2/R^3$, d — матричный элемент дипольного момента резонансного перехода в атоме M [5]) термы 0^+ и 1_u переходят в тонкие компоненты термина ${}^3\Pi_u$. При закручивании для $b < b_c$ возможны переходы между всеми тремя компонентами этого термина. Предельные вероятности переходов равны $1/4$ (переходы $0^+ \rightarrow 1^+$, $0^- \rightarrow 1^+$, $1^- \rightarrow 2^+$, 2^-) и $3/8$ (переходы $0^+ \rightarrow 2^+$, $0^- \rightarrow 2^-$) [6]. Положение точки R_0 , а также параметры неадиабатического взаимодействия известны [5]. С точностью, достаточной для дальнейшего, они определяются выражениями

$$R_0 = (\Delta\varepsilon/d^2)^{1/3}, \quad \Delta F = \Delta\varepsilon/R_0; \quad (16)$$

$$\langle 0^+ | L_l | 1_u^+ \rangle = 0, \quad \langle 0^+ | S_l | 1_u^+ \rangle = 2^{-1/2}. \quad (17)$$

Из (17) следует $x = 2\mu BR_0/v$. Будем далее считать средний потенциал пропорциональным R^{-3} и определим константу взаимодействия требованием $\bar{U}(R_0) = \Delta\varepsilon$ (рисунок).

В этом случае угол θ_0 в функции отклонения (12) при $n=3$ и сечение упругого рассеяния q_e равны

$$\theta_0 = 2\Delta\varepsilon/E, \quad q_e(\theta) = (R_0^3/3) \theta_0^{2/3} \theta^{-8/3}. \quad (18)$$

Параметры δ и x в формулах (11) и (13) выражаются через параметр Мессе $\xi = \Delta\varepsilon R_0/\hbar v$ процесса (15)

$$\delta = \xi^{-1/2}, \quad x = 2^{1/3} \xi^{2/3}/3. \quad (19)$$

Наконец, условие (14) формируется в виде $12\xi^{-1/3} \gg 1$.

В таблице приведены параметры, необходимые для расчета сечения вблизи порога по углу для $M = \text{Na}, \text{K}$ при термических энергиях. Поскольку условие (14) выполняется, сечение рассчитывается по формуле (7). При учете только

- [4] Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. Атомиздат, М., 1979.
- [5] E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin, A. I. Voronin. *Canad. J. Phys.*, *47*, 1237, 1969.
- [6] Е. И. Дашевская. *Опт. и спектр.*, *46*, 423, 1979.
- [7] E. A. Gordeev, E. E. Nikitin, A. I. Shushin. *Molecular Phys.*, *33*, 1611, 1977.
- [8] L. Krause. *Adv. Chem. Phys.*, *28*, 317, 1975.

Поступило в Редакцию 3 февраля 1981 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини