Доклады Академии наук СССР
1974. Том 219, № 2

УДК 539.186 *ФИЗИКА*

М. Л. СТРЕКАЛОВ

РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ АТОМОВ

(Представлено академиком С. Т. Беляевым 25 III 1974)

Общий метод описания результата столкновения в системе с взаимодействием $V(t)$ основан на введении унитарного оператора $U(t, t_0)$, который переводит волновую функцию атомов до столкновения $\psi(t_0)$ в $\psi(t)=U(t, t_0)\psi(t_0)$ и удовлетворяет уравнению

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)=\mathscr{H}(t)U(t,t_0), \tag{1}$$

где $\mathscr{H}(t)$ — гамильтониан в представлении взаимодействия.

Решение уравнения (1) обычно ищется в виде итерационного ряда и получаемый таким способом оператор $U(t, t_0)$ не является строго унитарным. Использование его для нахождения сечения столкновения в квазиклассическом приближении дает выражение, расходящееся по прицельному параметру уже в первом порядке теории возмущений.

Для того чтобы избежать трудностей, главная из которых связана с процедурой обрезания по прицельному параметру, представим $U(t, t_0)$ в экспоненциальном виде:

$$U(t, -\infty)=e^{-iA(t)}, \quad A(-\infty)=0; \tag{2}$$

здесь $A(t)$ — эрмитов оператор, зависящий от $\mathscr{H}(t)$ функционально. Оператор $A(t)$ может быть разложен в ряд временных интегралов от коммутаторов оператора взаимодействия [1]. Связь с матрицей рассеяния устанавливается соотношением

$$S=U(+\infty, -\infty)=e^{-iA(+\infty)}, \tag{3}$$

а первые члены разложения $A(+\infty)$, которые нам в дальнейшем потребуются, таковы:

$$A_1=\frac{1}{\hbar}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dt\,\mathscr{H}(t), \tag{4}$$

$$A_2=\frac{i}{2\hbar^2}\int\limits_{-\infty}^{\pm\infty}dt\int\limits_{-\infty}dt'[\mathscr{H}(t'),\mathscr{H}(t)]. \tag{5}$$

Экспоненциальное представление S-матрицы, эквивалентное суммирование бесконечного числа диаграмм борновского ряда теории возмущений, обеспечивает конечность сечения столкновения по прицельному параметру.

Рассмотрим столкновение возбужденного атома с полным моментом $j=1$ с атомом того же газа, находящимся в основном состоянии $j=0$. При столкновении атомы обмениваются возбуждением, причем сечение этого резонансного процесса очень велико [2-4], так что пролеты можно считать прямолинейными, рассматривая взаимодействие квазиклассически:

$$V(t) = R^{-3}(t)\,[\mathbf{d}_1\mathbf{d}_2 - 3(\mathbf{d}_1\mathbf{n})(\mathbf{d}_2\mathbf{n})], \tag{6}$$

$\mathbf{n}=\mathbf{R}/R$, $R=(b^2+v^2t^2)^{1/2}$, b — прицельный параметр, v — относительная скорость соударяющихся частиц. Нерезонансными переходами будем пренебрегать, т. е. принимаем $\omega_0\tau_c \gg 1$, ω_0 — частота перехода $0\to 1$, τ_c — характерное время столкновения. Все вычисления выполним в системе координат, жестко связанной с векторами $\mathbf{b}$ и $\mathbf{v}$, причем ось $\mathbf{z}\|\mathbf{v}$, а ось $\mathbf{x}\|\mathbf{b}$. Переход к лабораторной системе осуществляется с помощью матриц конечных вращений.

S-матрица рассеяния приводится к блочно-диагональному виду, если в качестве исходного базиса выбрать следующую систему волновых функций двух атомов до столкновения:

$$\psi_m^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1m}(1)\varphi_{00}(2) \pm \varphi_{1m}(2)\varphi_{00}(1)], \tag{7}$$

где m — проекция полного момента $\mathbf{j}$ на ось $\mathbf{z}$ ($m=-1,\ 0,\ +1$).

Легко показать, что сечение переходов между состояниями возбужденного атома (без передачи возбуждения) определяется через S-матрицу следующим образом:

$$\sigma^{e}_{mm'} = \frac{1}{4}\int\limits_0^\infty 2\pi b\, db\, |{}^{+}S_{mm'} + {}^{-}S_{mm'}|^2, \tag{8}$$

а сечение переходов с передачей возбуждения

$$\sigma^{r}_{mm'} = \frac{1}{4}\int\limits_0^\infty 2\pi b\, db\, |{}^{+}S_{mm'} - {}^{-}S_{mm'}|^2. \tag{9}$$

Полное сечение столкновения задается в лабораторной системе выражением

$$\sigma_t = \frac{2}{3}\sum_m \int\limits_0^\infty 2\pi b\, db \left[1 - \frac{1}{2}({}^{+}S_{mm} + {}^{-}S_{mm})\right]. \tag{10}$$

Аналогично определяются

$$\sigma_r = \frac{1}{3}\sum_{m\neq m'} \sigma^{r}_{mm'}, \qquad \sigma_e = \sigma_t - \sigma_r \tag{11}$$

соответственно полное сечение неупругого процесса передачи возбуждения и полное сечение упругого процесса деполяризации.

Передача возбуждения при соударениях атомов влияет на форму линии резонансного поглощения в газах ([4–6]). Ширина Γ' и сдвиг Γ'' спектральной линии, соответствующей переходу $0\to 1$, определяется как ([7])

$$\Gamma = \Gamma' + i\Gamma'' = nv\int\limits_0^\infty 2\pi b\, db \left(1 - \frac{1}{3}\sum_m {}^{+}S_{mm}\right), \tag{12}$$

где n — плотность атомов газа.

Переходим теперь к реализации программы вычисления S-матрицы. Подставляя (6) в (4) и (5), после длинных, но элементарных вычислений получаем для оператора ${}^{+}A$ выражение

$$\begin{array}{rc} & \\ {}^{+}A = & \left(\begin{array}{ccc} 0 & i\delta_2 & \delta_1 \\ -i\delta_2 & 0 & i\delta_2 \\ \delta_1 & -i\delta_2 & 0 \end{array}\right) \end{array} \begin{array}{l} -1 \\ 0 \\ 1 \end{array}, \tag{13}$$

$$\delta_1=2'\,\frac{d^2}{\hbar b^2 v}\Big), \quad \delta_2=\frac{3\sqrt{2}\,\pi}{32}\,\delta_1^2, \quad d=\langle 1|d|0\rangle\frac{1}{\sqrt{3}}. \tag{14}$$

Первому приближению (4) для оператора $A(+\infty)$ соответствует матрица (13) с $\delta_2=0$. Вообще же матричные элементы ${}^{-}A$ отличаются от соответствующих элементов ${}^{+}A$ лишь знаком, т. е. имеет место соотношение ${}^{-}S=({}^{+}S)^*$. Задаваясь оператором $A(+\infty)$ из (13), матрицу $S=e^{-iA}$ можно найти, например, по методу Лагранжа — Сильвестра [8]. Для этого рассмотрим характеристический многочлен

$$|{}^{+}A-\lambda E|=-\lambda^3+(\delta_1^2+2\delta_2^2)\lambda-2\delta_1\delta_2^2=0.$$

Его корни находятся точно:

$$\lambda_1=\delta_1, \quad \lambda_{2,3}=-{}^1\!/_2\delta_1\pm\gamma, \ \gamma=[({}^1\!/_2\delta_1)^2+2\delta_2^2]^{1/2}, \tag{15}$$

по которым интерполяционный многочлен Лагранжа — Сильвестра для функции e^{-iA} строится просто. Приведем лишь окончательный результат:

$${}^{+}S=\begin{pmatrix} {}^1\!/_2(e^{-i\delta_1}+\eta e^{i\delta_1/2}) & \dfrac{\delta_2}{\gamma}e^{i\delta_1/2}\sin\gamma & {}^1\!/_2(e^{-i\delta_1}-\eta e^{i\delta_1/2}) \\ -\dfrac{\delta_2}{\gamma}e^{i\delta_1/2}\sin\gamma & e^{i\delta_1/2}\eta^* & \dfrac{\delta_2}{\gamma}e^{i\delta_1/2}\sin\gamma \\ {}^1\!/_2(e^{-i\delta_1}-\eta e^{i\delta_1/2}) & -\dfrac{\delta_2}{\gamma}e^{i\delta_1/2}\sin\gamma & {}^1\!/_2(e^{-i\delta_1}+\eta e^{i\delta_1/2}) \end{pmatrix}, \tag{16}$$

$\eta=\cos\gamma+i\,\dfrac{\delta_1}{2\gamma}\sin\gamma$, тогда как в первом приближении $\delta_2=0$, $\eta=e^{i\delta_1/2}$.

Подставляя (16) в (12) и выполняя необходимые интегрирования, получаем для ширины и сдвига линии в первом (I) и во втором (II) приближении численные значения

$$\text{(I)} \quad \Gamma'=2{,}09\pi n\, d^2/\hbar, \quad \Gamma''=0, \tag{17}$$

$$\text{(II)} \quad \Gamma'=2{,}40\pi n\, d^2/\hbar, \quad \Gamma''=0{,}40\pi n\, d^2/\hbar. \tag{18}$$

Любопытно отметить, что, применяя обычную теорию возмущения с учетом членов четвертого порядка по взаимодействию [5], можно получить результат, близкий к (17).

Таблица 1

	Источник						
	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[9]	Наши данные
$\Gamma'(\pi n\, d^2/\hbar)$			2,41	2,22	2,52	2,39	2,40
$\Gamma''(\pi d\, d^2/\hbar)$			1,11	0	0,84	0,40	0,40
$\sigma_r(\pi d^2/(\hbar v))$	2,26	2,22	2,24		2,35	2,24	2,23
$\sigma_e(\pi d^2/(\hbar v))$			2,58		2,68	2,54	2,57

Полное сечение столкновения связано с шириной линии соотношением $\Gamma'={}^1\!/_2 nv\sigma_t$, как это очевидно из сравнения формул (10) и (12), и составляет в первом приближении $\sigma_t=4{,}19\ \pi d^2/(\hbar v)$, во втором $\sigma_t=4{,}80\ \pi d^2/(\hbar v)$. Подставляя S-матрицу (16) в (11), получаем для сечений неупругих и упругих столкновений в первом и во втором приближении численные значения

$$\text{(I)} \quad \sigma_r=\sigma_e=2{,}09\ \pi d^2/(\hbar v), \tag{19}$$

$$\text{(II)} \quad \sigma_r=2{,}23\ \pi d^2/(\hbar v), \quad \sigma_e=2{,}57\ \pi d^2/(\hbar v). \tag{20}$$

Результаты нашего расчета (18), (20) и результаты других работ суммированы в табл. 1; из таблицы видно, что оценка сдвига линии, который впервые появляется во втором приближении (18), оказывается заниженной в три раза по сравнению с данными работы ([4]). Тем не менее хорошее согласие нашей оценки параметров Γ', σ_r и σ_e с аналогичными машинными расчетами ([2–4], [6], [9]) позволяет надеяться, что предложенная процедура расчета S-матрицы окажется столь же успешной в задаче о резонансном обмене высоковозбужденных атомов с $j>1$, которая трудно реализуема на современных ЭВМ.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность А. И. Бурштейну и Е. Е. Никитину за обсуждение результатов.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
25 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *R. M. Wilcox,* J. Math. Phys., v. 8, 962 (1967). [2] *T. Watanabe,* Phys. Rev., v. 138A, 1573 (1965); v. 140AB, 5 (1965). [3] *Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов,* ЖЭТФ, т. 53, 314 (1967). [4] Сборн. Вопросы теории атомных столкновений, под ред. Ю. А. Вдовина, 1970. [5] *A. W. Ali, H. R. Griem,* Phys. Rev., v. 140A, 1044 (1965); v. 144, 366 (1966). [6] *А. П. Казанцев,* ЖЭТФ, т. 51, 1751 (1966). [7] *А. И. Бурштейн, М. Л. Стрекалов, С. И. Темкин,* ЖЭТФ, в. 3 (1974). [8] *Ф. Р. Гантмахер,* Теория матриц, «Наука», 1967, стр. 103. [9] *A. Omont, J. Meunier,* Phys. Rev., v. 169, 92 (1968).