

01; 02

СПЕКТР И НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ
В МОДЕЛИ ДЕМКОВА. СЛУЧАЙ СЛАБОЙ СВЯЗИ

А. З. Девдариани, Ю. Н. Себякин

В замкнутой форме в рамках теории возмущений решена задача о неадиабатических переходах (либо форме спектра) в системе двух горизонтальных термов с экспоненциальным взаимодействием (модель Демкова) для произвольного момента сталкивающихся атомов. Вычислены дифференциальное и полное сечения. Полученные результаты сопоставляются с полуклассическими.

В работе исследуется задача о взаимодействии двух квазимолекулярных состояний в случае слабой экспоненциальной связи между ними (т. е. в условиях, когда применима теория возмущений). Предполагается, что можно пренебречь потенциальными энергиями взаимодействия $U_{i, f}(R)$ в исходном и конечном каналах по сравнению с центробежным потенциалом. Особенностью рассматриваемой модели является то обстоятельство, что она допускает точное решение (в рамках теории возмущений) как для квантовомеханического рассмотрения движения ядер, так и для соответствующего полуклассического анализа, что позволяет детально проследить предельный переход к полуклассике как на уровне вероятности перехода, так и на уровне сечения процесса и уточнить область применимости и точность полуклассического метода.

Рассматриваемая модель, с одной стороны, является предельным случаем слабой связи для модели Демкова [1] с квантовым движением ядер, а с другой стороны, ее можно рассматривать как борновское приближение для неупругих переходов в случае экспоненциально зависящего от межъядерного расстояния взаимодействия. Выражения для борновской амплитуды и сечения упругого рассеяния в экспоненциальном потенциале хорошо известны (см., например, [2, 3]). Здесь же мы обращаем внимание на то обстоятельство, что простые аналитические выражения можно получить и в случае неупругого рассеяния. Отметим также, что в рамках рассматриваемой модели можно вычислять как сечения и вероятности переходов между взаимодействующими состояниями (например, процессы нерезонансной атом-атомной и атом-молекулярной перезарядки [4] при больших энергиях), так и спектральные распределения фотонов или электронов, если одно из состояний является квазистационарным с экспоненциально зависящей от межатомного расстояния R шириной. Наконец, на примере данной модели можно проиллюстрировать отклонение от принципа Франка—Кондона при переходах в квазимолекуле и оценить величину такого отклонения.

Дифференциальное и полное сечения перехода из состояния i в состояние f в рамках квантовомеханической теории возмущений для случая, когда возмущение сферически симметрично, даются формулами [2]

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = \frac{\pi^2}{k_i^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) I_l \right|^2, \quad (1)$$

$$\sigma_{if} = \frac{4\pi^3}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |I_l|^2, \quad (2)$$

$$I_l = \int_0^{\infty} dR \Psi_i^l(R) W(R) \Psi_f^l(R), \quad (3)$$

где $\Psi_{i,f}^l(R)$ — нормированные на $\delta(E-E')$ решения радиального уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{i,f}(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} - E \right] \Psi_{i,f}^l(R) = 0, \quad (4)$$

$$K_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E}, \quad K_f = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu(E + \Delta\varepsilon)}, \quad (5)$$

$\Delta\varepsilon$ — расщепление между термами $U_i(R)$ и $U_f(R)$ при $R \rightarrow \infty$, а $W(R) = V_{if}$ — матричный элемент взаимодействия между состояниями i и f .

Заметим, что выражения (1)–(5) в случае, когда состояние i является квазистационарным, описывают спектр испущенных фотонов или электронов с замедленной $d\sigma_{if}/d\Omega$ и σ_{if} на $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ и $d\sigma/d\omega$ соответственно и $\Delta\varepsilon$ на $-\hbar\Delta\omega$, где $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ — частота фотона, отсчитанная от несмещенной частоты (при $R \rightarrow \infty$)

ω_0 . При этом $W(R) = (\hbar\Gamma(R)/2\pi)^{1/2}$, $\Gamma(R)$ — «ширина» квазистационарного состояния.

Таким образом, в квантовомеханической постановке задача о нахождении сечения перехода (или спектра) сводится к вычислению интеграла перекрытия (3) волновых функций $\Psi_{i,f}$ и $W(R)$ и последующему суммированию в формулах (1), (2) по l . Переходя к исследуемой задаче, рассмотрим ситуацию, когда зависимостью потенциалов $U_{i,f}(R)$ от межатомного расстояния R можно пренебречь, т. е. положить

$$U_i = 0, \quad U_f = -\Delta\varepsilon, \quad W(R) = Ae^{-\alpha R}, \quad (6)$$

причем знак величины $\Delta\varepsilon$ может быть любым (рис. 1). В этом случае волновые функции $\Psi_{i,f}$ сводятся к волновым функциям свободного движения [2]

$$\Psi_{i,f}^l(R) = \frac{1}{\hbar} (\mu R)^{1/2} J_{l-1/2}(K_{i,f} R) \quad (7)$$

и интеграл (3) с взаимодействием вида (6) вычисляется в замкнутой форме

$$I_l = \frac{\mu}{\pi\hbar^2} \frac{\alpha A}{(K_i K_f)^{3/2}} \frac{Q_l^1(z)}{\sqrt{z^2 - 1}}, \quad (8)$$

$$z = \frac{\alpha^2 + K_i^2 + K_f^2}{2K_i K_f}, \quad (9)$$

где $Q_l^1(z)$ — присоединенный полином Лежандра второго рода [5].

Используя известные соотношения для функций Лежандра [5]

$$Q_l^1(z) = \sqrt{z^2 - 1} \frac{d}{dz} Q_l(z), \quad (10)$$

$$Q_l(z) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dv \frac{P_l(v)}{z - v} \quad (11)$$

и

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(v) Q_l(z) = \frac{1}{z - v}, \quad (12)$$

суммирование в формулах (1), (2) легко выполняется, и тогда для величин $d\sigma_{i,f}/d\Omega$ и $\sigma_{i,f}$ окончательно получаем

$$\frac{d\sigma_{i,f}}{d\Omega} = \left(\frac{\mu\alpha A}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{K_i^5 K_f^3} \frac{1}{(z - \cos\theta)^4}, \quad (13)$$

$$\sigma_{i,f} = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\mu\alpha A}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{K_i^5 K_f^3} \left[\frac{1}{(z-1)^3} - \frac{1}{(z+1)^3} \right]. \quad (14)$$

Формулы (13), (14) дают выражения для сечений перехода (дифференциального и полного) между состояниями i и f (либо после соответствующей замены для сечений перехода с испусканием фотона в частотном интервале $d\omega$).

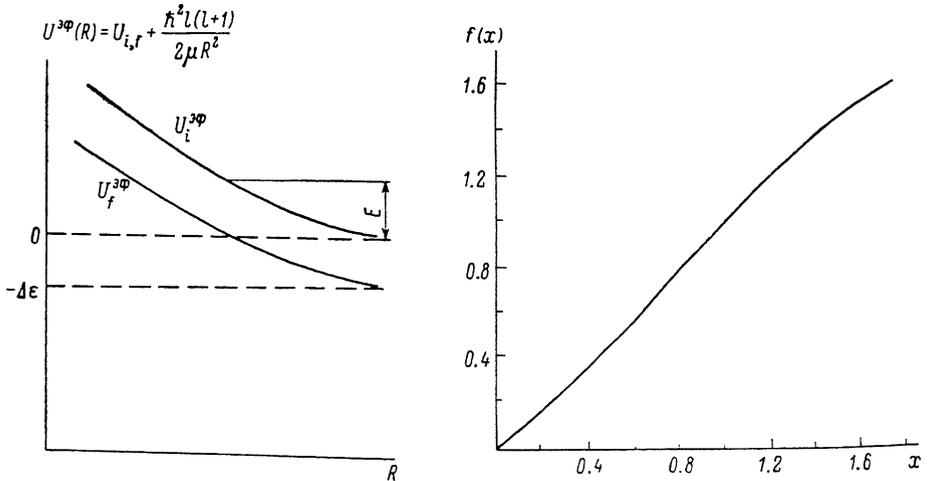


Рис. 1. Характерное поведение эффективных потенциалов взаимодействия $U_{i,f}^{3\Phi} = U_{i,f} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2}$. Величина $\Delta\varepsilon$ может быть как больше, так и меньше нуля.

Рис. 2. Функция $f(x)$, рассчитанная по формуле (25).

Рассмотрим предел быстрых столкновений, когда

$$E \gg \Delta\varepsilon, \quad K_i + K_f \simeq 2K_i \gg \alpha, \quad K_i - K_f \simeq \frac{\Delta\varepsilon K_i}{2E}. \quad (15)$$

В этом пределе $z \sim 1$ и для $\sigma_{i,f}$ из выражения (14) получаем

$$\sigma_{i,f} \simeq \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\mu\alpha A}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{K_i^2} \frac{1}{\left[\alpha^2 + \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\hbar v}\right)^2\right]^3}. \quad (16)$$

В случае если речь идет о распределении испущенных фотонов (или электронов), из формулы (16) можно определить полуширину спектра $d\sigma/d\omega$ на половине высоты, которая оказывается равной

$$\Delta\omega_{1/2} = 0.51\alpha v \quad (17)$$

и линейно зависит от скорости столкновения. Такая зависимость полуширины от скорости согласуется с соотношением неопределенности, согласно которому характерное «размывание» спектра $\delta\omega \sim 1/\tau$, τ — время высвечивания, которое в нашем случае $\tau \sim \Delta R/v \sim 1/\alpha v$, что и дает зависимость вида (17). Отметим, что линейная зависимость полуширины от скорости наблюдалась экспериментально при изучении спектров электронов, образующихся при атомных столкновениях [6, 7].

В полуклассическом пределе предполагается, что траектория движения сталкивающихся атомов задана и параметрически зависит от времени t . Аналогом свободного квантовомеханического движения являются столкновения

с прямолинейными траекториями $R(t) = \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}$, где ρ — прицельный параметр, v — скорость (одинаковая для обоих каналов). Таким образом, в полуклассическом пределе вероятность перехода $P_{if}^{(\text{ПК})}$ для рассматриваемого нами случая (формулы (6)) будет равна

$$P_{if}^{(\text{ПК})} = \left| \frac{A}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Delta \varepsilon t - \alpha \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2} \right\} \right|^2 =$$

$$= \left(\frac{2\alpha A \rho}{\hbar v} \right)^2 \frac{K_1^2 \left(\rho \sqrt{\alpha^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\hbar v} \right)^2} \right)}{\left[\alpha^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\hbar v} \right)^2 \right]}, \quad (18)$$

где $K_1(x)$ — функция Макдональда [5].

Здесь, как и выше, $P_{if}^{(\text{ПК})}$ имеет смысл либо вероятности перехода между двумя состояниями, либо вероятности испускания фотона (электрона) в частотном интервале $d\omega$ (т. е. $dP/d\omega$).

Уже на этом этапе можно проследить связь между $P_{if}^{(\text{ПК})}$ и величиной $P_{if}^{(\text{КВ})} = 4\pi^2 |I_i|^2$, которая является аналогом вероятности перехода в квантовом случае, а именно в пределе $l \gg 1$ и $z \sim 1$ можно воспользоваться асимптотическим выражением [5]

$$Q_l^1(z) \underset{\substack{l \rightarrow \infty \\ z \rightarrow 1+}}{\simeq} -l K_1(l \sqrt{z^2 - 1}), \quad (19)$$

причем при выполнении условий (15) имеет место соотношение

$$z^2 - 1 \simeq 2(z - 1) \simeq \left(\frac{\hbar}{\mu v} \right)^2 \left[\alpha^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\hbar v} \right)^2 \right]. \quad (20)$$

Полагая, что $\hbar l = \mu \nu \rho$, из выражений (8), (19), (20) окончательно получаем, что в пределе, даваемом формулами (15),

$$P_{if}^{(\text{КВ})} = 4\pi^2 \|I_i\|^2 \simeq P_{if}^{(\text{ПК})}. \quad (21)$$

Выражение для сечения σ_{if} в полуклассическом пределе получается путем интегрирования P_{if} по параметрам удара

$$\sigma_{if}^{(\text{ПК})} = 2\pi \int_0^{\infty} d\rho \rho P_{if}^{(\text{ПК})} = \frac{16\pi}{3\hbar^2 v^2} \frac{\alpha^2 A^2}{\left[\alpha^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\hbar v} \right)^2 \right]^3}. \quad (22)$$

Формула (22) совпадает с выражением (16), которое было также получено при выполнении условий (15). Таким образом, условием применимости полуклассического описания является выполнение неравенств (15). Наличие замкнутых аналитических выражений для σ_{if} как в квантовом, так и в полуклассическом пределах позволяет количественно изучить отклонение $\sigma_{if}^{(\text{ПК})}$ от $\sigma_{if}^{(\text{КВ})}$. Воспользовавшись формулой (14), можно преобразовать σ_{if} к виду

$$\sigma_{if}^{(\text{КВ})} = \sigma_{if}^{(\text{ПК})}(\bar{v}) f \left(\frac{K_f}{K_i} \right), \quad K_i + K_f \gg \alpha, \quad (23)$$

где

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{v_i^2 + v_f^2}{2}} = \frac{\hbar}{\mu} \sqrt{\frac{K_i^2 + K_f^2}{2}} \quad (24)$$

и

$$f(x) = \frac{x}{4} \left[3 + \frac{4x^2}{(1+x^2)^2} \right] \quad (25)$$

— функция, характеризующая отличие $\sigma_{if}^{(\text{ПК})}$ от $\sigma_{if}^{(\text{КВ})}$ в зависимости от отношения K_f/K_i (рис. 2). Заметим, что поскольку сечения $\sigma_{if}^{(\text{КВ})}$ и $\sigma_{fi}^{(\text{КВ})}$ должны

удовлетворять принципу детального равновесия, то для функции $f(x)$ это сводится к выполнению условия

$$f\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{x^2} f(x). \quad (26)$$

В заключение отметим, что рассмотренная задача о слабой связи в модели Демкова с учетом центробежных членов может быть использована в качестве эталонной задачи при рассмотрении произвольных параллельных термов $U_{i,f}(R)$. Эталонность здесь понимается в том смысле, в каком использовались замкнутые выражения для интегралов перекрытия с функциями Эйри и экспоненциальным взаимодействием в работах [8, 9].

Авторы благодарны Ю. Н. Демкову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Демков Ю. Н. // ЖЭТФ. 1963. Т. 45. № 1. С. 195—201.
- [2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. // Квантовая механика. Т. 3. М.: Наука, 1974. 752 с.
- [3] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир, 1974. Т. 1.
- [4] Spalburg M. R., Los J., Gislason E. A. // Chem. Phys. 1985. Vol. 94. N 3. P. 327—338.
- [5] Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
- [6] Müller B. // The Phys. of Electr. and Atomic Collisions IX Ed. by J. S. Risley, Geballe. Seattle, 1975. 481 p.
- [7] Niehaus A., Ruf M. W. // J. Phys. B 1976. Vol. 9. N 7. P. 1401—1418.
- [8] Chester C., Friedman B., Ursell F. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. Vol. 57. N 3. P. 599—601.
- [9] Child M. S. // Mol. Phys. 1975. Vol. 29. N 5. P. 1921—1929.

Ленинградский государственный
университет

Поступило в Редакцию
24 августа 1988 г.