

LECTURES GIVEN AT SUMMER SCHOOL ON THE

PHYSICS OF IONIZED GASES

JUNE 1964
HERCEG-NOVI, YUGOSLAVIA

Published by
FEDERAL NUCLEAR ENERGY COMMISSION OF YUGOSLAVIA
BEOGRAD, 1968.

ТЕОРИЯ МЕДЛЕННЫХ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Медленными будем называть такие столкновения, когда скорость относительного движения сталкивающихся атомов и ионов значительно меньше чем скорость движения электронов в электронных оболочках этих частиц.

При этом, благодаря большой разнице масс электронов и атомов энергия относительного движения сталкивающихся частиц может быть намного больше, чем энергия электронов в их оболочках. В качестве примера можно отметить, что атом водорода при скорости, равной средней скорости электрона в его оболочке имеет энергию 25 кэВ. Так что вплоть до, скажем, 10 кэВ столкновения атомов водорода можно считать медленными. Для более тяжелых атомов граница медленных столкновений лежит еще больше. Со стороны малых энергий мы, в основном, также будем ограничиваться областью в которой движения ядер можно рассматривать классически. Это значит, что длина волны де-Бройля должна быть много меньше размеров атомов и ионов.

Для атомов водорода эти величины становятся сравнимы при энергиях порядка 0,1 эВ., а для других атомов - при еще меньших энергиях.

При энергиях ниже этого предела относительное движение атомов надо рассматривать квантово-механически.

Процессы столкновений атомов и ионов лежащие в указанных энергетических пределах определяют свойства плазмы в газовом разряде, в газовых лазерах, магнито-гидродинамических генераторах, в верхних слоях атмосферы, в фотосфере солнца и звезд и т.д. Знание этих процессов важно также при исследовании путей построения термоядерных установок.

Указанная область энергий характерна также и тем, что ей соответствует вполне определенная экспериментальная методика которая быстро развивается за последнее время (ионные пучки, атомные пучки, пересекающиеся пучки, метод совпадений, совмещенные пучки и т.д.).

При много больших (мегавольтных) и при меньших энергиях техника эксперимента в атомных столкновениях оказывается совсем другой.

Таким образом, мы имеем энергетическую область которая допускает вполне определенные теоретические рассуждения, имеет свою экспериментальную методику и кроме того весьма важна для разнообразных и весьма актуальных прикладных вопросов.

Процессы которые могут происходить при столкновении атомов и ионов весьма разнообразны. Простейшим процессом является упругое столкновение, когда меняется только относительное движение частиц а состояние их электронных оболочек остается без изменения.

Если сталкивающиеся частицы обладают собственным или орбитальным моментом, то ориентация этих моментов может измениться - такой процесс также можно считать упругим, так как энергия относительного движения не меняется.

Далее следуют процессы возбуждения и девозбуждения атомов и ионов при их столкновениях, так называемые неупругие удары первого и второго ряда. Следующие по сложности - процессы перезарядки - когда один или несколько электронов переходят от одной частицы к другой сопровождающиеся возбуждением или девозбуждением.

I. УПРУГИЕ РАССОЕДИНЕНИЯ

В этом случае состояния сталкивающихся частиц до и после столкновения одинаковы. Энергия относительно движения не меняется - меняется только направление движения. Упругие столкновения являются единственным возможным процессом если энергия сталкивающихся частиц недостаточна для возбуждения атомов т.е. не превосходит нескольких электрон вольт. Однако благодаря большой разнице масс электронов и ядер обмен энергии между электронной оболочкой и энергией относительно движения атомов весьма затруднен и второе рассеяние в ряде случаев может преобладать вплоть до энергии в сотни электронвольт во много раз превосходящей энергетической порог.

Это как раз и означает что применимо адиабатическое приближение; электронная волновая функция меняется в соответствии с движением ядер, при разлете атомы остаются в тех же состояниях что и до столкновения, а переходов в другие состояния квазиклассикулы не происходит.

Условие адиабатичности, как мы увидим ниже состоит в том, чтобы при столкновении выполнялось соотношение неопределенности $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$, где ΔE - расстояние между двумя уровнями энергии квазиклассикулы, а Δt - время в течение которого происходит столкновение, или то время в течение которого уровни энергии сближаются до минимальной величины. Величину Δt можно приближенно выразить в ΔR - частице v - относительная скорость сталкивающихся частиц, а ΔR - часть в которой термы сближаются. Тогда условие адиабатичности (упругости) столкновения $(\Delta E \cdot \Delta R) / \hbar v \gg 1$. В такой частице называемся критерием Мессии, а безразмерный параметр ν называется параметром Мессии. Таким образом состояние частицы перед и после столкновения будет отличаться друг от друга тем если

$\nu \gg 1$ - состояние стабилизируется и частица попадает в стационарное состояние, а если $\nu \ll 1$ - состояние стабилизируется и частица попадает в стационарное состояние, а если $\nu \sim 1$ - состояние стабилизируется и частица попадает в стационарное состояние.

Рассмотрим прежде всего случаи взаимодействия диполя U(R). Если одна или обе сталкивающиеся частицы нейтральны, то из сильных расстояний преобладает поляризованные электронные оболочки. Иначе говоря $U(R) \sim -A/R^3$ ($A > 0$) при $R \rightarrow \infty$. Все эти силы связаны с поляризацией - смещением электронного облака атома относительно положительного заряженного ядра и с взаимодействием введенного дипольного момента атома с другой частицей. Для случая атом-атом $\nu = 4$ (Ван дер Вальсовские силы) или $\nu = 2$ (резонансные взаимодействия двух одинаковых атомов один из которых возбужден). Для случая атом-ион $\nu = 4$ (взаимодействие заряд - наведенный диполь).

При взаимодействии возбужденного атома водорода с ионом $\nu = 2$ (за счет линейного эффекта Штарка и случайного вырождения по ℓ).

Таким образом кроме случая двух однозарядных ионов когда кулоновские силы отталкивания преобладают всюду, во всех остальных случаях на больших расстояниях частицы притягиваются друг к другу. При малых R всегда преобладает отталкивание за счет кулоновского взаимодействия ядер и обменного взаимодействия заполненных электронных оболочек. Таким образом типичный вид функции U(R) изображен на рис. 1 - это кривая с минимумом причем если минимум обусловлен только поляризованными силами, то он очень мелкий (десятилетия или

Наконец наиболее сложны в теоретическом отношении процессы сопровождающиеся отрывом электронов от атомов и ионов, когда до и после столкновения имеется различное число свободных частиц.

Улетевшие электроны могут унести энергию так что в этом случае обе тяжелые частицы могут образовывать молекулу (ассоциативная ионизация $A + B \rightarrow AB + e$, $A + B \rightarrow AB + e$). Сюда же естественно отнести и обратные процессы - диссоциативного захвата и рекомбинации, хотя формально они относятся к области электронных столкновений.

В настоящих лекциях мы не сможем, конечно подробно рассмотреть все эти процессы, однако все они могут быть рассмотрены с более или менее единой точки зрения в указанной области энергий соответствующей медленным столкновениям.

Идея, которая лежит в основе теоретического описания всех этих процессов - это идея адиабатического приближения. Поскольку атомы движутся медленно электрона успевают как бы сделать много оборотов по своим орбитам, прежде чем положение атомов заметно изменится. Тем самым электронная оболочка приспособляется в каждый момент времени к данному положению атомных ядер и имеет такой же вид как если бы атомы покоились. Мы приходим таким образом к представлению о квази-молекуле которая образуется на время столкновения и может исполнять разработанные в молекулярной физике методы для исследования переходов между различными состояниями этой квази-молекулы.

Каждое состояние квази-молекулы характеризуется электронной волновой функцией χ и энергией U которые зависят от расстояния R между ядрами сталкивающихся атомов. Функции $U(R)$, потенциальные кривые или термы квазиклассикулы, будут играть основную роль в теоретическом описании медленных столкновений.

При больших расстояниях R между атомами волновая функция, может быть приближенно представлена как предельное асимптотическое, а энергия U - равна сумме энергии атомов. При малых расстояниях электронная волновая функция переходит в волновую функцию связанного атома с зарядом ядра Z равным сумме зарядов ядер сталкивающихся атомов. Энергия U(R) стремится при этом к энергии одного из состояний объединенного атома за вычетом энергии кулоновского взаимодействия ядер $Z_1 Z_2 / R$, которая очевидно стремится к ∞ при $R \rightarrow 0$.

Расчет волновых функций и потенциальных кривых многоэлектронных систем является весьма сложной задачей. С достаточной степенью точности она может быть сейчас решена лишь для одного или двух электронных систем. Однако часто из общих соображений мы можем сделать те или иные предположения о ходе потенциальных кривых и тем самым получить формулы для вероятностей переходов ввода небольшого число параметров. Задача теории поэтому в значительной степени состоит в том, чтобы указать методы, как по экспериментальным данным можно установить форму потенциальных кривых и как, используя полученные кривые, предсказать результаты других экспериментов.

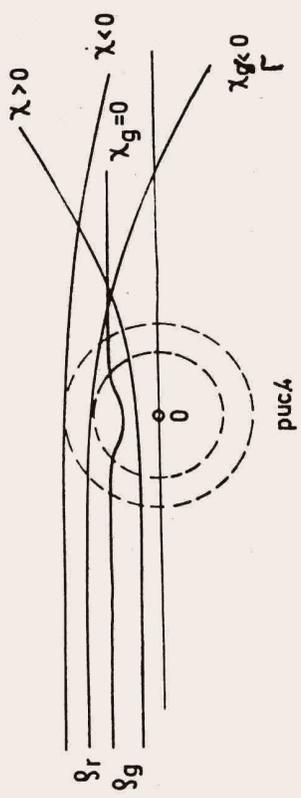


рис.4

Мы не будем рассматривать подробно. Выясним теперь как связана функция $\chi(\xi)$ и ее особенность с основной величиной в теории столкновений - эффективным сечением.

Для этого нарисуем плоскость, назовем ее плоскостью χ , и сделаем перпендикулярную к ней плоскость ξ . Пусть χ будет центром, т.е. радиус действия сил. Тогда χ будет элементом $d\chi$ в χ плоскости и $d\xi$ в ξ плоскости.

Таким образом $b(\chi) = \int \frac{d\xi}{d\chi} d\chi$. Из этой формулы видно, что классическое сечение $b(\chi)$ может обращаться в бесконечность лисс за счет обращения в нуль χ т.е. при $\chi=0, 1\chi, -1\chi, \dots$ (можно показать что в центральном поле угол рассеяния $\chi > \chi$ невозможен), лисс за счет обращения в нуль величины $d\xi/d\chi$. Первый случай носит название факта сияния (glory) и приводит к особенности эффективного сечения при рассеянии вперед ($\chi=0, -2\chi, \dots$) или назад ($\chi=-\chi, -3\chi, \dots$).

Аналогичное явление можно наблюдать при рассеянии света дождевыми каплями, при полете над облаками - в точке противплоской солнцу там где должна быть тень самолета видно яркое, слегка радужное пятно, которое связано с рассеянием солнечного света назад. Это же

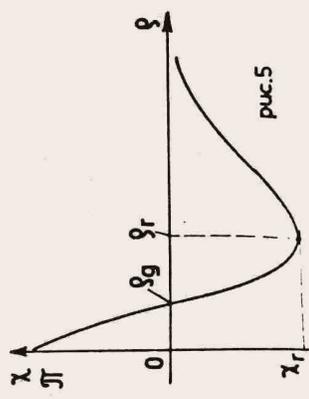


рис.5

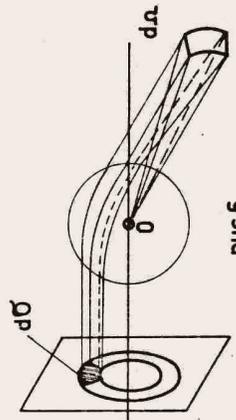


рис.6

даже сотни электрон-вольт - наименьшая яма для взаимодействия He - He ... и лежит при довольно больших R. Если же обе частицы могут образовать молекулу, то минимум в основном связан с обменными силами между электронами в незаполненных оболочках и составляет величину порядка одного или нескольких электрон-вольт.

Рассмотрим теперь траектории движения частицы в поле $U(R)$. Параметры характеризующие траекторию, это скорость v_∞ при $R \rightarrow \infty$ (относительная скорость в задаче двух тел) и параметр удара ξ - расстояние на котором пролетела бы частица от силового центра если бы взаимодействие существовало и частица двигалась бы по прямой. Величина которая характеризует рассеяние - это угол отклонения χ частицы от первоначального направления. Если траектория такова как это изображено на рис. 2, то мы будем считать угол χ положительным. Если же траектория огибает силовой центр (рис. 3) то будем считать χ - отрицательным. Очевидно, что $\chi > 0$ соответствует в среднем силе отталкивания, а $\chi < 0$ силе притяжения.

Рассмотрим теперь регулярный случай когда по мере уменьшения R сила притяжения сменяется силой отталкивания в соответствии с рис. 1 и видно качество χ при этом как будет меняться χ при изменении ξ при некоторой фиксированной скорости v_∞ .

При больших ξ , χ мало и отрицательно. По мере уменьшения ξ , χ убывает (возрастает по модулю) и достигает некоторого экстремума χ_r при $\xi = \xi_r$. Затем, когда наступает в действие сила отталкивания χ снова возрастает и проходит через нуль при некотором $\xi = \xi_g$ (в этом случае сила притяжения и отталкивания при движении частицы вдоль траектории в среднем уравновешиваются и на конец при $\xi \rightarrow 0$, $\chi \rightarrow +\chi$, (рассеяние назад).

Соответствующие траектории изображены на рис. 4. Зависимость χ от ξ изображена на рис. 5. Величина χ_r называемая углом радиусу зависит от формы потенциала $U(R)$ и от скорости частицы v_∞ . Можно так подобрать скорость что величина χ_r будет большим отрицательным числом или даже при некотором критическом значении v_∞ обратиться в бесконечность. Это означает что частица может сделать несколько или даже бесконечное число оборотов вокруг силового центра при специальном подборе v_∞ и ξ . Такой эффект носит название закручивания (orbiting).

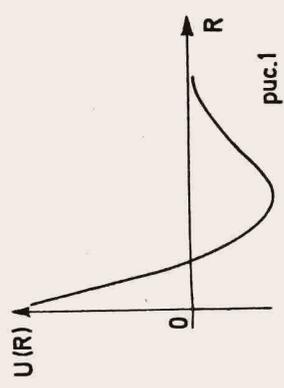


рис.1



рис.2

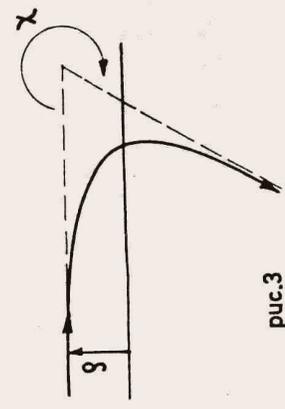


рис.3

отношению глубины потенциальной ямы к энергии колеблющихся частиц. Удивляясь что трудно наблюдать рассеяния на углах меньших чем $0,5 \cdot 10^{-10}$, можно заключить, что эффекты радиус и сияния на фазе при энергиях до $\sim 10^5$ эВ в случае химической потенциальной ямы, и вплоть до нескольких эВ в случае полупроводниковой ямы.

Рассмотрим теперь какие изменения нужно внести в рассмотренную карту если рассмотреть движение атомов вращающегося механически. Прежде всего следует учесть что в квантово механическое понятие с траектории и о параметре удара ξ является действительным.

Вместо суммирования по всем траекториям приходим к рассеянию на данный угол здесь нужно суммировать по всем потенциальным волнам, каждая из которых соответствует рассеянию с определенным моментом количества движения $M = \hbar(k_1 \sin \theta_1 + k_2 \sin \theta_2 + \dots)$. Каждая парциальная волна дает вклад в рассеяние на всевозможные углы однако складывать нужно не эффективное сечение, а амплитуду рассеяния - комплексные числа и лишь квадрат модуля амплитуды, дает дифференциальное эффективное сечение $\sigma(\theta)$. В связи с этим возможна интерференция, потенциальные амплитуды рассеяния на заданный угол могут гасить друг друга.

Соответствующая формула для амплитуды рассеяния хороша известна $f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta)$

Здесь $k = p/\hbar = \sqrt{2mE}/\hbar$, P_l - полином Лежандра, - быстро осциллирующая парциальная волна, δ_l - фаза рассеяния для l -й функции при большем l . В нашем полуклассическом случае, когда длина волны де-Бройля частоты мала по сравнению с радиусом рассеивателя, вклад в эффективное сечение вносит только парциальная волна. За счет быстрой осцилляции волны гасит вклад от соседних той части суммы где большое число радиусов l и $l+1$. При больших значениях l и $l+1$ можно считать $l \approx l+1$ и тогда $P_l(\cos \theta) \approx P_{l+1}(\cos \theta)$.

В этом случае $f(\theta) \approx \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \approx \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta)$

В формулировке рассеяния волны в данном направлении θ принимает участие лишь сравнительно узкий интервал значений l и таким образом мы устанавливаем соответствие между квантовым и классическим механизмом. Можно вычислить фазу рассеяния полуклассически. Для этого надо рассмотреть классическую траекторию движения с момента t_0 вычислить вдоль нее интеграл действия $\int_{t_0}^t p \cdot dx - \int_{t_0}^t H dt$, а δ_l - элемент пути вдоль траектории и сравнить с аналогичным интегралом для свободной частицы. Обе траектории можно рассматривать в пределах шара большого радиуса. Устремляя радиус шара к ∞ получим что разность действий равна полуклассическому фазу. Другой способ расчета полуклассической фазы имеется например в книге Ландау и Лифшица [1].

Классические формулы для эффективного сечения получаются если разложить фазу χ в ряд Тейлора сохранив три члена (причем линейный член сокращается с одним из показателей l в асимптотике полиномов P_l) заменить сумму интегралом и вычислить его пренебрегая зависимостью от l множителя при экспоненте.

Таким образом соотношения между фазой χ и углом рассеяния можно охарактеризовать следующим графиком - экстремуму угла соответствует точка перегиба для фазы (радиуса), а экстремуму фазы - нулевой угол рассеяния (сияние).

В обоих случаях нужен более точный расчет амплитуды рассеяния чем в обычном классическом рассеянии.

явление наблюдается в горах, когда тень человека проектируется на облака, а вокруг головы видно яркое сияние как у святых на иконах (отсюда и происходит название).

Второй случай когда особенности эффективного сечения возникает вследствие экстремальности угла отклонения приводит к особенностям эффективного сечения при $\chi = \chi_c$ и носит название эффекта радуги. Природа этого явления та же что и атмосферной радуги - при рассеянии света круглых капель свет концентрируется в направлении соответствующему экспериментальному отклонению луча.

Отметим, что при измерении рассеяния мы не можем отличить углы рассеяния $\chi = \theta$, $\chi = -\theta$, $\chi = -2\theta$ и θ итд. Мы не можем определить, отклоняется ли частица от силового центра или отбрасывает его и сколько оборотов она сделала вокруг центра, поскольку мы наблюдаем лишь конечный результат - направления движения рассеянной частицы. Поэтому целесообразно ввести вместо угла отклонения χ угол рассеяния θ который меняется лишь в пределах от 0 до π по правилу

$$\begin{aligned} \theta &= \chi, & \text{при } 0 < \chi < \pi \\ \theta &= -\chi, & \text{при } -\pi < \chi < 0 \\ \theta &= 2\pi + \chi, & \text{при } -2\pi < \chi < -\pi \\ \theta &= -2\pi - \chi, & \text{при } -2\pi < \chi < -3\pi \end{aligned}$$

При определении дифференциального сечения угол θ нужно просуммировать по всем значениям χ и ξ соответствующим данному θ , так что вклад в рассеяние на данный угол вносят траектории с различными параметрами удара ξ . На рисунке 7 показана зависимость θ от χ и ξ . При $\theta < \theta_c$ каждому значению θ соответствует три значения ξ . Соответственно, каждая из трех ветвей $\theta(\xi)$ вносит свой вклад в эффективное сечение. Соответствующие вклады и полное суммарное сечение изображены на нижнем графике.

На участке $0 < \theta < \theta_c$ оно складывается из трех ветвей $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ в на участке $\theta_c < \theta < \pi$ из одного сечения σ_1 и одного сечения σ_2 в области $\theta > \theta_c$ темной. Точно также в случае радуги на левых каплях светлая сторона лежит внутри радуги первого порядка (малой дуги) и вне радуги второго порядка (большой дуги). В промежутке между двумя радугами небо является более темным.

В рассеяние на малые углы вносят доклада две области - прежде всего большие параметры удара когда траектории почти прямые и кроме того область близкая к $\xi = \xi_c$. Мы рассмотрели здесь простейший случай.

Если же $\chi_c < \chi < \pi$ то существуют траектории огибающие центр, которые являются особенностью в сечении при рассеянии назад и количество ветвей на рис. 7 возрастает. Область $0 < \theta < \theta_c$ в которой находится светлая сторона радуги и в которой эффективное сечение имеет сложную структуру очевидно будет уменьшаться по мере увеличения энергии частиц.

По порядку величины θ_c равен

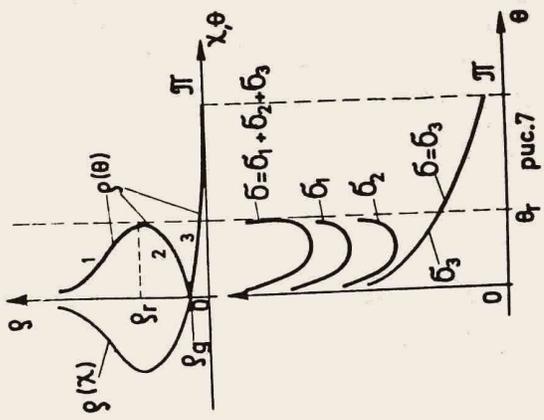


рис. 7

В случае радуги третий член разложения фазы в ряд Тейлора исчезает и нужно учитывать кубический член. В случае сияния нужно использовать асимптотику полиномов P_n при малых ϕ . Результаты этих более подробных расчетов состоят в том, что амплитуда рассеяния в эффективное сечение в осmium случаях не обращается в бесконечность и остаются конечными. Вместо зависимости $\chi(\lambda)$ мы вводим здесь зависимость от ξ по формуле $m\sqrt{\xi} = \lambda \lambda_0$. В полуклассическом случае целым χ соответствуют очень близкие друг другу точки на оси ξ .

Если мы рассмотрим, в частности радугу, то классическое эффективное сечение радуги в окрестности угла радуги изображается суммой $b_1 + b_2$ (b_1 не связано с радугой). Сравнение с квантовым расчетом дано на рис. 9. Классическая кривая получается, если следовать осцилляции квантовой кривой. В запрещенной области $\phi > \phi_c$ квантовый расчет дает осцилляции, но для $\phi < \phi_c$ и ϕ вблизи ϕ_c осцилляции χ и χ в зависимости от ϕ имеют вид, который можно объяснить как результат интерференции двух амплитуд рассеяния соответствующих сечений b_1 и b_2 . Также вторичные максимумы можно наблюдать в атмосферной радуге. Теоретически должно существовать осцилляции связанные с интерференцией сечений b_1 с $b_2 + b_3$, однако траектории при $\phi \approx \phi_c$ для них сильно различаются, разность фаз очень велика и эти осцилляции практически ненаблюдаемы.

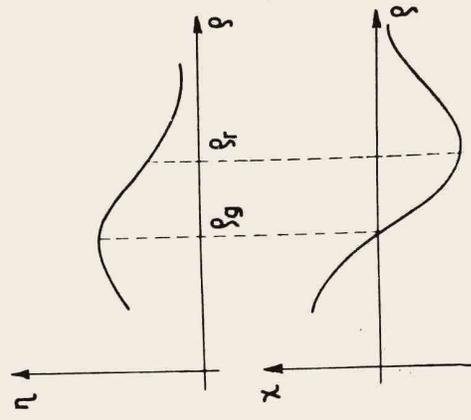


рис.8

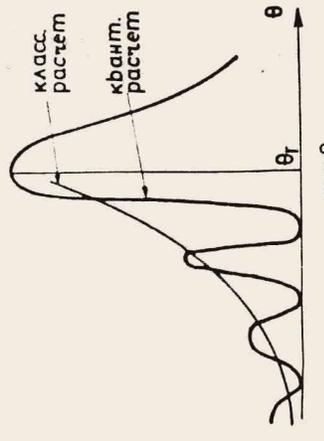


рис.9

В случае сияния квантовый расчет дает такие же результаты как дифракция на круглом отверстии - амплитуда рассеяния пропорциональна функции Бесселя $J_n(\lambda\phi)$, так, что сравнение классического и квантового расчета для эффекта сияния дает следующий результат (рис. 10). Опять таки осцилляции происходят за счет интерференции между рассеянием на угол χ и угол χ , т.е. между сечениями b_1 и b_2 при углах ϕ близких к нулю и сечение рассеяния на нулевой угол остается конечным.

В тех случаях когда потенциал взаимодействия убывает быстрее чем $1/\sqrt{r}$ акkuratные рассмотрение рассеяния на малые углы при далеких пролетах также приводят к тому что и сечение b_1 не расходится при $\phi \rightarrow 0$. Интерференция между сечениями b_1 и $b_2 + b_3$

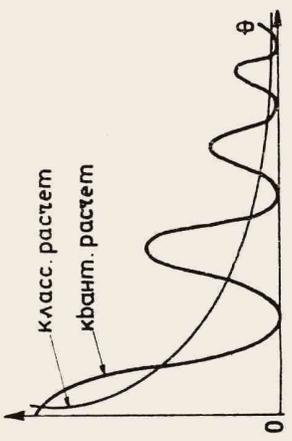


рис.10

-(сечение сияния) приводит к осцилляциям в интенсивности рассеяния на малые углы при изменении энергии. Таким образом учет квантовых эффектов приводит к тому, что дифференциальное эффективное сечение осциллирует сложным образом в зависимости от энергии и угла рассеяния. Эти осцилляции связаны с интерференцией равновесных классических ветвей рассеяния изообращенных на рис. 7 т.е. с тем что один и тот же угол рассеяния при данной энергии может получиться для трех различных траекторий. Кроме того квантовое рассмотрение уничтожает ряд особенностей классического сечения в эффекте радуги, сияния и при рассеянии на малые углы дальнедействующими силами.

Диспопотно отметить, что имеется далеко идущая аналогия между рассеянием света каплями воды в атмосфере и рассеянием атомов друг на друга. Причина этого в оптико-механической аналогии квантовой механики, в также в том что соотношение между длиной волны де Бройля атома и его размерами, по порядку величины такое же что и соотношение между длиной волны видимого света и размерами капли дождя или крупных капель в облаках.

2. РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА И ДРУГИЕ РЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Важнейшим свойством резонансной перезарядки является то, что в резонансе происходит обмен энергией между ионами и электронами. В резонансе ионы могут захватывать электроны, а электроны могут отдавать ионы. Этот процесс может происходить в газе, в жидкости, в твердом теле. В частности, в газе и жидкости этот процесс происходит в результате столкновения иона с электроном. В твердом теле этот процесс происходит в результате взаимодействия иона с электронами кристаллической решетки. В жидкости этот процесс происходит в результате взаимодействия иона с молекулами жидкости. В газе этот процесс происходит в результате столкновения иона с атомами газа. В жидкости этот процесс происходит в результате взаимодействия иона с молекулами жидкости. В твердом теле этот процесс происходит в результате взаимодействия иона с электронами кристаллической решетки.

Большое сечение резонансной перезарядки является основным методом получения быстрых пучков нейтральных атомов так как перезарядка в большинстве случаев происходит практически без отклонения пучка.

Таким образом этот процесс важен во многих отношениях. В то же время, благодаря тому что эффективное сечение резонансной перезарядки при больших расстояниях между частицами когда существенной оказывается поведенческой волновой функции электрона лишь вблизи от атома и несущественно ее поведение внутри атома. Это позволяет построить сравнительно простую теорию процесса. Таким образом здесь сочетаются возможность процесса в различных прикладных областях, сравнительная простота эксперимента и простота теоретического описания. Поэтому резонансная перезарядка является одним из наиболее изученных процессов.

Прежде всего рассмотрим, как ведут себя потенциальные кривые в случае перезарядки. Для простоты можно заменить каждый ион

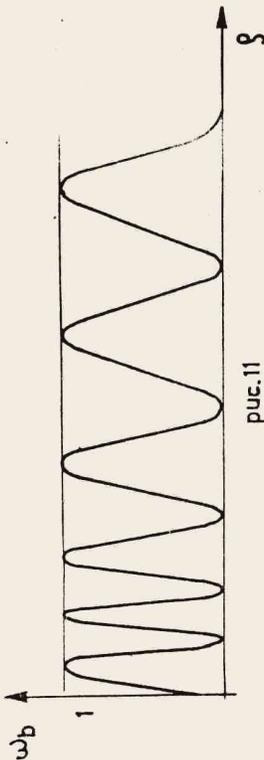


рис.11

- быстрая осцилляция между нулем и единицей при малых z и затем быстрый спад до значений близких к нулю.

Если теперь произвести усреднение ψ в той области где эта вероятность осциллирует, то в итоге до некоторой величины z_0 можно считать $\omega_A \approx 1/2$ и при $z > z_0, \omega_A = 0$.

Тогда сечение перезарядки будет равно $\sigma = \frac{1}{2} \pi z_0^2$.

Это приближение имеет простой физический смысл - при достаточно тесных столкновениях электрон как бы забывает около которого атома он находился до столкновения и вероятность обнаружить его около каждого из атомов одинакова.

Система из двух ионов и электрона в случае резонансной перезарядки аналогична системе из двух классических маятников одинаковой частоты между которыми имеется слабая связь (рис. 12).

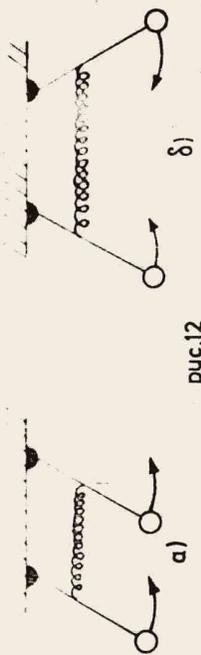


рис.12

Тогда нормальными колебаниями этой системы будут колебания обоих маятников в фазе и противфазе. Между частотами этих колебаний будет иметься небольшая разность Δ . Если мы воспользуемся в начале Δ перейти от одного маятника к другому. Колесение будет с частотой Δ переходить от одного маятника к другому. Моделью процесса перезарядки будет нестационарная механическая система в которой сначала возбужден один маятник а взаимодействие системы в которой сначала включается на некоторое время (столкновение) и снова выключается (разлет). Энергия колебания перераспределяется тогда между обоими маятниками - эта энергия пропорциональна вероятности нахождения электрона возле каждого из атомов. В процессе столкновения колебания много раз переходят от одного маятника к другому (электрон многократно переходит от одного атома к другому).

Таким образом сечение определяется величиной критического параметра z_0 который указывает на место где кончается осцилляция вероятности перезарядки ω_A . Очевидно, что z_0 определяется условием что аргумент $\frac{1}{2} \pi z_0$ равен Δz_0 по порядку

эффективной потенциальной ямой и рассматривать движение электрона в поле двух одинаковых потенциальных ям.

Известные симметрии задачи относительно отражения в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра и лежащей по середине между ними, волновые функции должны быть либо симметричны либо антисимметричны относительно отражения в этой плоскости.

На больших расстояниях интересующие нас волновые функции будут иметь приближенный вид $\psi_A = \psi_0 + \psi_0', \psi_B = \psi_0 - \psi_0'$ где ψ_0 и ψ_0' - волновые функции электрона в одной и в другой потенциальной яме соответственно. Симметричная волновая функция для основного состояния электрона в яме приводит к более низкой энергии ψ_0 антисимметричное ψ_0' лежит несколько выше. При $R \rightarrow \infty$ обе энергии близки к U_0 лежат несколько выше. При $R \rightarrow \infty$ обе энергии близки друг другу и равны суммарной энергии электронных оболочек атома и иона, так, что в пределе $R \rightarrow \infty$ мы имеем вырождение, физическое приращение которого в том, что электрон может находиться с одинаковой энергией в одной из двух ям. Таким образом мы должны рассматривать здесь два термина $U_+(R)$ и $U_-(R)$.

В каждом из этих состояний электрон локализован и находится с одинаковой вероятностью около одного или около другого иона. Локализовать его можно лишь ввав суперпозицию обоих молекулярных состояний.

Сделаем теперь основное для теории перезарядки предположение, что никаких переходов между молекулярными состояниями в процессе перезарядки не происходит. Иначе говоря, квадрат модуля коэффициентов при функциях ψ_+ и ψ_- линейная комбинация которых описывает электронную волновую функцию, не изменяется в процессе столкновения, меняется только их относительная фаза, что и приводит к перезарядке. Таким образом перезарядку можно рассматривать как интерференцию между молекулярными состояниями в не как реальным; переход между адiabатическими состояниями системы.

Предположение об адiabатическом газетити каждого из состояний означает, что полная волновая функция ψ меняющаяся со временем имеет вид $\psi = a_+ \exp(i\epsilon_+ t) \psi_+ + b_- \exp(i\epsilon_- t) \psi_-$. Отсюда видно, что нужны причём константы a_+ и b_- и конечные пределы в интегралах выбираются так, чтобы удовлетворить начальным условиям. Вынося один из множителей за скобки имеем: $\psi = e^{i\epsilon_+ t} \psi_+ \left[a_+ + b_- \frac{e^{-i(\epsilon_+ - \epsilon_-)t}}{\psi_+} \psi_- \right]$.

Пусть при $t \rightarrow -\infty$ электрон находится около иона а. Это означает, что до столкновения волновая функция ψ точностью до множителя имела вид $\psi = \psi_+ = (\psi_+ + \psi_+) = 2\psi_+$. Отсюда видно, что нужно положить $a_+ = b_- = 1/\sqrt{2}$ в нижний предел во втором интеграле взят $-\infty$ (предел в первом интеграле несуществствен). Тогда в пределе при $t \rightarrow +\infty$ получаем

$$\psi_{t \rightarrow +\infty} = e^{i\epsilon_+ t} \left[\psi_+ \frac{1 + \exp(-i(\epsilon_+ - \epsilon_-)t)}{2} + \psi_- \frac{1 - \exp(-i(\epsilon_+ - \epsilon_-)t)}{2} \right],$$

где $\Delta \epsilon$ обозначена разность $\epsilon_+ - \epsilon_-$. Квадрат модуля коэффициентов при ψ_+ и ψ_- дают соответственно вероятности w_+ и w_- того что электрон после столкновения окажется около частицы а или б

$w_+ = \cos^2 \left(\frac{\Delta \epsilon t}{2} \right), w_- = \sin^2 \left(\frac{\Delta \epsilon t}{2} \right)$.

Сменим теперь в формуле для w_+ - вероятности перезарядки интегрирование по времени - интегрированием вдоль элемента траектории Δx считая для простоты скорость v всегда одинаковой и вынося ее из подинтеграла. Тогда $w_+ = \cos^2 \left(\frac{\Delta \epsilon}{2 v} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta x dt \right)$.

Интеграл в этой формуле зависит очевидно от формы траектории и от величины $\Delta \epsilon$ но не зависит от скорости v . В атомной системе единица этот интеграл порядка единиц при малых параметрах удара Δx быстро убывает с возрастанием z . Следовательно аргумент $\Delta \epsilon \Delta x / v$ велик при малых z (малая скорость v) и быстро убывает с возрастанием z . Для ω_A мы можем нарисовать следующий график:

Наиболее прямым подтверждением описанного выше механизма перезарядки были опыты Эверхарта и др. [6] по исследованию дифференциального эффективного сечения резонансной перезарядки в которм непосредственно наблюдались максимумы и минимумы на рис. 11. Рассматривалось рассеяние на малые углы, а в этом случае как известно (см. напр. [7]) при фиксированном параметре удара θ угол отклонения θ обратно пропорционально квадрату скорости, так что наблюдения перезарядку при фиксированном произведении θv мы фиксируем θ . Вероятность перезарядки можно написать тогда в виде

$$\omega_{\theta} = \left[\sin \left(\frac{\pi}{2} \theta (vE) \right) \right]^2$$

откуда видно что при фиксированном θv максимумы и минимумы ω_{θ} рассматриваемые как функции θ должны быть эквидистантными (см. рис. 14). Эта эквидистантность действительно наблюдалась. Правда вероятность ω при осцилляциях не находила до нуля и до единицы, что указывало в частности на то, что помимо адiabатических процессов идут некоторые неупругие, уменьшающие несколько коэффициенты при ω . ω по модулю и направлению имеет интерференцию. Другая причина, нарушающая

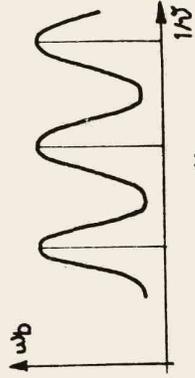


рис. 14

интерференцию состоит в том что в состоянии ψ ψ эффективная потенциальная энергия $U_{\text{эф}}$ и $U_{\text{эф}}$ разная и следовательно траектории классической частицы будут разными и строго говоря, нельзя раздвинуть бесконечно далеко одну траекторию, не выйдя из сферы действия потенциала для расчета траектории. Следует учитывать среднее $(U_{\text{эф}} + U_{\text{эф}})/2$, конечно такой подход является нестрогим. Конечно если рассматривать движение ядер квантово-механически, то эти трудности не возникают. Однако оказывается более строгое рассмотрение возможно и при сохранении классического представления о движении ядер. Для этого нужно сравнить два фазовых интеграла действия $\int p \cdot dx - Et$ и $\int p \cdot dx - Et$ - импульс частицы в поле $U_{\text{эф}}$, $U_{\text{эф}}$ - соответствующий для двух траекторий в поле $U_{\text{эф}}$, $U_{\text{эф}}$ с одинаковой полной энергией и углом отклонения (но с разными параметрами удара θ и θ - см. рис. 15).

Пределы интегрирования нужно брать так как это изображено на рисунке 15. Искомая разность фаз получается как предел разности обоих интегралов если пределы интегрирования усреднить к бесконечности (стрелки на рисунке).

Кроме того за счет неодинаковости дифференциальных эффективных сечений при рассеянии на угол θ интерференция нарушается и дифференциальное эффективное сечение не доходит до нуля.

В опытах по измерению дифференциального сечения наблюдается очень большое число максимумов (в некоторых опытах прослежено до 18 переходов электрона от одного атома к другому и обратно) тем самым эксперимент дает чрезвычайно большую информацию о деталях взаимодействия атомов и позволяет получить от опыта форму

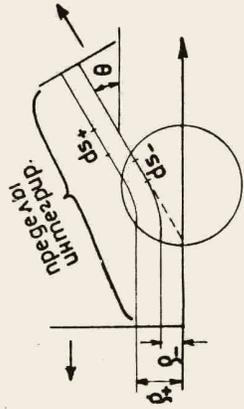


рис. 15

величины равен единице. Поскольку это выражение быстро меняется с изменением θ , то при $\theta \gg \theta_0$ ω_{θ} будет быстро убывать при $\theta < \theta_0$ - быстро осциллирует. Сведя же что для оценки этого выражения нужно знать как убывает величина Δx с возрастанием расстояния между атомами R . Для оценки порядка величины Δx можно воспользоваться теорией возмущений и вычислить среднее значение энергии для функции $\psi_{\text{эф}}$ и $\psi_{\text{эф}}$. Тогда величина Δx определяется величиной обменного интеграла $A = \int \psi_{\text{эф}} \psi_{\text{эф}} dx$, где интегрирование происходит по всему объему в V - потенциала взаимодействия электрона с одной из потенциальных ям. Произведение $\psi_{\text{эф}}$ $\psi_{\text{эф}}$ при больших R весьма экспоненциально мало и поэтому интеграл A также экспоненциально мал, порядок величины его определяется значением которого новая функция ψ имеет в яме ψ . На больших расстояниях ψ от атома волновая функция электрона имеет вид $R^{-1} \exp(-\frac{1}{2} \sqrt{2m} R)$, где ψ - энергия связи электрона (потенциал ионизации), m масса электрона, а R^{-1} - некоторый полином. При больших R изменение ψ определяется в основном экспонентой, а полином можно заменить некоторой константой (обычно много больше единицы). Таким образом в атомных единицах ($\hbar = m = e = 1$) ψ имеет оценку

$$A(R) \sim \exp(-\sqrt{2m} R) \int \psi_{\text{эф}} \psi_{\text{эф}} dx \sim \frac{1}{R} \exp(-\sqrt{2m} R)$$

Тогда для θ_0 имеем оценку

$$\frac{1}{2} \exp(-\sqrt{2m} \theta_0) \sim 1, \quad \theta_0 \frac{1}{2} = \sqrt{2m} \theta_0, \quad \theta_0 = \frac{1}{2} \sqrt{2m} \theta_0 = \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2}$$

или же в произвольных единицах

$$\theta_0 = \frac{\pi}{4} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{2m} \right)^2 \right]$$

Эта формула является приближенной и, кроме того, содержит неопределенную константу C . Однако из нее можно сделать следующие выводы. 1. Имеется линейная зависимость между θ_0 и $\sqrt{2m}$. Иначе говоря сечение медленно убывает с возрастанием V - скорости столкновения.

2. Сечение обратно пропорционально потенциалу ионизации (или энергии электронного сродства при перезарядке органического иона и атома). На самом деле эта зависимость еще более резкая так как потенциал ψ при малых R имеет высокую степень и константа C возрастает. Оба эти утверждения (особенно первое) хорошо подтверждаются на опыте.

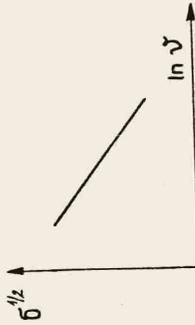


рис. 13

Конечно, написанные формулы являются лишь грубой оценкой. Возможны более точные оценки Δx , аккуратное вычисление интеграла $\int \psi_{\text{эф}} \psi_{\text{эф}} dx$, учет различных поправок и т.д. Таким расчетом псевдены десятки работ [2-5]. Мы не будем рассматривать здесь эти работы и их результаты, отметим только, что при больших скоростях вероятность перезарядки начинает резко падать, т.к. переход электрона от одной частицы к другой меняет энергии системы и резонанс нарушается. Это происходит тогда, когда скорости v сталкивающихся частиц становится сравнимой со скоростью электрона в атоме т.е. с $v_0 = \sqrt{2m}$.

Порядок величин критического параметра удара θ_0 разный для разных атомов и разных энергий, однако при малых энергиях сечений он всегда значительно больше размеров атомов так что сечения сильнее газокINETического. Например для водорода ($H^+ + H$) $\theta_0 \sim 80$, при энергии ~ 100 эв. Для атомов с меньшим потенциалом ионизации эта величина значительно больше.

3. НЕУПРУГИЕ ПРОЦЕССЫ В ДИСКРЕТНОМ СПЕКТРЕ

В тех случаях когда в результате столкновения атомов энергия электронной оболочки меняется, мы неизбежно вынуждены рассматривать не одно а несколько (по крайней мере две) состояния. Казимолекулы и рассматривать переходы между этими состояниями.

Ранее мы уже сформулировали условие Мессе, согласно которому переходы могут происходить между энергетически близкими состояниями. Простейшим будет случай когда при некоторых неядерных распадах два термина сближаются а остальные остаются достаточно далеко. Тогда мы можем выделить эти два состояния и упростить задачу, пренебрегая взаимодействием с остальными состояниями и считать вероятность перехода в эти состояния равными нулю.

Поэтому первый вопрос который нужно исследовать состоит в том, каковы условия сближения или пересечения двух термов квази-молекулы. Этому вопросу посвящена известная теорема Веймана-Вигнера. Согласно этой теореме две потенциальные кривые однократной симметрии не могут пересекаться. Прежде всего уточним что понимается под симметрией состояния квазимолекулы.

Система из нескольких электронов движущихся в поле однократных ядер и взаимодействующих между собой обладает сферической осевой симметрией, а также симметрией отражения относительно плоскости, проходящей через ось соединяющую ядро. Отсюда легко можно получить, что волновая функция электронов Ψ при повороте на 2π вокруг вертикальной оси умножается на множитель $e^{i\lambda 2\pi} = e^{i\lambda 4\pi}$. Соответственно между собой оси умножения не зависит от знака λ . Соответственно мы имеем Σ, Π, Δ и т.д. термины, причем все они λ являются целыми числами. Если λ нечетно, то термины называются энергетически вырожденными. Если λ четно, то термины называются энергетически невырожденными. Если λ нечетно, то термины называются энергетически вырожденными. Если λ четно, то термины называются энергетически невырожденными. Если λ нечетно, то термины называются энергетически вырожденными. Если λ четно, то термины называются энергетически невырожденными.

Значение λ характеризует симметрию состояния. Оно имеет простую физическую интерпретацию: λ - это количество движения на межъядерную ось - величина, которая является интегралом движения, так, что можно классифицировать состояния квази-молекулы по значениям этой величины. Другим интересным свойством являются симметричные координатной волновой функции. Однако не переставим ли электронов является полней электронной спиной молекулы. Например для молекулы водорода возможны синглетное (симметричные относительно перестановки координат электронов, $S=0$) и триплетные (антисимметричные, $S=1$) состояния.

Все эти вопросы подробно рассматриваются в общей теории симметрии в квантовой механике. Для нас же важно лишь то, что силу одних свойств симметрии метрический элемент $\int \Psi^* \Psi d\tau$ равен нулю если λ_1 и λ_2 относятся к разным классам симметрии а оператор \hat{V} обладает той же симметрией что и оператор энергии системы.

Свойства симметрии системы могут быть применены. Так например проекция орбитального и спинового момента на ось молекулы являются интегралами движения и могут характеризовать состояние системы лишь до тех пор пока мы не учитываем малое отклонение спин-орбитального взаимодействия. Тогда уже только суммарная проекция спинового и орбитального момента будет строгой интегралом. Рассмотрим теперь нашу молекулу в приближении двух состояний которые нас интересуют и будем считать, что все остальные состояния далеко. Тогда если выбрать в качестве базиса некоторую линейную

Наиболее чистым и удобным для наблюдений случаем является столкновение двух атомов гелия, когда электронные оболочки не обладают спиновым и орбитальным моментом, а спинидер равен нулю. При энергиях порядка нескольких сот Эв, и рассеяния на 45° в лабораторной системе, интерференционные максимумы отстоят друг от друга на расстоянии $\Delta R \sim 10^{-10}$ см. Экспериментально эти максимумы наблюдались в случае рассеяния $He^+ + He$, где они создают тонкую структуру на фоне максимумов и минимумов связанных с перезарядкой. При столкновении $He^+ + He$ когда ядра He являются ядрами легкого изотопа He^4 обменная структура исчезает а перезарядочная - остается. Исследование социальной этого типа весьма полезно для определения из опыта формы потенциальных кривых.

Если сталкиваются между собой атомы обладающие орбитальными механическими моментами, то при столкновении обменный момент является столкновением. Простейшим случаем является столкновение двух атомов, трехкратно вырожденное при $R \rightarrow \infty$. В состоянии Σ - состояние и невырожденное Δ определяет частоту интерференционных максимумов. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционных максимумов. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционных максимумов. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционных максимумов.

2.15. Переориентация момента при столкновении атомов

Если сталкиваются между собой атомы обладающие орбитальными механическими моментами, то при столкновении обменный момент является столкновением. Простейшим случаем является столкновение двух атомов, трехкратно вырожденное при $R \rightarrow \infty$. В состоянии Σ - состояние и невырожденное Δ определяет частоту интерференционных максимумов. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционных максимумов. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционных максимумов.

В тех случаях, когда перезарядка, передача возбуждения, спиновый обмен и т.д., происходит между атомами обладающими орбитальным моментом, то необходимо рассматривать оба соответствующих процесса совместно и рассмотрение соответственно усложняется.

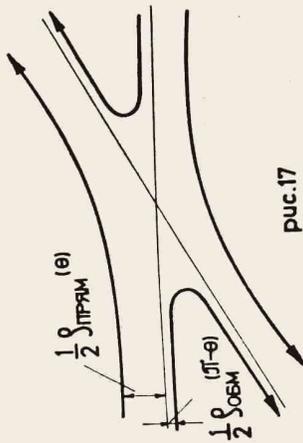


рис. 17

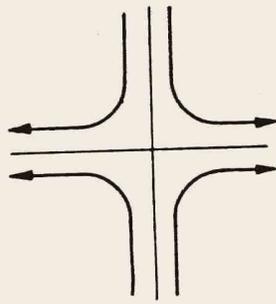


рис. 18

комбинации этих состояний, т.е. оператор энергии запишется в виде матрицы второго порядка

$$H(R) = \begin{pmatrix} H_{11}(R) & H_{12}(R) \\ H_{21}(R) & H_{22}(R) \end{pmatrix}$$

удовлетворяющей условию эрмитовости $H_{11} = H_{11}$, $H_{12} = H_{21}$, $H_{22} = H_{22}$. Собственные значения этой матрицы и будут интересующими нас термическими $E_1(R)$ и $E_2(R)$. Решая вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0 \quad E_{1,2} = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11}-H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2}$$

получаем для E_1 и E_2 формулу $E_{1,2} = \frac{H_{11}+H_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{11}-H_{22})^2}{4} + |H_{12}|^2}$ откуда видно, что для выполнения равенства $E_1 = E_2$ нужно выполнить сразу три условия

$$H_{11}(R) = H_{22}(R), \quad R_0, \quad H_{12} = 0, \quad \text{Im } H_{12} = 0.$$

Между тем, варьируя R мы можем удовлетворить всеобщее говоря только одно из условий и таким образом пересечение термов является особым случаем. Если оператор H зависит от трех параметров можно подобрать их так чтобы удовлетворить все три условия. Правда в тех случаях когда оператор энергии вещественен, можно в качестве базиса выбрать вещественные функции. Тогда H_{12} вещественен и уравнение $E_1 = E_2$ можно выполнить лишь два условия, т.е. нужно лишь 2 параметра. Но в нашем распоряжении есть один параметр и следовательно пересечение термов является исключительным случаем. Все эти соображения оказываются несправедливыми если оба рассматриваемых терма имеют разную симметрию.

В этом случае матричный элемент H_{12} автоматически обращается в нуль и никаких препятствий к пересечению уровней не возникает.

Особенно важным является случай когда рассматриваемая система обладает приближенной симметрией. Тогда оператор энергии H можно разбить на две части $H(R) = H_0(R) + H_1(R)$. Если H_0 можно разбить на две части $H_0(R) = H_0(R) + H_1(R)$. Если H_0 обладает более высокой симметрией, так что если пренебречь возмущением H_1 , то два терма пересекаться не будут. Учет H_1 приводит к раздвиганию термов так что в окрестности точки пересечения возмущенные, реальные термы имеют вид двух ветвей гиперболы, а невозмущенные - являются их асимптотами (рис. 19).

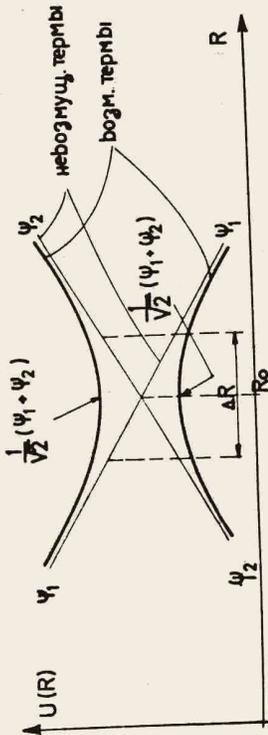


рис.19 Тогда область $R \times R_0$ называется областью псевдопересечения двух термов.

Вдали от точки псевдопересечения возмущенные и невозмущенные волновые функции близки друг к другу. Внутри области ΔR - возмущенные волновые функции являются линейными комбинациями невозмущенных и при $R=R_0$ входят в эту линейную комбинацию с равными весами. Задача состоит в том чтобы выяснить как будет вести себя

квазимолекула если в процессе сближения атомов межъядерное расстояние R переходит точку псевдопересечения, а в начальные состояния такие же состояния находятся в одном из состояний ψ_1, ψ_2 . Будет ли система следовать по возмущенному терму (т.е. перейдет в состояние ψ_2) или по невозмущенному (останется в состоянии ψ_1)?

В этом случае мы можем ограничиться приближением двух состояний т.е. записать стационарную электронную волновую функцию Ψ в виде $\Psi = a(t)\psi_1 + b(t)\psi_2$. Тогда в каждый момент времени t $|a(t)|^2$ и $|b(t)|^2$ дают вероятности того что система находится в состояниях ψ_1, ψ_2 соответственно. Начальное условие, что система сначала находилась в состоянии ψ_1 соответствует условию $|a(0)| = 1$, $b(0) = 0$.

Нужно найти значения a, b в конечный момент времени. Вязном случае начальное условие становится до предельного точки псевдопересечения, а конечное состояние ищется после прохождения этой точки. Подставим волновую функцию Ψ в написанном выше виде в уравнение Шредингера $H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$

и пренебрегаем зависимостью функций ψ_1, ψ_2 от времени в окрестности точки псевдопересечения. Умножим далее полученное уравнение на ψ_1, ψ_2 и проинтегрируем по электронным состояниям. Тогда мы приходим к системе двух уравнений для коэффициентов a и b

$$i\hbar \dot{a} = H_{11}a + H_{12}b$$

$$i\hbar \dot{b} = H_{21}a + H_{22}b$$

где коэффициенты H_{ik} являются функциями времени. В такой системе уравнений мы приходим всегда, если ограничиваемся приближением двух состояний - возможно конечно приближение трех и т.д. высшего числа состояний - соответственно возрастает число уравнений и число неизвестных коэффициентов a, b, \dots

То существует написанная система уравнений является уравнением n уравнений n переменных, в котором n комплексных и n действительных параметров H_{ik} и t .

Самосогласованность матрицы H т.е. $H_{12} = H_{21}$ и условие $H_{11} = H_{22}$ приводит к тому что $\dot{a} = -i(H_{11} - H_{22})a - iH_{12}b$ и вероятность остается постоянной и не меняется со временем.

Базовое преобразование $\alpha = \alpha' e^{-i\lambda(t)}$, $\beta = \beta' e^{-i\lambda(t)}$ где $\lambda = \frac{H_{11} + H_{22}}{2}$ - вещественная функция, приводит к такой же системе для α', β' , только к диагональной матрице элементов H_{11}, H_{22} присавляется произвольная функция λ . Поскольку это преобразование физически несущественно ($|\alpha|^2 = |\alpha'|^2$, $|\beta|^2 = |\beta'|^2$) мы всегда можем например считать, что $H_{11} = H_{22}$. Собственные значения матрицы H являются функциями времени - они и дают два терма системы в приближении двух состояний. Из сказанного выше видно, что для стационарной задачи важна только разность между термами а не их абсолютные значения.

Вернемся теперь к сформулированной выше задаче, когда $H = H_0 + V$. В качестве базисных функций ψ_1, ψ_2 возьмем собственные функции оператора H_0 . Тогда матрица H_0 будет иметь диагональный вид $\begin{pmatrix} E_1(t) & 0 \\ 0 & E_2(t) \end{pmatrix}$.

В окрестности точки пересечения $R \times R_0$ естественно приближенно не принять, что зависимость E_1, E_2 от t - линейная. Учитывая, что всегда можно считать $E_1 = -E_2$ получаем в данном приближении

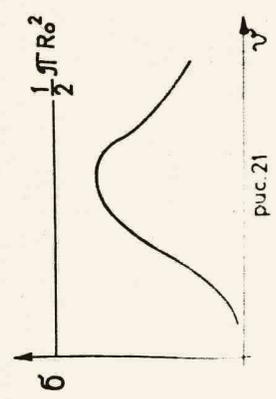
Можно для наглядности представлять себе точку изобразительного состояния системы в виде шарика катающегося по желобку - адiabатическому терму системы.

Если движение происходит медленно, то шарик катается вдоль гиперболического желоба и переходов не происходит. При быстром движении, благодаря инерции шарик стремится двигаться вдоль кривой и перескакивает из одного желоба в другой - движется вдоль невозмущенного терма (конечно такое представление условно и не объясняет в частности вероятностного характера процесса).

Максимальная вероятность $W = \frac{1}{2}$ получается при $w = \frac{1}{2}$. Тогда когда параметр меньше стоящий в показателе, становится величинами порядка единицы.

Общий характер эффективного сечения в случае наличия точки псевдопересечения в точке $R = R_0$ следующий. Для малых скоростей сечение экспоненциально мало и ведет себя как $\frac{1}{2} \pi R_0^2 w = Ae^{-\lambda w}$. В максимуме $\frac{1}{2} \pi R_0^2$. При больших w сечение убывает по степенному закону.

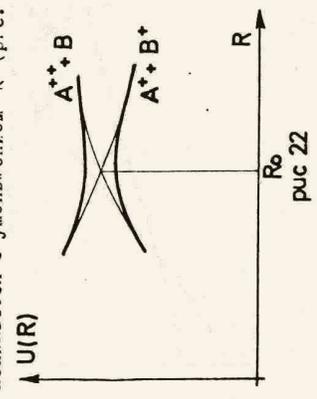
(Однако при больших скоростях нельзя ограничивать сечение длиной двух волн, так что формулы не могут быть применены между ними)



3.1. Перезарядка типа $A^{++} + B \rightarrow A^{+} + B^{+}$

Эта реакция экзотермическая (если перейти к электрону переходит на основное состояние A^{+}) так, что потенциальная кривая для конечного состояния лежит ниже чем для начального. В то же время в конечном состоянии имеется кулоновское отталкивание между частями, так что с уменьшением R тем растет. В начальном состоянии имеется лишь податриационные силы и тем медленно понижается с уменьшением R (рис. 22).

Следовательно, легко рассчитать положение точки псевдопересечения R_0 . Заполнение связи между двумя состояниями в одной из которых электроны находятся в состоянии A а в другом - около атома B .

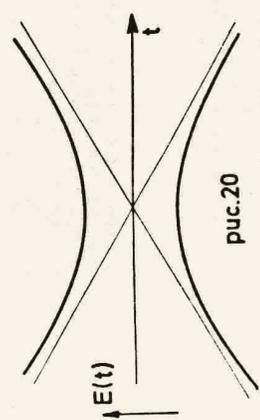


$$H_0 = \begin{pmatrix} \Delta t & 0 \\ 0 & -\Delta t \end{pmatrix}$$

Предположим далее, что поскольку область изменения R в которой мы рассматриваем систему мала, то оператор V можно считать не зависящим от времени. Полагая $V_{11} = -V_{22} = V_0$, $V_{12} = V_{21} = V$ лучим матрицу $H = \begin{pmatrix} V_0 + \Delta t & V \\ V & -V_0 - \Delta t \end{pmatrix}$.

Наконец сдвигом начала отсчета t можно убрать V_0 и мы получаем систему уравнений: $i \dot{a} = \Delta t a + V b$; $i \dot{b} = V a - \Delta t b$.

Собственные значения матрицы H изображены на рисунке 20, который аналогичен рисунку 19, только в качестве аргумента взято t и термины симметричны относительно оси t .



Таким образом в данном приближении термины системы рассматриваемые как функции времени являются точными гиперболами, а не возмущенные термины. Данная система уравнений была предложена Денлау /9/ и Зинерск /10/ и решается точно. Мы получаем для вероятности того что система останется на невозмущенном терме (движения вправо)

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{4V^2}\right)$$

и для перехода (движение вдоль ветви гиперболы) $1 - W$. Если мы примем, что в окрестности точки псевдопересечения движение происходит равномерно, то $R = R_0 + vt$, $\dot{t} = (R - R_0)/V$. Тогда $\Delta E = \frac{1}{2} \Delta F \cdot V$, где ΔF - разность потенциалов невозмущенных термов квазимолекулы в точке их пересечения, а $2|V| = \Delta E$, где ΔE миниимальное расстояние между возмущенными термами.

$$\text{Получаем окончательно } W = \exp\left(-\frac{(\Delta E)^2}{4V^2}\right)$$

Определяя ΔR как $\Delta E/\Delta F$ в соответствии с рисунком 19. получаем для вероятности перехода между адiabатическими термами $W = \exp\left(-\frac{\Delta E \Delta R}{4V}\right)$, где в экспоненте стоит параметр Мессера. Стало видно, что в случае псевдопересечения термов ΔE может быть значительно меньше разности термов на бесконечности, а ΔR - много меньше размеров атома. Соответственно вероятность перехода может быть значительной уже при сравнительно малых скоростях.

Если учесть, что область $R \sim R_0$ проходит два раза при сближении и при разлете частиц, то вероятность перехода можно соответственно переписать и сложить и для полной вероятности после двукратного прохождения получаем $W = 2w(1-w)$.

При малых скоростях, когда $w \ll 1$, система остается все время на адiabатическом терме и вероятность W неадiabатического перехода мала. При больших w $w \sim 1$ и вероятность W снова мала, так как система проходит точку квазипересечения взад и вперед по невозмущенному терму.

Следовательно расщепление ΔE будет определяться бэр-евым фактором и если R_0 больше суммы радиусов атомов то ΔE мало и мы будем иметь чистый случай псевдопересечения.

3.2. Рекомбинация положительного и отрицательного иона

Классическим для сплетенности реакции $H^+ + H^- \rightarrow H + H$. Здесь в начальных состоянии имеется Кулоновое притяжение между частицами, а в конечном только сравнительно слабые поляризаационные силы. При $R \rightarrow \infty$ энергия начального состояния лежит выше чем состояние $H^+ + H^-$ при $n=1, 2, 3, 4$. (Энергия электронного сводства $\approx 0,75 \text{ эВ}$ уровни водорода $13,6 \text{ эВ}/n^2$ и приравнивая $\frac{13,6}{n^2} = 0,75$ получаем $4 < n_{\text{эфф}} < 5$).

Таким образом терм начального состояния опускается с увеличением R пересечет термы $H^+ + H^-$ с $n=4, 3, 2$. Пересечение с $n=4$ происходит при очень больших $R > 4000$, и не представляет интереса т.к. ΔE там определяемое барьерным фактором очень мало. Однако псевдопересечение с термом $n=3$ может привести к заселению уровня с $n=3$ при рекомбинации, к появлению джета Бальмер- α и к переселенности уровня $3p_{3/2}$ по сравнению с $2s_{1/2}$. Это позволяет строить лазеры основанные на подобной рекомбинации.

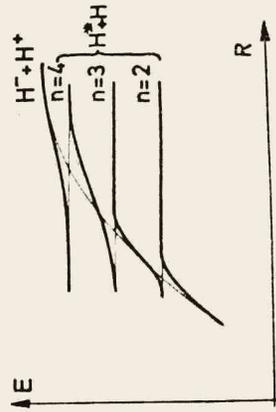


рис.23

3.3. Переадрядка атомов $He^+ + He$

Исследование интерференционной структуры для этого случая резонансной переадрядки позволило определить величину ΔE разности между симметричными и антисимметричным состоянием при малых R . Сказалось что эта величина неожиданно велика - при $R \rightarrow 0 \Delta E$ была найдена порядка 10^4 эВ . При $R=0$ система переходит в ион He^+ и 10^4 эВ значительно превосходит даже второй потенциал ионизации бериллия, так что этот результат был неожиданным.

Объяснение было дано Лихтенем [17]. Он предположил что, так же как и в атоме, в квазимолекуле хорошо применимо приближение Хаитли-Фска в котором каждому электрону приписывается свое квантовое состояние и своя волновая функция. Тем самым каждое состояние квази-молекулы характеризуется уже не только суммарным моментом количества движения и т.п., а также набором этих величин для каждого электрона. Волновые функции, которые с точки зрения суммарных свойств симметричны одинаковы, могут обладать наборами разноэлектронных волновых функций с разной симметрией и в рамках данного приближения соответствующие термы могут пересекаться.

Учет неложения конфигураций уничтожает пересечение, однако поскольку одноэлектронное приближение (так называемое приближение молекулярных орбит в квантовой химии) хорошо применимо (в атомах метод Хартри-Фока часто дает ошибку лишь в доли электрон-вольта) можно ожидать что расщепление будет мало и система будет следовать по терму расширенному в приближении молекулярных орбит. Лихтен называл этот терм "диаботическим".

Основное состояние электрона в поле двух одинаковых ям $-6g$ - безузловое состояние. При $R \rightarrow 0$ оно переходит в $4s$ состояние сферической ямы.

При больших R следующее состояние $-5g$ - имеет узловую поверхность посредине между ямами. Оно переходит при $R \rightarrow 0$ в $1g$ состояние в сферической симметричной яме.

Согласно принципу Паули два самых низких состояния при больших R ; это $(6g)^2 (5g)$ - суммарная симметрия Σ_g^- , и $(6g)(5g)$ - суммарная симметрия Σ_g^+ .

При больших R второе состояние лежит выше первого, однако при $R \rightarrow 0$, согласно теореме Неймана-Вигнера они должны перейти в самые низкие состояния данной симметрии в Be^+ . Первое в $(4s)^2 (4p)$ а второе $(1s)^2 (2s)$ состояние, причем второе лежит ниже первого так что термы пересекаться (суммарную симметрию).

Связка с точки зрения молекулярных орбит первое состояние действительно перейдет в $(4s)^2 (4p)$, но второе - в $4s(2p)^2$. т.е. во внутреннюю связку останется дырка и это состояние не реагирует на ступеньку к Омега - переходу - следовательно электрон перейдет в $4s$ состояние, а дырка вылетит в спектре сплошной спектр. Контраст между ними будет максимален на рис. 24 не в масштабе, на энергиях выходы кулоновские взаимодействия для чтобы кривые не уходили на ∞ при $R \rightarrow 0$.

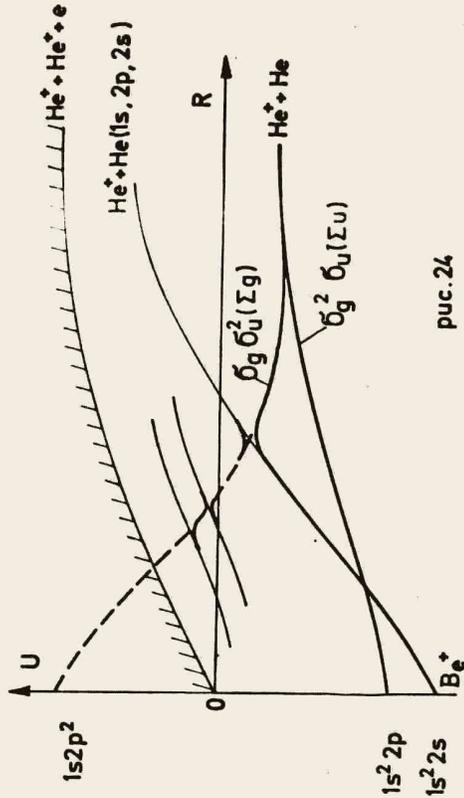


рис.24

Жирными линиями изображены истинные адмобатические термы соответствующей переаарядке, жирной штриховой линией "диабатический" терм. Показано первое псевдопересечение схематически наметены последующие к границе сплошного спектра за которую термы также входят (Такая возможность будет обсуждаться в дальнейшем).

Все эти псевдопересечения будут приводить к определению вероятности образования возбужденных состояний не после столкновения и также к ионизации и образованию второго иона He^{++} . Тем самым вероятности нахождения системы в Ψ_0 состоянии после соударения будет уже меньше $1/2$ как это следовало из начальных условий и интерференция ослабевает. Это действительно наблюдается - интерференционные максимумы и минимумы в ряде случаев являются на глубокими и невысокими.

Приближенная применимость приближения молекулярных орбит при столкновении более сложных атомов может привести к тому что электронные при столкновениях как бы "вытесняются" из более глубоких слоев во внешние (напомним для $A^+ + A^+$ из L - слоя в M - слой) образующиеся дырки заполняются затем с испусканием одного или нескольких электронов. Именно таким образом сейчас пытаются объяснить наличие дискретных неуругих потерь открытых недавно благодаря исследованию методики совпадений в работах Федоренко, Афанасова, Гордеева и др. [12].

Рассмотрим кратко еще другие случаи когда возможны неуругие переходы при медленных столкновениях благодаря содействию термов в квазиквантеле.

3.4. Переаарядка при малом дефекте равновесия.

Если происходит процесс $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ при медленном столкновении атомов A и B подобраны так что разность энергий между ионами, то мы можем приближенно представлять себе процесс как переход электрона из одной атомной орбитальной ямы в другую когда ямы очень мало отличаются одна от другой. Потенциальные кривые в этом случае при больших R - параллельные к близкие друг другу горизонтальные линии (рис. 25).

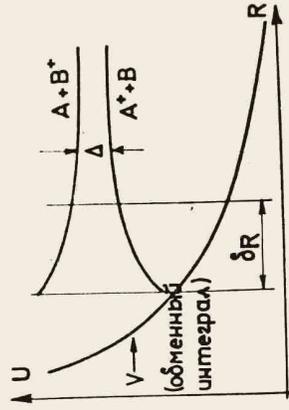


рис. 25

Нематричный элемент характеризует взаимодействие обоих состояний и экспоненциально убывает с ростом R так что на больших расстояниях им можно пренебречь и расстояние между термами тогда постоянно и равно Δ - дефекту резонанса. Показатель экспоненты в V также как и в резонансной переаарядке определяется усреднением электронных волновых функций, т.е. энергетической связи электронов J , $V \sim \exp(-\sqrt{V_{00}} R)$. При уменьшении R,

V становится сравнимым с Δ и приводит к росту расщепления термов (уровни "статкиваются"). Наконец V становится больше Δ (Δ мало по сравнению с расстоянием до других угловых) и в спектре H можно пренебречь Δ по сравнению с V. Тогда расщепление термов будет определяться V , $\Delta E = 2V$, а волновые функции - собственные векторы матрицы $\begin{pmatrix} V & \Delta \\ \Delta & V \end{pmatrix}$

будут симметричными или антисимметричными комбинациями локализованных электронных функций точно также как в резонансной переаарядке.

Таким образом задача состоит в том чтобы исследовать поведение системы в промежуточной области, когда $\Delta \sim V$ предположить тем больших R чем меньше дефект резонанса Δ . Если предположить что Δ - чистый экспонент $\Delta = A e^{-\beta R}$, то задача решается точно. Качественно результаты зависят от того насколько быстро система проходит область δR в которой обменный член V меняется от величины существенно больших Δ до величины существенно меньших Δ , т.е. $\delta R \sim \frac{V_0}{V}$.

Если время прохождения τ заметно больше чем характерное время $\frac{1}{V}$, то система следует по адiabатическому терму при сближении и резонансе атомов и переаарядка не происходит. Если же наоборот $\tau \ll \frac{1}{V}$ то прохождение этой области можно рассмотреть как внезапное включение возмущения V и нужно просто переаарядку доказаванную волновой функцией по делоквализованым Ψ_0, Ψ_1 . Тогда мы приходим к обычному случаю резонанса при столкновении. Характерными параметрами, которые определяют границу между этими типами процессов

$$\frac{V_0}{V} \tau = \frac{V_0}{V} \frac{R_0}{V} = \frac{V_0 R_0}{V^2} \approx \frac{V_0 R_0}{V_0^2} = \frac{R_0}{V_0} \approx \text{const.}$$

Величина $\frac{R_0}{V_0}$ характеризует длину свободного пробега электрона в газе. Таким образом, если $\frac{R_0}{V_0} \gg 1$, то процесс резонанса адiabатический, если же $\frac{R_0}{V_0} \ll 1$, то процесс резонанса внезапный. При $\frac{R_0}{V_0} \sim 1$ мы имеем максимум сечения при $V = V_0$. Сечение экспоненциально убывает. (рис. 26).

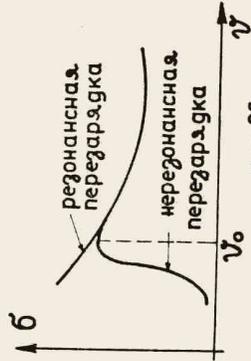


рис. 26

Осцилляции дифференциального сечения в области $V > V_0$ имеются, а в области $V < V_0$ быстро затухают, так что при наблюдении итергенности рассеяния на фиксированный угол получить картину на рис. 27.

Чем меньше Δ - дефект резонанса тем меньше V_0 и тем больше область где процесс вполне похож на резонансную переаарядку.

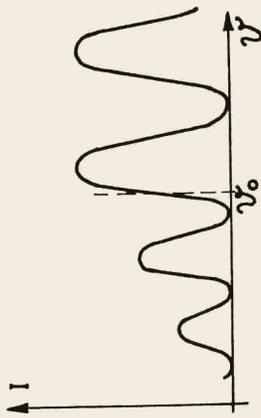


рис. 27

Такого рода осцилляции действительно наблюдались на опыте (хотя и не для случая малых Δ Гпр).



3.5. Выводение уровней в пределе объединенного атома

Этот случай проще всего рассмотреть на простейшем примере столкновения протона и атома водорода. Схема нижних термов изображена на рис. 28 (взаимодействие между ядрами, однако не для всех термов, опять отсрещены).

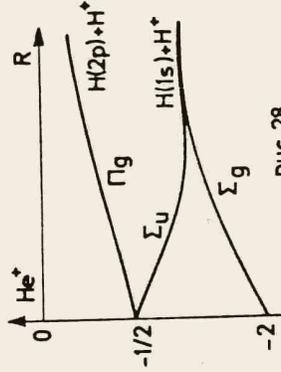


рис. 28

Сценить вероятность этого процесса можно если сравнить между собой скорость вращения ядерной оси в момент наибольшего сближения, с расстоянием между термами в этот же момент. Если частота $\omega_{rot} > \Delta E_{min} / \hbar$ то переходы возможны, если нет то их вероятность мала.

В данном случае параметром Лессли является это отношение ΔE . В работах Бейтса, Смирнова [137] показано, что именно за счет этого эффекта появляется заметная вероятность неугловых переходов между сравнительно далекими термами при очень больших скоростях, причем эффект этот особенно заметен при рассеянии на больших углах, когда расстояние наибольшего сближения R_{min} мало, так что частота $\omega_{rot} = \frac{v}{R_{min}}$ велика, (равенство сразу получается из закона сохранения момента количества движения).

В случае столкновения $\text{H}^+ + \text{H}$ особенно большой будет вероятность перехода при рассеянии на угол 90° в системе центра

инерции (45° в лабораторной системе). В этом случае траектории частицы и следовательно межядерная ось быстро перемещаются на 90° и этот поворот начиная с $200 - 300 \text{ \AA}$ может занять мгновения. Электронное облако соответствующее Σ_u состоянию изображено на рис. 29. Узловая поверхность лежит в плоскости xy и после поворота межядерная ось лежит в условной плоскости, т.е. мы имеем перпендикулярные (косинус) и параллельные (косинус) направления (косинус $\lambda = -1$). В этом случае вероятности перехода Σ_u состояния в Π_u близка к единице и интерференция связанная с перемещением долина сдвигается (ослабляется) только интерференция связанная с пространственной симметрией. Такого же рода эффекты возможны и для других столкновений связанных частиц.

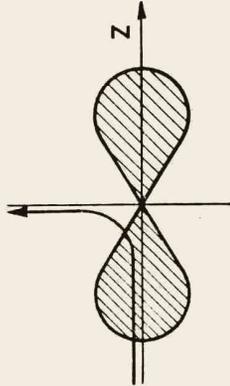


рис. 29

3.6. Переходы в случае строгого пересечения уровней разной симметрии.

Если рассматривается два уровня Σ_u и Σ_g , например, Σ_u и Σ_g в том же терме, с тем же значением Λ , то переходы между ними возможны только в том случае, когда $\Delta E_{min} / \hbar > \omega_{rot}$ и связаны с перемещением узловой поверхности при $\omega_{rot} > \omega_{rot}$.

Если же рассматривается два уровня Σ_u и Σ_g в разных термах, например Σ_u и Σ_g в терме Σ_u и Σ_g в терме Σ_g , то переходы между ними возможны только в том случае, когда $\Delta E_{min} / \hbar > \omega_{rot}$ и связаны с перемещением узловой поверхности при $\omega_{rot} > \omega_{rot}$.

3.7. Псевдопересечение при очень малых энергиях сталкивающихся частиц

В тех случаях когда энергия сталкивающихся частиц сравнима с энергией переходов движение атомов налицо также рассматривать квантово-механически. В приближении двух осциллирующих волновых функций можно представить в виде

$$\Psi = \Phi_1(R) \Psi_1 + \Phi_2(R) \Psi_2$$

что соответствует приближению Борна-Спенгермера в молекулярной физике. Для Φ_1, Φ_2 получаем два связанных уравнения второго порядка, т.е. задача становится значительно более сложной. В тех случаях когда рассматривается псевдопересечение термов, в классическом приближении рассматривается только Φ_0 так как рассмотрение было проведено в работах Никитина и Овчинникова [147].

Каждый терм в этом случае представляется собой потенциальную кривую, нужно рассматривать движение квантовой частицы в этом поле: - плавную, стравенную, волни, точку поворота, подборное преследение и т.д.

Мы не будем здесь рассматривать эту задачу.

3.8. Аналитические свойства потенциалов кривых и медленные столкновения

Экспоненциальная малость вероятностей перехода при малых ν исчисляется лишь тогда когда потенциальные кривые и волновые функции ψ_1, ψ_2 являются аналитическими функциями параметра R или t . Иначе говоря все эти функции могут быть определены при комплексных значениях R или t . Существует подробная математическая теория того как ведут себя решения систем дифференциальных уравнений таких как на странице 67 с малым параметром при произвольной. Действительно, если мы заменим переменную t переменной $\lambda = \nu t$, путем вдоль траектории то получим систему

$$\begin{aligned} i \hbar \nu \frac{d\psi}{d\lambda} &= H_1(\lambda) \psi + H_2(\lambda) \psi \\ i \hbar \nu \frac{d\psi}{d\lambda} &= H_{11}(\lambda) \psi + H_{12}(\lambda) \psi \end{aligned}$$

и видно что малым параметром является величина $\hbar \nu$.

Основное значение при малых ν играют точки при комплексных значениях R, t в которых оба уровня энергии пересекаются. Тогда для оценки вероятности перехода достаточно написать для амплитуды выражение

$$\exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int U dt\right)$$

такое же как в адiabатическом приближении. Если U вещественно интегрирование идет по вещественной оси, то $|\exp U| = 1$ и переходов нет. Если же мы будем интегрировать по комплексной плоскости и обойдем точку пересечения то получим экспоненциально малую величину для вероятности перехода. Проиллюстрируем это на примере формулы Ландау-Зинера. В этом случае энергия E равна (рис. 20).

$$E = \pm \sqrt{a^2 + \nu^2}$$

Имеется 2 точки ветвления на комплексной плоскости: $t = \pm i \frac{\nu}{a}$. Выбирая путь интегрирования так как это изображено на рисунке 30 получаем

$$b \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int \sqrt{a^2 + \nu^2} dt\right)$$

нас интересует только малая часть интеграла, т.е. часть контура вдоль мнимой оси. Вводя переменную $\tau = it$ получаем

$$|b| \approx \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} \sqrt{a^2 - \nu^2 \tau^2} d\tau\right) = \exp\left(-\frac{\pi \nu^2}{2ka}\right)$$

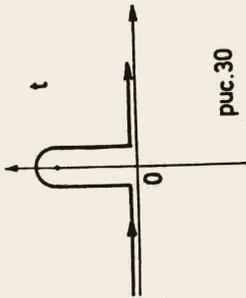


рис.30

Исследование аналитических свойств этих функций, отыскание точек ветвления, разных их свойств, дисперсионных соотношений и т.п. является весьма важной задачей теории медленных столкновений атомов. Сейчас в этой области сделано еще очень мало.

4. ПЕРЕХОДЫ В СПЛОШНОЙ СПЕКТРЕ.

Отрыв электрона, ионизация и другие процессы.

Задачи с переходе электрона в сплошной спектр, т.е. отрыва от атомов или ионов при медленной стократической ядлает-ся значительно более сложными по сравнению с Гейзенбергом в дискретном спектре потому что здесь всегда имеется бесконечное число молькулярных состояний и невозможно ограничить область или не-сколькими из них. Это означает, что нужно писать систему из бесконечного числа связанных дифференциальных уравнений. Такая система может быть сведена к уравнению в частных производных. Всякое приближение рассмотрение должно сводиться в конечном счете к тому или иному выбору таких уравнений.

4.1. Реакция типа $A + B \rightarrow A + B + e$

Данная реакция является простейшей, поскольку улетающий электрон находится лишь в поле суммарительно квантовое действующих сил со стороны атомов A и B .

Потенциальные кривые системы могут быть найдены изображением на рис. 31.

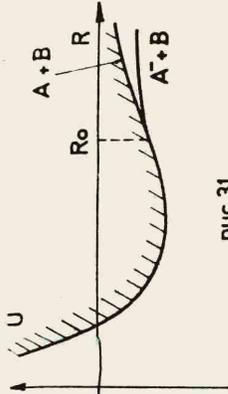


рис.31

Для кривых R энергия системы $A + B$ меньше чем $A + B$ на энергию взаимодействия с атомом A . В кривой $A + B$ роль играет потенциал связанного электрона, что и ясно следует из рисунка. Исходя из сложения атомов энергетическая структура находится в состоянии связанного электрона. Связанный электрон может стать ионизированным. Более сложная картина наблюдается при некотором $R = R_0$ связанного электрона имеет вид расширяющегося электронного пакета и при медленных столкновениях этот пакет наверняка распадается так что вероятность обратного захвата электрона при разлете атомов, когда $R > R_0$ связанное состояние снова появляется, будет мала.

Тогда эффективное сечение развала $A + B$ в приближении прямолинейного пролета будет равно σ_{R_0} и будет слабо меняться со скоростью.

Для этого чтобы исследовать спектр выходящих электронов нам достаточно рассмотреть первый этап столкновения кривых при сближении атомов происходит область $R < R_0$. В этом случае энергия связи электрона в поле атомов AB мала, волновую функцию

электрона можно считать много больше размеров системы АВ и зме-
нить все систему АВ граничными условиям в начале координат, кото-
рое меняется со временем в соответствии со сближением атомов и
уменьшением глубины ямы. Также рассмотрение похоже на рассмотре-
ние волновой функции дейтрона, его можно называть приближенно
ямы малого радиуса. Задача тогда становится сферически симметрич-
ной и сводится к решению нестационарного уравнения Шредингера для
свободной частицы

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi(r,t) = \hbar \nu \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t}$$

с граничными условиями в начале координат

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=0} = \psi(t).$$

Отрицательным ψ соответствует яма со связанным состоянием и энер-
гией $-\hbar \nu \psi$, при $\psi > 0$ связанные состояния отсутствуют.

Главному изменению формы потенциальной ямы приводящему
к "выталкиванию" связанного состояния в сплошной спектр соответ-
ствует плавное изменение $\psi(t)$ с переходом через нуль, так что при
движении системы при $R \sim R_0$ естественно аппроксимировать $\psi(t)$ ли-
нейной функцией Δt , причем момент $t=0$ соответствует $R=R_0$. То-
гда задача решается точно в виде контурного интеграла и мы полу-
чаем спектр вылетающих электронов $W(E)$ в виде

$$W(E) \sim \frac{1}{2} \sqrt{\frac{B}{A}} E^{1/2} \exp\left(-\frac{B}{A} E^{3/2}\right)$$

(нормировка на единицу по энергии), где В - некая константа
пропорциональная ν^3 и связанная с холсом потенциальных кривых в
скрестности R_0 (см. рис. 32).

Усиление по па-
раметру ν удаляе меня-
ет это распределе-
ние значительна. Из
того видно что
спектр строго спада-
ет с ростом энергии
электронов, причём
тем быстрее чем ско-
рость сталкивающихся
частиц меньше.
Эти результаты были
подтверждены экспе-
риментально в рабо-
тах Бьюдена [15]. Не-
трудно заметить эти
результаты на слу-
чай, когда происхо-
дит распад Σ_n или Π состояния системы $A^- + B$, учтёт конеч-
ные размеры системы [16] и т.д.

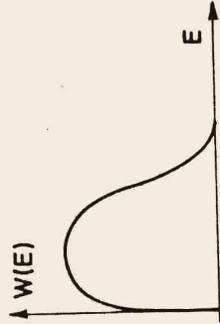


рис. 32

Рассмотрим теперь простой метод предложенный Фурсовым
и Смирновым [17], который позволяет оценить величину R_0 . В этом
приближении каждый атом рассматривается как яма малого радиуса.
В такой кэлированной яме волновая функция электрона имеет вид

$$\psi = A \frac{1}{r} \exp(-\alpha r) \quad \text{с энергией } E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}$$

и удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы
($\nabla^2 \psi - \alpha^2 \psi = 0$). В окрестности $r=0$ получаем

$$\psi = A \left(\frac{1}{r} - \alpha \right) + O(r).$$

Таким граничным условием мы и можем определить эту яму если в
пространстве помимо данной ямы имеются еще другие ямы или внеш-
ние поля. При $\alpha > 0$ связанное состояние имеется, а при $\alpha \leq 0$
оно отсутствует.

Рассмотрим теперь связанные состояния в поле двух ям ма-
лого радиуса отстоящих на расстоянии R друг от друга. Такая систе-
ма и будет моделью системы (AB). Будем искать решение в виде

$$\psi = A \frac{e^{-\lambda_1 r_1}}{r_1} + B \frac{e^{-\lambda_2 r_2}}{r_2},$$

где λ_1, λ_2 - расстояния от электрона до обеих ям. Напишем гранич-
ные условия считая что параметр характеристики равен λ для ямы α и дру-
гому β . Получаем

$$A \left(\frac{1}{r_1} - \lambda \right) + B \frac{e^{-\lambda R}}{R} = A \left(\frac{1}{r_1} - \alpha \right)$$

$$A \frac{e^{-\lambda R}}{R} + B \left(\frac{1}{r_2} - \lambda \right) = B \left(\frac{1}{r_2} - \beta \right)$$

или $(\alpha - \lambda)A + B \frac{e^{-\lambda R}}{R} = 0, \quad A \frac{e^{-\lambda R}}{R} + B(\beta - \lambda) = 0.$

Приравняв определитель системы нулю получаем уравнение опреде-
ляющее λ а следовательно и энергию $-\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m}$ системы

$$(\alpha - \lambda)(\beta - \lambda) = \frac{\hbar^2}{R^2}.$$

Для случая положительных α, β терми этой модельной системы изобра-
жены на рис. 33. Значение R_0 можно получить если приравнять λ
нулю. Тогда $R_0 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{\alpha\beta}}$. Величины α, β связаны также с длиной рассеяния
электронов на атомах А и В. А именно $\alpha_A = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} V_A, \alpha_B = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} V_B.$

Длина рассеяния в свою очередь связана с предельным сечением упруго-
го рассеяния электронов на атомах при энергии стремящейся к нулю
 $\lambda_{lim} = \frac{2m}{\hbar^2} V_A \alpha_A^2$. В случае однократных атомов R_0 будет равен длине
рассеяния в данном приближении.

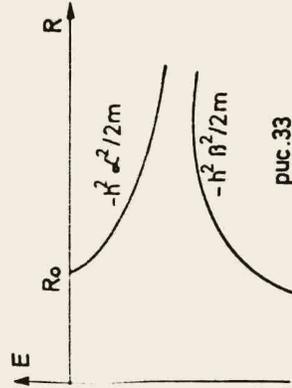


рис. 33

... Един использов-
задача эти результаты
для того чтобы по се-
чевым явила шеюч-
ных стичательных ио-
нох получить энергию
электронаго состо-
яния в данном
случае весьма маля и
составляет десятки
элементарных вольты $\lambda \approx 7.$

4.2. Общая модель взаимодействия уровней с
системой параллельных термсов

Рассмотрение простейших моделей развала стричательных
ионов позволило рассмотреть наиболее общую модель в которой один
уровень взаимодействует с системой параллельных термсов и карти-
на невозмущенных (тонких) линий и возмущенных (жирных) линий
термов выглядит так как на рис. 34. При этом разности между па-
раллельными термами могут быть любыми - и любыми взаимодействии
наклонного терма с каждым из параллельных.

Когда это взаимодействие маленкое, то каждое псевдо-
пересечение можно рассматривать отдельно от других и переименов-
ать вероятности при расчете годной вероятности перехода. Напри-
мер вероятность перехода со второго на 4-й уровень равна (см.
рис. 34). $P_{24} = P_{20}(1 - P_{02})^3$.

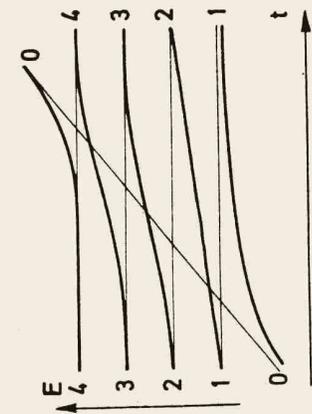


рис.34

ионизации при столкновении двух атомов или положительных ионов с атомом (или между собой). В этом случае улетающий электрон находится в кулоновском поле притяжения остающихся положительно заряженных частиц и поэтому к границе сплошного спектра примыкает бесконечное число слабосвязанных - так называемых Ридберговских состояний, которые при разлете дают высоковозбужденный и не возбужденный атом. Вероятность ионизации, распределение энергии вылетающих электронов и вероятность образования высоковозбужденных состояний нужно при этом рассчитывать одновременно в рамках одной теории.

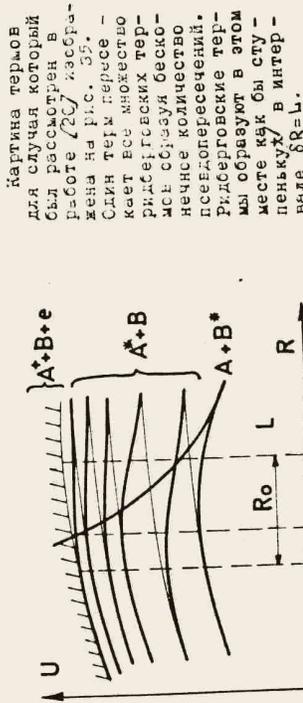


рис.35

Основной результат к которому приводит теория для распределения энергии вылетающих электронов $W(E) \sim \exp(-\frac{EL}{R_0})$

т.е. чистая экспоненциальная зависимость. Для связанных состояний основной результат состоит в том, что написанную выше формулу можно пролонгировать и в область отрицательных энергий вычисляя среднюю заселенность связанных состояний на единичный интервал энергии там где число этих состояний велико. Для малых эффективных главных квантовых чисел эта формула конечно неприменима.

Таким образом граница между дискретным и сплошным спектром в этом случае как бы размывается ридберговскими уровнями а формулы получают даже более простыми чем при развале отрицательных ионов.

В этом интервале эффективное главное квантовое число характеризующее ридберговские уровни меняется на единицу.

4.3. Квазистационарные состояния квантовой системы

На рис. 31 связанное состояние системы $A + B$ доведено только до точки R_0 , до слияния с границей сплошного спектра. Однако многочисленные факты свидетельствуют о том, что эти состояния переходят в сплошной спектр образуя тем квазистационарные состояния с энергией $E(R)$ и шириной уровня $\Gamma(R)$ в классическом состоянии которые имеют частица в яме окруженной потенциальным барьером. Γ в этом случае определяет вероятность распада такого состояния - вылетом свободного электрона. Вероятность остаться в этом состоянии определяется тогда формулой

$$W(t) = \exp(-\frac{\Gamma}{\hbar} t)$$

Энергию E системы можно в этом случае считать комплексной и написать $E = E_0 - i\Gamma/2$. Тогда написанная выше формула отражает обычную зависимость амплитуды вероятности от времени для стационарного состояния: $\alpha(t) = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t}$.

Подставляя комплексную энергию получим для $|\alpha(t)|^2 = W(t)$ написанную выше формулу. В наших нестационарных задачах ширина Γ зависит от R и следовательно меняется со временем. При медленном изменении мы можем также и в этом случае применить адамбатическое приближение, т.е. написать $\alpha(t) = e^{-\frac{\Gamma}{\hbar} t}$.

и тогда получаем для вероятности $W(t)$ формулу $W(t) = \exp(-\frac{\Gamma}{\hbar} t)$, которая и определяет вероятность нахождения системы в квазистационарном состоянии при движении ее по терку.

В частности, когда мы рассматривали при разрядке $He^+ + He$ то там $\sum_{\nu} \Gamma_{\nu}$ берется все множество ридберговских термов (следовательно должно быть так реакция $He^+ + He \rightarrow He + He^+$)

и тогда формула для вероятности $W(t)$ формула $W(t) = \exp(-\frac{\Gamma}{\hbar} t)$, где Γ - это сумма всех Γ_{ν} . Тот факт что интерференция велика так что распад $\sum_{\nu} \Gamma_{\nu}$ состояния не происходит с большой степенью.

Расчет этих квазистационарных состояний молекул и оп-ределение E_0 и Γ как функций от R является важной задачей которая до настоящего времени решалась лишь для простейших случаев, например для системы He^+ . В ряде случаев можно ожидать что такие квазистационарные состояния могут быть относительно ста-

бильны. Подобно тому как относительно стабильны Оже-состояния системы Γ состояний десепты и даже более электрон-всета за счет того что каждый из возбужденных электронов движется в усредненном поле другого и вероятность передачи энергии от одного к другому невелика, так что электроны могут сделать сотни оборотов на орбите до распада. Стабильность обеспечивается здесь не потенциальным барьером - как например при α распада ядер - совсем иными причинами, однако само феноменологическое описание остается таким же как для α -распада где квазистационарные состояния были впервые введены Гамовым.

Таким образом вместо рис. 31 нужно нарисовать более точный рисунок в котором терм АВ продолжается в область сплошного спектра.

Что квазистационарное состояние можно обнаружить в со-единении с другим сплыве по столкновению электронов с молекулой АВ коле-

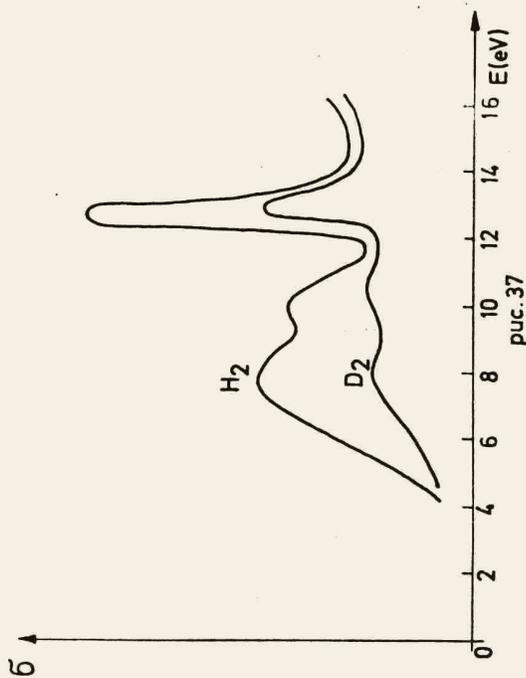


рис.37

распределения электронов. Квазистационарные состояния могут вое-
действовать друг с другом. Именно так же являеи связь совидимому
обна: жене Вадина, когда он едет в спектре электронов при
столкновении D^+ и D^+ и т.д. мсноэнергетическую линию, ко-
торая может снести к возбужденному нестационарному состоянию
(R^+).

Тем же образом в сплошном спектре мы также точно можем
рассматривать комбинированные энергетические термы. С теоретическим
точки зрения это влсаеа функция Грина в неэтической области
энергетической многолистной поверхности.

Требуется разработка новых методов расчета этих тер-
мов т.к. обычные вариационные методы здесь не работают.

Исследования квазистационарных термов еще в большей
степени требуют исследования аналитических свойств функции $U(R)$
чем для чистого дискретного спектра.

4.4. Эффект Пеннинга и процессы внутри
сплошного спектра квазимолекулы

Квазистационарное состояние не обязательно образуется
ка стабильного путем пересечения границы сплошного спектра как
это рассматривали до сих пор. Оно может становиться стабиль-
ным при $R \rightarrow \infty$ и не приближаясь к границе сплошного спектра. Прос -
таким примером является эффект Пеннинга, когда спадкиваются

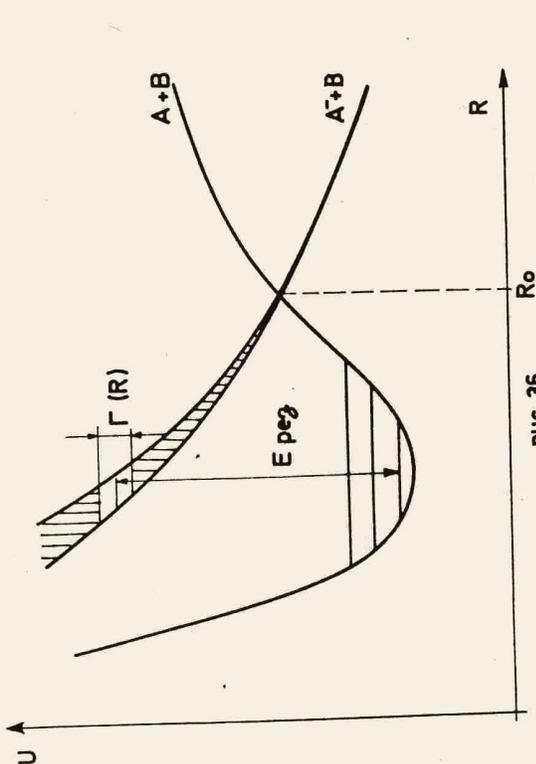


рис.36

сательные состояния, которые также показаны на рисунке. Если
энергия электрона будет $E_{рез}$ т.е. равна разности между термами и
AB и AB, то электрон может быть резонансно захвачен в квазиста-
ционарнсе состоянии. После этого, поскольку те же являеи отдал-
квательным система начинает разлетаться и если она распадается
обратно до достижения точки R_0 , то образуется отрицательный ион
и атом. Такого рода резонансный процесс наблюдался в работе Ду-
кельского и Хюостенко [21] для молекулы водорода. Сечение мелко -
типичный резонансный вид, хотя наблюдалось не один а три резо-
нансных пика.

Можно поставить вопрос какин часть образовавшихся со-
стояний доживает вплоть до момента $R=R_0$ стабилизации состояния.
Если эта часть невелика то должен наблюдаться испускательный эф-
фект: при замене водорода на дейтерий время пролета будет в $\sqrt{2}$
раз больше (масса возрастает в 2 раза а силы отталкивания оста-
ются прежними). Следовательно интервал $\int \Gamma dt$ возрастает в $\sqrt{2}$ раз
и вероятность выживания резко упадет. Действительно это пред-
сказание [22] было подтверждено немедленно. Для дейтерия резо-
нансные максимумы уменьшились во много раз. Измерение энергии
высвобождаемых электронов вылетающих при обратном распаде, либо из-
менение колебательного возбуждения молекулы водорода позволило
бы определить положение квазистационарных термов и вне пределов
равновесного R для молекулы водорода.

Такой же захват в квазистационарные состояния может
присхслдить и при столкновении отрицательного иона с атомом.
Это может привести к наличию длинного хвоста в энергетическом

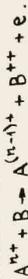
возбужденный атом A^* и атом B , причем энергии возбуждения A больше чем энергии отрыва электрона в атоме B . Тогда ионизация атома B возможна без обмена энергией электрона с энергией относительного движения - процесс является резонансным и идет с большим сечением при медленных столкновениях (сечение падает с возрастанием скорости).

Электронная энергия системы $A^* + B$ с самого начала больше чем энергия $A + B$, так что соответствующее состояние квазиимпульса лежит в сплошном спектре, однако пока атомы находятся далеко друг от друга распад превратится не может и $\Gamma = 0$. При сближении атомов Γ становится конечной, а при разлете снова обращается в нуль. Картина термов изображена на рис. 38. Очевидно что вероятностность процесса определяется формулой

$$W = 1 - \exp\left(-\frac{1}{k} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma dt\right)$$

причем предполагается, что Γ достаточно быстро убывает при $R \rightarrow \infty$ так, что интеграл сходится.

Возможные и другие процессы такого типа например перезарядка с ионизацией:



В этом случае электрон переходя в основное состояние в глюбокой потенциальной яме A^{*+} освобождает столько энергии что ее оказывается достаточно для вылета еще одного электрона из атома B . Поскольку в этом случае процесс связан с переходом электрона от одного атома к другому, то при больших R процесс является туннельным и Γ экспоненциально убывает при возрастании R . В случае эффекта Пеннинга убывание Γ связано с симметрией возбужденного состояния и вообще говоря убывает с возрастанием R по степенному закону.

Третьим примером может служить столкновение двух возбужденных атомов (сумма потенциалов возбуждения больше потенциалов ионизации).

Расчет всех этих процессов может быть произведен сравнительно легко если только известно $\Gamma(R)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечно данный обзор является сеглым и неполным. Не рассмотрены процессы при больших и очень малых (химических) энергиях. Всяду рассмотрение проведено часто качественно с ориентацией в основном на экспериментаторов в этой области. Многие процессы не рассмотрены. Особное внимание обращено на качественные методы терпетического объяснения различных процессов, на "язык", которым пользуются теоретики при обосуждении и постановке расчетов. Сами же расчеты и их результаты почти не упоминались.

В заключение я хотел бы поблагодарить сотрудников Лаборатории Ионной Физики Института ядерных наук им. Б.Кидрича во главе с Бранко Петрович, а также сотрудников Природно-Математического факультета Белградского университета за гостеприимство, помощь и внимание и предоставленную возможность прочесть эти лекции.

Особо я должен поблагодарить Ратко Днева, которого я вынужден просить псалоч мне в оформлении, редактировании лекций и составлении ссылок на литературу, что конечно не снимает с меня ответственности за недочеты. К созданию лекции писались наспех что неизбежно должно отразиться на их качестве.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Landau, E. M. Lifshitz, Квантовая механика, Москва, 1963
2. D. R. Bates, R. McCarroll, Proc. Roy. Soc. A 245, 175 (1958)
3. O. B. Firsov, ЖЭТФ 21, 1001 (1951)
4. Ю. Н. Демков, Уч. зап. ЛГУ, 74 (1952)
5. D. R. Bates, art. in "Atomic and Molecular processes", N. Y. 1962
6. E. Everhart, G. J. Lockwood, Phys. Rev. 125, 567 (1952)
7. J. D. Landau, E. M. Lifshitz, Механика, Москва, 1965
8. E. Everhart, Phys. Rev. 132, 2083 (1963)
9. L. D. Landau, Soviet. Phys. 2, 46 (1932)
10. S. Zener, Proc. Roy. Soc. A 137, 696 (1932)
11. W. Lichten, Phys. Rev. 131, 229 (1963)
12. Н. Б. Федоренко, В. В. Аффросимов, и др. ЖТФ, 34 1613 (1964)
13. В. М. Смирнов, Оптика и Спектроскопия, 17, 4 (1964)
14. В. К. Быковский, Е. Е. Никитин, М. Овчинникова, ЖЭТФ, 47, 750 (1964)
15. Ю. Ф. Выдин, У Межд. конф. по Эл. и Атом. стокн., Ленинград, 1967
16. Ю. Н. Демков, ЖЭТФ, 49, 895 (1965)
17. Е. М. Смирнов, С. Б. Фирсов, ЖЭТФ, 47, 232 (1964)
18. Ю. Ф. Выдин, С. Огурцов, У Межд. конф. по Эл. и Атом. стокн. (1967)
19. Ю. Н. Демков, Док. СССР, 106, 1076 (1966)
20. Ю. Н. Демков, Г. В. Комаров, ЖЭТФ, 50, 287 (1966)
21. В. М. Аукельский, Н. И. Хюстенко, ЖЭТФ 33, 851 (1957)
22. Yu. N. Demkov, Phys. Letts. 15, 235 (1965)
23. D. Rapp, T. E. Sharp, D. D. Briglia, Phys. Rev. Letts. 14, 533 (1965)