

01; 02

© 1990 г.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ $Mg(3snp^1P) + He$

A. Л. Загребин, С. И. Церковный

В рамках метода псевдопотенциала вычислены синглетные термы квазимолекулы $Mg^* + He$. Полученные потенциалы взаимодействия использованы для оценки сечений деполяризации состояний $Mg(3^1P)$, $Mg(4^1P)$, $Mg(5^1P)$ при столкновениях с атомами гелия. Вычислены температурные зависимости сечений переходов $5^1P \rightarrow 4^1D$ и $4^1P \rightarrow 3^1D$ при столкновениях $Mg^* + He$ в условиях газовой ячейки. Рассмотрены столкновения поляризованных атомов $Mg(4^1P)$ с атомами гелия. Установлено сильное влияние поляризации атома $Mg(4^1P)$ на сечение перехода $4^1P \rightarrow 3^1D$ при столкновениях $Mg^* + He$ в пересекающихся атомных пучках с лазерным возбуждением атомов магния в зоне реакции.

Введение

В последние годы существенно возрос интерес к исследованию элементарных процессов при столкновениях возбужденных атомов второй группы с атомами инертных газов. Среди недавних экспериментов, выполненных в условиях газовой ячейки, отметим работу [1], где рассматривалось изменение спинового состояния при столкновениях $Cd(5s5p^1P_1) + Xe$. Теоретический анализ таких реакций выполнен в [2]. С развитием экспериментальной техники пересекающихся атомных пучков с лазерным возбуждением открылись новые возможности в исследовании элементарных процессов, связанные с возможностью изменять поляризацию сталкивающихся атомов. К настоящему времени экспериментально получены поляризационные зависимости сечений неупругих столкновений атомов $Ca(4s5p^1P_1)$ и $Sr(5s6p^1P_1)$ с атомами инертных газов [3–6]. Теоретический анализ для столкновений $Ca(4s5p^1P_1) + He$, He выполнен в [7–10]. В данной работе на основе вычисленных квазимолекулярных термов анализируются элементарные процессы при столкновениях поляризованных и неполяризованных атомов $Mg(3snp^1P_1)$ с атомами He ($n=3, 4, 5$).

Термы квазимолекулы $Mg^* + He$

Расчет синглетных термов квазимолекулы $Mg^* + He$ выполнен в рамках метода псевдопотенциала [11–15] с использованием представления [14, 15] для матричных элементов межатомного взаимодействия. Слабое спин-орбитальное взаимодействие в атоме Mg^* позволило пренебречь связью синглетных состояний квазимолекулы $Mg^* + He$ с триплетными. Синглетные адабатические термы системы $Mg^* + He$ (рис. 1–4) получены диагонализацией матрицы эффективного гамильтонiana \hat{H} [16, 17] в базисе квазимолекулярных волновых функций $|nlm\rangle$ типа связи «с», представляющих собой произведения атомных волновых функций $|Mg(3snl^1Lm)\rangle$ и $|He(^1S_0)\rangle$ с фиксированной проекцией электронного момента $m=m_l$ на межъядерную ось. В этом базисе матричные элементы $H_{nlm, n'l'm}$ представляются в виде

$$H_{nlm, n'l'm} = U_{nlm, n'l'm}^{ex} + U_{nlm, n'l'm}^{sc} + (V_{ion} + E_{nl}) \delta_{nn'} \delta_{ll'}, \quad (1)$$

где E_{nl} — энергии атомных уровней, V_{ion} — потенциал ион-атомного взаимодействия $Mg^+ + He$ (использовался потенциал [18]).

Величины $U_{nlm, n'l'm}^{ex}$, $U_{nlm, n'l'm}^{sc}$ определены в [14, 15] и вычислены с использованием волновых функций возбужденного nl -электрона в кулоновском

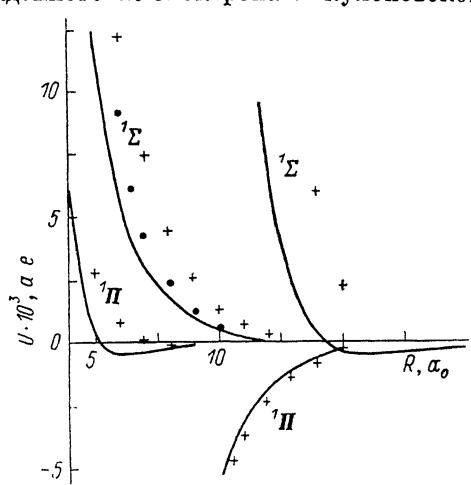
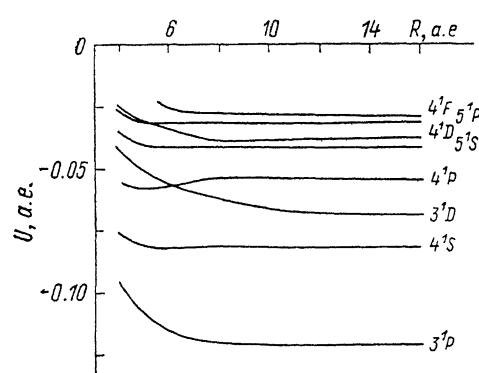


Рис. 1. Синглетные термы ${}^1\Sigma^+$ квазимолекулы $Mg^* + He$.

В правой части рисунка указана корреляция с состояниями $Mg(3snl\,{}^1L) + He$ разъединенных атомов. Энергия отсчитывается от состояния $Mg^+ + He$ при $R \rightarrow \infty$.

Рис. 2. Потенциалы U_Σ и U_Π взаимодействия $Mg(3s3p\,{}^1P) + He$ в состояниях ${}^1\Sigma$ и ${}^1\Pi$.

Сплошные кривые — расчет данной работы с учетом взаимодействия конфигураций; точки — расчет U_Σ без учета взаимодействия конфигураций; крестики — результат расчета [22]. Для потенциалов U_Π при $R > 10a_0$ и потенциалов U_Σ при $R > 12a_0$ приводятся значения $U \cdot 100$.

приближении эффективного орбитального квантового числа [19]. Возникающие при расчете матричных элементов обменного взаимодействия по формуле из работы [11] и связанные со скачком производной функции $B(R)$ нефизические

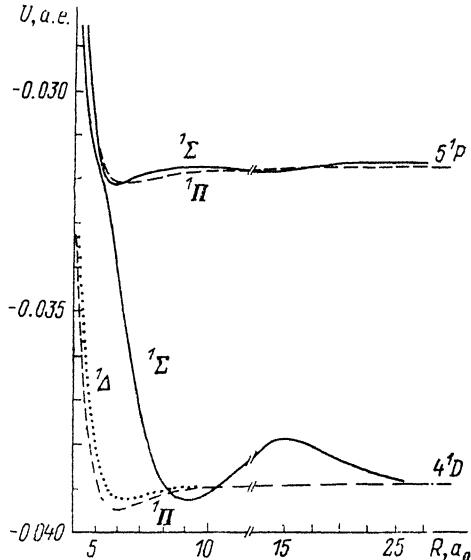
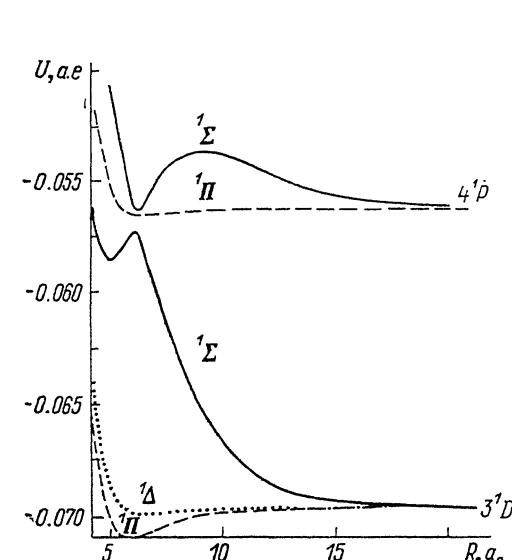


Рис. 3. Адиабатические потенциалы взаимодействия $Mg(3s4p\,{}^1P) + He$ и $Mg(3s3d\,{}^1D) + He$.

Рис. 4. Адиабатические потенциалы взаимодействия $Mg(3s5p\,{}^1P) + He$ и $Mg(3s4d\,{}^1D) + He$.

особенности зависимости $U_{nlm, n'l'm}^{ex}(R)$ вблизи $R = 1/|E^*|$ [20] сглаживались. При расчете учитывалось взаимодействие конфигураций $Mg(3snl) + He$ с $nl = 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 5p, 4d, 4f$.

Термы квазимолекулы $Mg^* + He$ вычислялись также в [21] в рамках метода модельного потенциала, однако масштаб приведенного в [21] рисунка затрудняет сравнение результатов данного расчета с результатами [21]. Вычисленные потенциалы взаимодействия $Mg(3s3p^1P) + He$ существенно отличаются от аналогичных потенциалов [22] (рис. 2), полученных в рамках одного из вариантов метода псевдопотенциала. Причина такого отличия остается неясной. Отметим, что потенциалы взаимодействия $Ne^* + He$ [14, 20] и $Li^* + He$, полученные также с использованием метода псевдопотенциала [11–15], хорошо согласуются с потенциалами взаимодействия $Ne^* + He$, вычисленными в [23] в рамках метода модельного потенциала, и потенциалами взаимодействия $Li^* + He$, полученными в [24] в результате многоконфигурационного неэмпирического расчета.

Деполяризация при столкновениях $Mg(3snp^1P_1) + He$

Для вычисленных потенциалов взаимодействия, а также для потенциалов [22] в приближении внезапного изменения типа связи [25] получены приведенные в табл. 1 оценки усредненных по максвелловскому распределению сечений

Таблица 1

Температурные зависимости сечений деполяризации
 $\langle \sigma_d^{(k)}(T) \rangle$ (в Å^2) при столкновениях $Mg(3snp^1P_1) + He$

n	k	T, K				Расчет
		150	300	600	1200	
3	1	130	120	115	105	а
	2	110	105	100	90	
3	1	175	160	155	145	б
	2	150	140	130	125	
4	1	445	425	390	350	а
	2	385	370	335	300	
5	1	1080	990	845	715	а
	2	930	855	730	620	

Примечание. а — расчет с потенциалами данной работы,
б — расчет с потенциалами [22].

ний деполяризации $\langle \sigma_d^{(k)}(T) \rangle$ ($k=1, 2$) при столкновениях $Mg(3snp^1P_1) + He$, $n=3, 4, 5$. В рамках приближения [25] сечения $\langle \sigma_d^{(k)} \rangle$ определяются формулой

$$\langle \sigma_d^{(k)}(T) \rangle = x_k \pi R_d^2, \quad (2)$$

где радиус деполяризации R_d определяется условием

$$|U_{\Sigma}(R_d) - U_{\Pi}(R_d)| = \frac{2\bar{v}}{R_d}, \quad (3)$$

$v = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$, μ — приведенная масса, U_{Σ} и U_{Π} — потенциалы взаимодействия $Mg(3snp^1P_1) + He$ в ${}^1\Sigma$ - и ${}^1\Pi$ -состояниях, $x_1=1$, $x_2=13/15$ [25].

Слабая температурная зависимость сечений деполяризации связана с быстрым (экспоненциальным) изменением величины $|U_{\Sigma} - U_{\Pi}|$, так как в области деполяризации $|U_{\Sigma}| \gg |U_{\Pi}|$ и зависимость $U_{\Sigma}(R)$ определяется обменным взаимодействием. Поэтому радиус R_d медленно убывает с ростом \bar{v} .

Переходы $4^1P \rightarrow 3^1D$ и $5^1P \rightarrow 4^1D$ при столкновениях $Mg^* + He$ в условиях газовой ячейки

Переходы $4^1P \rightarrow 3^1D$ и $5^1P \rightarrow 4^1D$ при столкновениях $Mg^* + He$ обусловлены квазипересечениями молекулярных термов симметрии ${}^1\Sigma^+$ при межъядерных расстояниях R_c (рис. 1, 3, 4), малость спин-орбитального взаимодействия в атоме Mg позволяет не учитывать возможные переходы в триплетные состоя-

ния. В приближении Ландау—Зинера [28] вероятность перехода $^1\Sigma(^1P) \rightarrow ^1\Sigma(^1D)$ при двукратном прохождении области квазипересечения

$$P = 2p(1-p), \quad p = \exp(-\xi/\varepsilon^{1/2}), \\ \xi = (2\pi a^2/|\Delta F|)(\mu/2)^{1/2}, \quad \varepsilon = E(1 - \rho^2/R_c^2 - U_e/E), \quad (4)$$

где $\Delta F(R_c)$ — разность сил диабатических термов модели Ландау—Зинера, $a(R_c)$ — половина расщепления между адиабатическими термами, $U_e(R_c)$ — значение диабатического потенциала взаимодействия в точке пересечения, E — энергия столкновения, ρ — параметр удара (используется атомная система единиц).

Таблица 2

Температурные и энергетические зависимости сечений (в \AA^2)
переходов 4^1P-3^1D и 5^1P-4^1D при столкновениях $Mg^* + He$

$E, \text{ эВ}$	$T, \text{ К}$	4^1P-3^1D				5^1P-4^1D	
		$\langle\sigma(T)\rangle$	$\bar{\sigma}(E)$	$\sigma^{(0)}(E)$	$\sigma^{(1)}(E)$	η	$\langle\sigma(T)\rangle$
0.070	100	0.00027	0.23	0.69	0.00095	725	1.0
0.080	150	0.039	1.2	3.6	0.034	105	0.82
0.090	200	0.15	2.0	5.8	0.10	58	0.70
0.100	250	0.33	2.7	7.6	0.18	42	0.63
0.125	300	0.56	3.9	11	0.43	25	0.58
0.150	350	0.80	4.4	12	0.59	20	0.53
0.200	400	1.0	4.0	11	0.55	20	0.50
0.250	450	1.3	3.7	10	0.53	19	0.48
0.500	500	1.5	3.0	7.9	0.47	17	0.45
0.750	550	1.7	2.6	6.8	0.44	16	0.44
1.000	600	1.9	2.3	6.1	0.42	15	0.42
2.000	700	2.2	1.7	4.5	0.36	12	0.39
4.000	800	2.4	1.3	3.3	0.32	10	0.37
6.000	900	2.6	1.1	2.7	0.29	9	0.35
20.000	1000	2.7	0.65	1.5	0.23	6	0.34

С учетом потенциального барьера высотой $U_m(R_m)$ на терме исходного состояния усредненное по максвелловскому распределению сечение реакции представляется в виде [27]

$$\langle\sigma(T)\rangle = \frac{1}{3} \frac{\pi R_c^2}{kT} \left[\lambda \int_0^{U_\lambda} P\left(\frac{\xi}{(\Delta U - \lambda E)^{1/2}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE + \right. \\ \left. + \int_0^\infty P\left(\frac{\xi}{(\Delta U + E)^{1/2}}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \right] \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right), \quad (5)$$

где

$$\Delta U = U_m - U_e, \quad \lambda = R_m^2/R_c^2 - 1, \quad U_\lambda = \Delta U/\lambda, \quad (6)$$

$1/3$ — статистический вес терма $^1\Sigma(^1P)$.

Необходимые для расчета сечения $\langle\sigma(T)\rangle$ перехода $4^1P \rightarrow 3^1D$ значения параметров взаимодействия следующие: $R_c = 6.25$, $U_e = -6.0 \cdot 10^{-4}$, $a = 4.8 \cdot 10^{-4}$, $\Delta F = 5.8 \cdot 10^{-3}$, $\xi = 1.4 \cdot 10^{-2}$, $U_m = 2.5 \cdot 10^{-3}$, $R_m = 9.0$ (в а. е.), а для перехода $5^1P \rightarrow 4^1D$ $R_c = 5.25$, $U_e = -1.5 \cdot 10^{-4}$, $a = 6.0 \cdot 10^{-5}$, $\Delta F = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $\xi = 6.3 \cdot 10^{-2}$ (в данном случае при $T \geq 100$ К потенциальные барьеры высотой $U_m = 2.3 \cdot 10^{-6}$ при $R_m = 9.25$ и $U_m = 1.45 \cdot 10^{-4}$ при $R_m = 24$ можно не учитывать).

Вычисленные сечения приводятся в табл. 2. Для переходов $4^1P \rightarrow 3^1D$ и $5^1P \rightarrow 4^1D$ при тепловых столкновениях характерны малые параметры Месси $\xi/(kT)^{1/2} < 1$, так что при отсутствии потенциальных барьеров сечение $\langle\sigma(T)\rangle$ убывали бы с ростом T . Возрастание сечения перехода $4^1P \rightarrow 3^1D$ с ростом T связано с наличием достаточно высокого потенциального барьера ($U_m \gg kT$).

Переходы $4^1P \rightarrow 3^1D$ при столкновениях поляризованных атомов Mg* с атомами Не

Рассмотрим переходы $4^1P \rightarrow 3^1D$ при столкновениях в пересекающихся атомных пучках. Атомы Mg (4^1P) создаются в области пересечения пучков возбуждением из основного состояния Mg ($3s^2 1S_0$) поляризованным лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 202.58$ нм.

Полуклассический анализ влияния поляризации атомов M в состоянии с полным электронным моментом $J=1$ на сечения реакций типа



дан в [7, 8, 10]. Результаты [7, 8, 10] справедливы, если при определяющих сечения реакций (7) параметрах удара ρ существенные для процессов (7) переходы происходят при межъядерных расстояниях $R < R_{ec}(\rho)$, где R_{ec} — межъядерное расстояние, в окрестности которого в ходе столкновения происходит изменение типа связи угловых моментов « e » \rightarrow « c » [26]. Именно такая ситуация характерна для рассматриваемых переходов при столкновениях Mg (4^1P) + Не.

Для произвольной поляризации атомов M ($J=1$) сечение реакции с выражается через величины $\sigma^{(0)}$ и $\sigma^{(1)}$ (σ_Σ и σ_Π в обозначениях [7, 8, 10]), а также через параметры, характеризующие поляризацию атомов. Сечения $\sigma^{(0)}$ и $\sigma^{(1)}$ переходов $4^1P_1 \rightarrow 3^1D_2$ для столкновений Mg (4^1P_1) + Не с нулевой и единичной проекциями момента J на направление начальной относительной скорости представляются в виде

$$\sigma^{(0)} = \sigma_0 - \Delta\sigma, \quad (8)$$

$$\sigma^{(1)} = \Delta\sigma/2, \quad (9)$$

$$\sigma_0 = 2\pi \int_0^{\rho_m} P\rho d\rho, \quad (10)$$

$$\Delta\sigma = 2\pi \int_0^{\rho_m} P \sin^2 \theta_d \rho d\rho. \quad (11)$$

В области $R \geq R_d$ траекторию можно считать прямолинейной ($U \ll E$), поэтому $\sin^2 \theta_d = \rho^2 |R_{ec}^2(\rho)|$ [7, 8, 10], где радиус изменения типа связи определяется условием [25]

$$|U_\Sigma(R_{ec}) - U_\Pi(R_{ec})| = \frac{2v\rho}{R_{ec}^2}, \quad (12)$$

$$v = (2E/\mu)^{1/2}.$$

С учетом потенциального барьера на терме ${}^1\Sigma$ (4^1P) максимальный параметр удара ρ_m , при котором еще возможна реакция, есть $\rho_m = \min \{R_m(1 - U_m/E)^{1/2}, R_c(1 - U_c/E)^{1/2}\}$ [27]. Вычисленные сечения $\sigma^{(0)}$, $\sigma^{(1)}$, а также сечения

$$\bar{\sigma} = (\sigma^{(0)} + 2\sigma^{(1)})/3 = \sigma_0/3 \quad (13)$$

для неполяризованных атомов приводятся в табл. 2. При малых энергиях E сечения $\bar{\sigma}$, $\sigma^{(0)}$ и $\sigma^{(1)}$ возрастают с ростом E , что связано с наличием потенциального барьера на терме ${}^1\Sigma$ (1P), тогда как при $E \gg U_m$ сечения убывают с ростом E вследствие малости параметра Месси модели Ландау—Зинера.

Связь сечения $\bar{\sigma}$ для произвольной поляризации атомов Mg (4^1P) с сечениями $\sigma^{(0)}$ и $\sigma^{(1)}$ дана в [7, 8, 10].¹ Отношение максимального значения σ при вариации поляризационных параметров к минимальному значению есть $\tilde{\eta} = \sigma^{(0)}/\sigma^{(1)}$ (табл. 2). Сильная поляризационная зависимость сечения ($\tilde{\eta} \geq 10$) связана с малостью отношения ρ_m/R_{ec} , так что в (11) имеется малый множитель $\sin^2 \theta_d = \rho^2/R_{ec}^2$ и величины $\Delta\sigma$, $\sigma^{(1)} \ll \sigma_0$, $\sigma^{(0)}$. Особенно сильная поляризационная зависимость сечения имеет место вблизи порога реакции ($\tilde{\eta} \geq 100$), когда

¹ В формуле (18) работы [8] имеется опечатка. Следует читать $\sigma_\perp = (1/2)(\sigma_\Sigma + \sigma_\Pi) \sin^2 \beta + \sigma_\Pi \cos^2 \beta$.

потенциальный барьер на терме $^1\Sigma$ преодолим лишь при малых r и величина ρ_m^2/R_{ee}^2 особенно мала. Отметим, что для исследованных в [3–10] процессов характерны относительно слабые поляризационные зависимости сечений ($\eta < 2$), так как эти процессы происходят при достаточно больших межъядерных расстояниях.

Вкратце обсудим возможность экспериментального исследования поляризационной зависимости сечения перехода $4^1P - 3^1D$ при столкновениях $Mg^* + He$. Постановка эксперимента может быть аналогичной [3, 4], где исследовались столкновения поляризованных атомов Ca (5^1P) и Sr (6^1P) с атомами инертных газов. Область пересечения атомных пучков магния и гелия облучается второй гармоникой перестраиваемого лазера на длине волн $\lambda = 202.58$ нм. Определяется интенсивность I свечения зоны атомных столкновений на длине волн $\lambda = 880.67$ нм (переход $Mg\ 3^1D_2 - 3^1P_1$) или $\lambda = 285.2$ нм (переход $3^1P_1 - 3^1S_0$, состояние Mg (3^1P_1) заселяется в результате рассматриваемой реакции и последующих радиационных переходов) в зависимости от линейной поляризации лазерного излучения. Отношение максимальной I_{max} и минимальной I_{min} интенсивностей есть экспериментальное значение η . Следует отметить, что величина I пропорциональна плотности N атомов гелия в пучке, однако величина N ограничена условием $Nv\sigma_d \ll \tau$, где v — относительная скорость сталкивающихся атомов, $\sigma_d \sim 300 \text{ \AA}^2$ — сечение деполяризации (табл. 1), τ — время жизни атома Mg (4^1P_1). В противном случае неупругому переходу $4^1P - 3^1D$ предшествует столкновительная деполяризация состояния Mg (4^1P_1).

Авторы благодарны А. З. Девдариани за обсуждение элементарных процессов с участием поляризованных атомов.

Список литературы

- [1] Funk D. J., Breckenridge W. H. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 6. P. 2921–2934.
- [2] Девдариани А. З., Загребин А. Л. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 147–155.
- [3] Bussert W., Neuschäfer D., Leone S. R. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. N 7. P. 3833–3842.
- [4] Bussert W., Leone S. R. // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 138. N 2, 3. P. 276–282.
- [5] Campbell E. E. B., Schmidt H., Hertel I. V. // Adv. Chem. Phys. 1988. Vol. 72. P. 37–115.
- [6] Lin K. C., Kleiber P. D., Wang J. X. et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. N 8. P. 4771–4776.
- [7] Devdariani A. Z., Zagrebin A. L. // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 131. N 3. P. 197–200.
- [8] Девдариани А. З., Загребин А. Л. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 5. С. 563–572.
- [9] Pouilly B., Alexander M. H. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. N 9. P. 4790–4800.
- [10] Девдариани А. З., Загребин А. Л., Леднев М. Г. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. Вып. 3. С. 514–521.
- [11] Иванов Г. К. // Опт. и спектр. 1975. Т. 39. Вып. 5. С. 834–888.
- [12] Иванов Г. К. // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 610–616.
- [13] Иванов Г. К. // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 14. № 6. С. 644–650.
- [14] Загребин А. Л., Павловская Н. А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 435–445.
- [15] Беляев А. К., Загребин А. Л., Церковный С. И. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 4. С. 435–441.
- [16] Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Полуэмпирические методы расчета взаимодействия атомов. М.: ВИНИТИ, 1980. 145 с.
- [17] Девдариани А. З., Загребин А. Л. // Химия плазмы. Вып. 15. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 44–93.
- [18] Monteiro T. S., Cooper I. L., Dickinson A. S., Lewis E. L. // J. Phys. 1986. Vol. B19–N 24. Р. 4087–4111.
- [19] Грудзин П. Ф., Шерстюк А. И. // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. Вып. 4. С. 617–621.
- [20] Девдариани А. З., Загребин А. Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. Вып. 2. С. 231–240.
- [21] Malvern A. R. // J. Phys. 1978. Vol. B11. N 5. P. 831–845.
- [22] Czuchaj E., Stoll H., Press H. // J. Phys. 1987. Vol. B20. N 7. P. 1487–1507.
- [23] Hennegart D., Masnou-Seeuws F. // J. Phys. 1985. Vol. B18. N 4. P. 657–689.
- [24] Jungen M., Staemmler V. // J. Phys. 1988. Vol. B21. N 3. P. 463–489.
- [25] Дащевская Е. И., Мокова Н. А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. Вып. 5. С. 817–824.
- [26] Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М.: Атомиздат, 1979. 272 с.
- [27] Девдариани А. З., Загребин А. Л. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1635–1645.