

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.

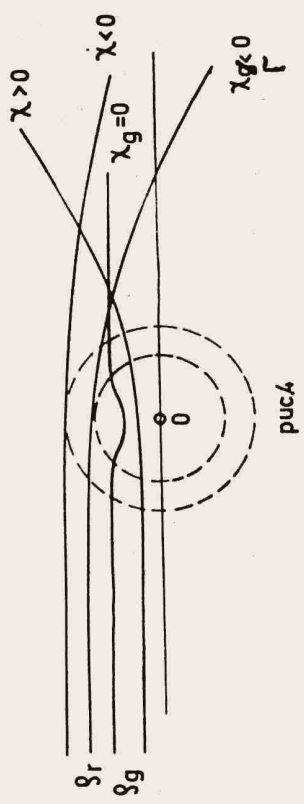


рис.4

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, назовем, перпендикулярную к направлению движения частицы перед столкновением, т.е. перед действием сил.

Для этого нарисуем плоскость, назовем ее плоскостью, назовем, перпендикулярную к направлению движения частицы перед столкновением, т.е. перед действием сил.

Таким образом $b(\chi) = \int_{\chi}^{\infty} \frac{d\chi}{\chi} \dots$

Из этой формулы видно, что классическое сечение $b(\chi)$ может обращаться в бесконечность лисс за счет обращения в нуль χ т.е. при $\chi=0, 1\chi, -2\chi, \dots$

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

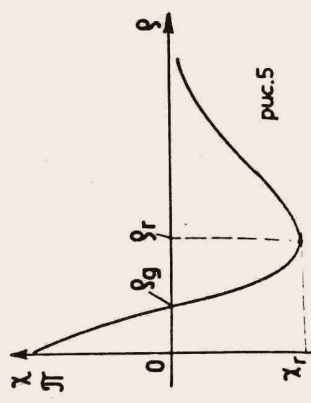


рис.5

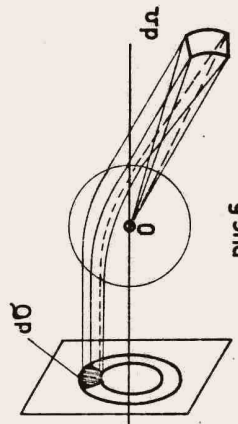


рис.6

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) 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 отклоняется от силового центра (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 величина χ при этом 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 силы отталкивания χ снова возрастает и проходит через нуль при некотором $\xi = \xi_g$ (в этом случае силы 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).

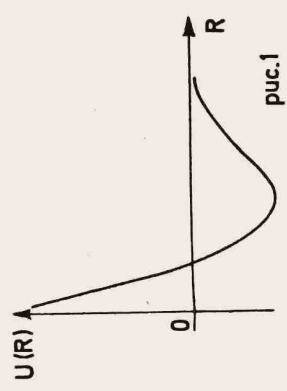


рис.1



рис.2

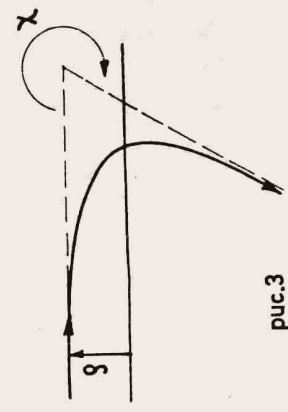


рис.3

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 $\chi = \chi_0$ 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 $\chi = \phi$, $\chi = -\phi$, $\chi = -2\chi \pm \phi$ и т.д. Мы не можем определить, отклоняется ли частица от силового центра или отбсает 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 ϕ который меняется лишь в пределах от 0 до π по правилу

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

При определении дифференциального сечения угла ϕ нужно простимировать по всем значениям χ и ϕ соответствующим данному ϕ , так что вклад в рассеяние на данный угол вносят траектории с различными параметрами удара ξ . На рисунке 7 показана зависимость ξ от χ и ϕ . При $\phi < \phi_0$ каждому значению ϕ соответствует три значения ξ . Соответственно, каждая из трех ветвей $\xi(\phi)$ вносит свой вклад в эффективное сечение. Соответствующие вклады и полное суммарное сечение изображены на нижнем графике.

На участке $0 < \phi < \phi_0$ оно складывается из трех ветвей ξ_1, ξ_2, ξ_3 в на участке $\phi_0 < \phi < \pi$ из одного сечения ξ_1 и одного сечения ξ_2 . В области $\phi > \phi_0$ 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 докляда две области - прежде всего большие параметры удара когда траектории почти прямые и кроме того область близкая к $\xi = \xi_0$. Мы рассмотрели здесь простейший случай. Если же $\chi_0 < \chi$ то существуют траектории оглабамые центр, которые являются особенностью в сечении при рассеянии назад и количество ветвей на рис. 7 возрастает. Область $0 < \phi < \phi_0$ 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 ϕ_0 равен

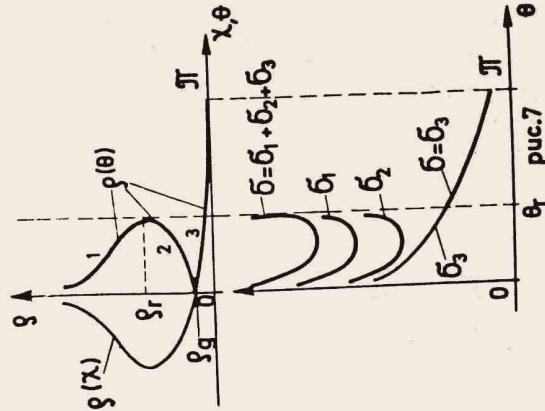


рис. 7

отношению глубины потенциальной ямы к энергии падающих частиц. Удивляя что трудно наблюдать рассеяния на углах меньшие чем $0,5 \cdot 10^{-10}$ можно заключить, что эффекты радуги и сияния наблюдаемы 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 картину если рассмотреть движение атомов вращающегося механически. Прежде всего следует учесть что в квантово механическое понятие с траектории и о параметре удара ξ является неклассическим.

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 $M = \hbar(k_1 \sin \theta_1) = \hbar k_1 \sin \theta_1$. Каждая парциальная волна дает вклад в рассеяние на всевозможные углы отнюдь не складывать нужно не эффективное сечение, а амплитуду рассеяния - комплексные числа и лишь квадрат модуля суммарной амплитуды, дает дифференциальное эффективное сечение $\sigma(\phi)$. 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 χ . В нашем полуклассическом случае, когда длина волны де-Бройля частоты мала по сравнению с размерами рассеивателя, вклад в эффективное сечение вносят только парциальные волны. За счет быстрой осцилляции волны гасят друг друга за исключением той части суммы где частота равна $2\pi \nu$ и ν близка к целому числу. При больших значениях l и χ частота ν близка к целому числу n и $\nu \approx n$.

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 χ . В нашем полуклассическом случае, когда длина волны де-Бройля частоты мала по сравнению с размерами рассеивателя, вклад в эффективное сечение вносят только парциальные волны. За счет быстрой осцилляции волны гасят друг друга за исключением той части суммы где частота равна $2\pi \nu$ и ν близка к целому числу. При больших значениях l и χ частота ν близка к целому числу n и $\nu \approx n$.

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

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

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

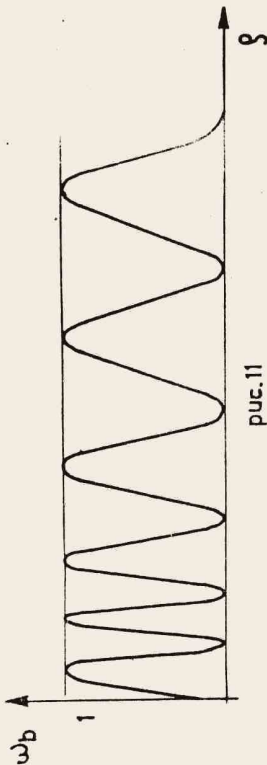


рис.11

- 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).

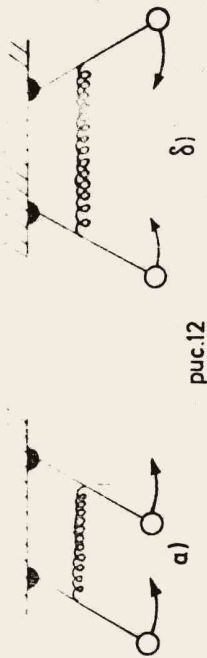


рис.12

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 $\frac{1}{2} \pi z_0^2$ равен π по порядку

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

Следствие 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 суммарной энергии электронных оболочек атома и ямы, так, что в пределе $R \rightarrow \infty$ мы имеем вырождение, физическое приращение к этому 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 переходом между адiabатическими состояниями системы.

Предположение об адiabатическом газетити каждого из состояний означает, что полная волновая функция ψ меняется со временем имеет вид $\psi = a_+ \exp(i\epsilon_+ t) \psi_+ + b_- \exp(i\epsilon_- t) \psi_-$. Отсюда видно, что при чем константы a_+ и b_- и конечные пределы в интегралах выбираются так, чтобы удовлетворить начальным условиям. Вынося один из множителей за скобки имеем:

$$\psi = e^{i\epsilon_+ t} \left[a_+ \psi_+ + b_- \exp(-i(\epsilon_+ - \epsilon_-)t) \psi_- \right]$$

Пусть при $t \rightarrow -\infty$ электрон находится около иона а. Это означает, что до столкновения волновая функция ψ точно так же до момента имела вид $\psi = \psi_+$ (или ψ_-). Отсюда видно, что нужно положить $a_+ = 1$ (или $a_- = 1$) и нижний предел во втором интеграле взять $-\infty$ (предел в первом интеграле несущественен). Тогда в пределе при $t \rightarrow +\infty$ получаем

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

где $\Delta \epsilon$ обозначена разность $\epsilon_+ - \epsilon_-$. Квадрат модуля коэффициентов при ψ_+ и ψ_- имеют 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 $\Delta \epsilon$ велик при малых z (малая скорость v) и быстро убывает с возрастанием z . Для ω_A мы можем нарисовать следующий график:

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, термины называются энергетически невырожденными. Если λ нечетно, термины называются энергетически вырожденными. Если λ четно, термины называются энергетически невырожденными. Если λ нечетно, термины называются энергетически вырожденными. Если λ четно, термины называются энергетически невырожденными.

Значение λ характеризует степень симметрии. Оно связано с количеством движения на межъядерной оси. Если $\lambda = 0$, то состояние является интегралом движения, так, что можно классифицировать состояние квази-молекулы по значениям этой величины. Другим интересным свойством движения характеризующим симметрию координатной волновой функции, является то, что перестановка 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 метричный элемент $\int \Psi^* \Psi d\tau$ равен нулю если λ_1 и λ_2 относятся к разным классам симметрии а оператор 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 спиндтер 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 возможен обмен. При сближении атомов, трехкратно вырожденное при $R \rightarrow \infty$ состояние квазимолекулы расщепляется на два состояния Σ и Π . Состояние Σ - состояние и невырожденное. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционного процесса - в данном случае таким процессом является процесс сближения орбитального момента движения вокруг оси соединяющей ядра. Однако в этом случае несправедливо считать, так как мы предположили в случае перезарядки и других рассматриваемых выше процессов, что коэффициенты при каждом из состояний квазимолекулы остаются постоянными по модулю (адiabатическое приближение). Это справедливо лишь при достаточно малых расстояниях между атомами. На больших расстояниях атомы не взаимодействуют между собой и никакой прецессии или ориентации момента относительно межъядерной оси не происходит. Так что здесь мы должны рассматривать динамическое взаимодействие между потенциальными кривыми и процесс не является чисто интерференционным.

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.

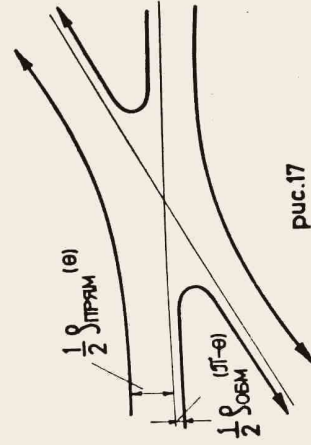


рис. 17

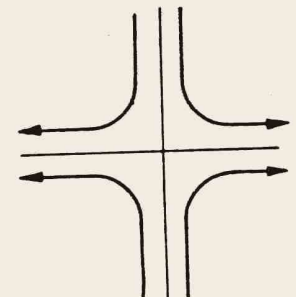


рис. 18

2.5. ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ МОМЕНТА КООРДИНАТНОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМА

Если сталкиваются между собой атомы обладающие орбитальными механическими моментами, то при столкновении возможен обмен. При сближении атомов, трехкратно вырожденное при $R \rightarrow \infty$ состояние квазимолекулы расщепляется на два состояния Σ и Π . Состояние Σ - состояние и невырожденное. Расстояние между ними Δ определяет частоту интерференционного процесса - в данном случае таким процессом является процесс сближения орбитального момента движения вокруг оси соединяющей ядра. Однако в этом случае несправедливо считать, так как мы предположили в случае перезарядки и других рассматриваемых выше процессов, что коэффициенты при каждом из состояний квазимолекулы остаются постоянными по модулю (адiabатическое приближение). Это справедливо лишь при достаточно малых расстояниях между атомами. На больших расстояниях атомы не взаимодействуют между собой и никакой прецессии или ориентации момента относительно межъядерной оси не происходит. Так что здесь мы должны рассматривать динамическое взаимодействие между потенциальными кривыми и процесс не является чисто интерференционным.

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.

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 уровни E_1 и 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 $H(R) = H_0(R) + H_1(R)$. Первая часть (или часть $H_0(R)$) 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).

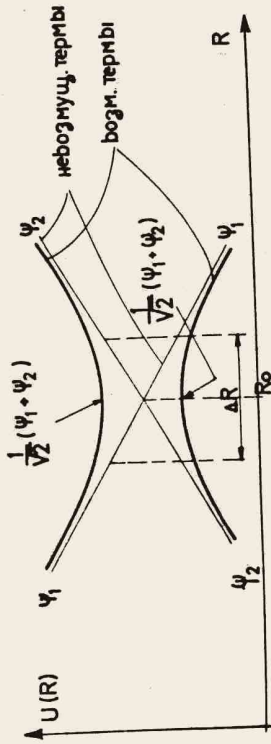


рис.19 Тогда область $R \times R_0$ называется областью псевдопересечения двух термов.

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

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a} &= H_{11}a + H_{12}b \\ i\hbar \dot{b} &= H_{21}a + H_{22}b \end{aligned}$$

где коэффициенты H_{ik} являются функциями времени. В такой системе уравнений мы приходим всегда, если ограничиваемся приближением двух состояний. Возможно конечно приложить трех и большего 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. Матрица H_{ik} $n \times n$ $\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}$

Матрица H_{ik} является симметрической и вещественной, так как значения H_{ik} являются действительными числами. В определенном смысле H_{ik} - симметричная матрица.

Самосогласованность матрицы H_{ik} в том, что $H_{12} = H_{21}$ и условие $H_{11} = H_{22}$ приводит к тому что $H_{11} + H_{22}$ - суммарная вероятность остается постоянной и не меняется со временем.

Базовое преобразование $\alpha = \alpha' e^{-i\lambda(t)}$, $\beta = \beta' e^{-i\lambda(t)}$

где ψ' - вещественная функция, приводит к такой же системе для α' и β' , только к диагональной матрице элементов H_{11}, H_{22} присваивается 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 представить 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 прямой 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 левши стоящий в показателе стремится к единице.

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 должны расчитываться методом Лангмюра между параллельными лучами. В этом случае можно указать длину волны, соответствующей пересечению.

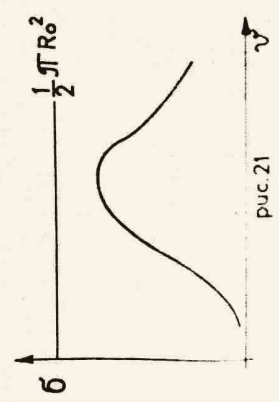


рис. 21

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 медленнее понижается с уменьшением R (рис. 22).

Следовательно, легко рассчитать положение точки псевдопересечения R_0 .

Замечание связано с взаимодействием между двумя состояниями в одной из которых электроны находятся в состоянии A а в другом - около атома B .

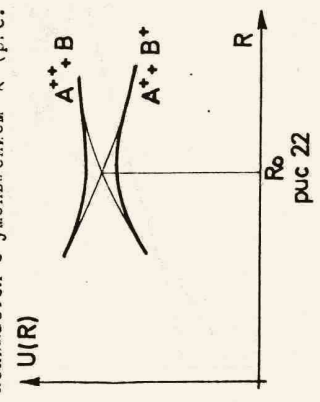


рис 22

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

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: $i\hbar \dot{a} = \Delta t a + V b$; $i\hbar \dot{b} = V a - \Delta t b$.

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

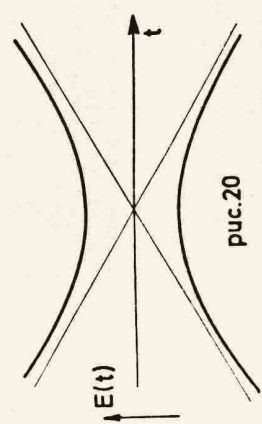


рис. 20

Таким образом в данном приближении термины системы рассматриваемые как функции времени являются точными гиперболами, а не возмущенные термины. Данная система уравнений была предложена Лэнду /9/ и Зинером /10/ и решается точно. Мы получаем для вероятности того что система останется на невозмущенном терме (движения вправо) $w = \exp(-\frac{\Delta E^2}{4V\Delta t})$.

И для перехода (движение вдоль ветви гиперболы) $1-w$. Если мы примем, что в окрестности точки псевдопересечения движение происходит равномерно, то $R = R_0 + vt$, $\Delta E = (R - R_0)/V$. 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.

Получаем окончательно $w = \exp(-\frac{\Delta E^2}{4V\Delta t})$. Определяя ΔR как $\Delta E/\Delta F$ в соответствии с рисунком 19. получаем для вероятности перехода между адiabатическими термами $w = \exp(-\frac{\Delta E \Delta R}{4V})$, 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 начальном 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 $R > 4000 \text{ а}$, 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.

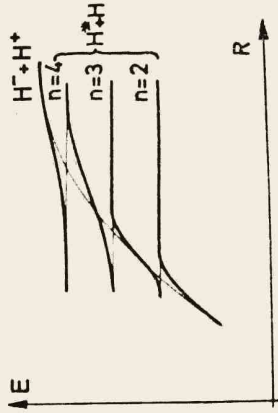


рис.23

3.3. Переаэрилка атомов $He^+ + He$

Исследование интерференционной структуры для этого случая резонансной переаэрилки 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 квазиэлектрулы 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 неллжения конфигураций уничтожает пересечение, однако поскольку одноэлектронное приближение (так называемое приближение молекулярных орбит в квантовой химии) хорошо применимо (в атомах метод Хаитли-Фска часто дает ошибку лишь в доли электрон-вольта) можно ожидать что расщепление будет мало и система будет следовать по терму расщепленному в приближении молекулярных орбит. Лихтен называл этот терм "диаволическим".

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 $1p$ состояние в сферической симметричной яме.

Согласно принципу Паули два самых низких состояния при больших R ; это $(6g)^2 (6s)$ - суммарная симметрия Σ_g^+ , и $(6g)(6g)$ - 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 $(4s)(4s)$ 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 $4s(4p)$ 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 сплошного спектра. Контраст будет иметь вид кассетированной на рис. 24 не в масштабе, на энергиях вытравки кулоновские взаимодействия могут чтобы кривые не уходили на ∞ при $R \rightarrow 0$.

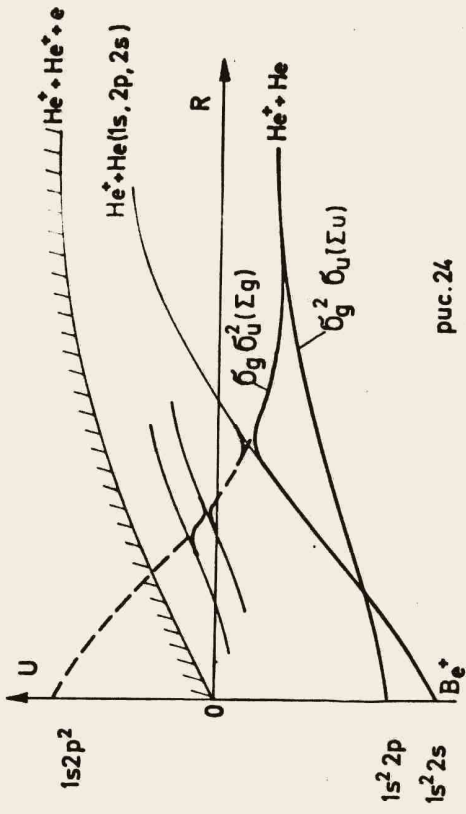


рис.24

Жирными линиями изображены истинные адмобатические термы соответствующей переаарядке, жирной штиховой 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 неупругих потерь открытых недавно благодаря использованию методики совпадений в работах Федоренко, Афанасова, Гордеева и др. [12].

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

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 оболочки в другую когда она очень мало отличается от другой. Потенциальные кривые в этом случае при больших R - параллельные к близкие друг другу горизонтальные линии (рис. 25).

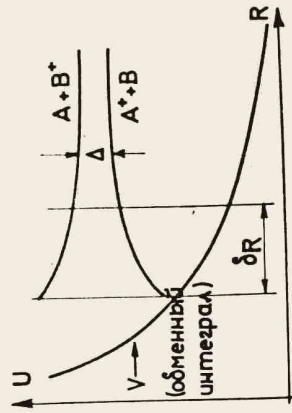


рис. 25

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 (уровне "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 адиабатическому 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 доказать по волновой функции по делокализованным Ψ_1, Ψ_2 . Тогда мы приходим к обычному случаю резонанса при столкновении. Характерные параметры, которые определяют границу между этими типами процессов

$$\frac{V_0}{V} \tau \sim \frac{V_0}{V} \frac{R}{V} \sim \frac{V_0 R}{V^2} \sim \frac{V_0 R}{V_0^2} \sim \frac{R}{V_0} \sim \frac{R}{V_0} \text{ Кессе.}$$

Если $\frac{R}{V_0} \gg 1$ то переаарядка происходит по адиабатическому терму. Если же наоборот $\frac{R}{V_0} \ll 1$ то переаарядка происходит по волновой функции. Таким образом переаарядка происходит по волновой функции при $V > V_0$. При $V = V_0$ имеют место оба типа переаарядки. При $V < V_0$ переаарядка происходит по волновой функции.

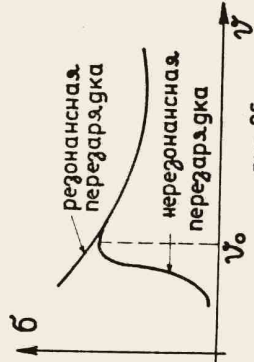


рис. 26

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.

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

$$\lambda \nu \frac{d\mathbf{a}}{d\lambda} = H_1(\lambda)\mathbf{a} + H_2(\lambda)\mathbf{b}$$

$$\lambda \nu \frac{d\mathbf{b}}{d\lambda} = H_1(\lambda)\mathbf{a} + H_2(\lambda)\mathbf{b}$$

и видно что малым параметром является величина $\lambda \nu$. 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 адиабатическом приближении. Если ν вещественно интегрирование идет по вещественной оси, то $|\exp| = 1$ 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

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

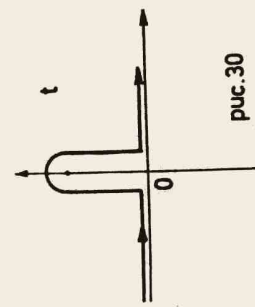


рис.30

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 СПЕКТР.

Отрыв электрона, коагезия и другие процессы.

Задачи с переходе электрона в сплошной спектр, т.е. отрыва от атомов или ионов при медленной стоксовой являющегося значительно более сложными по сравнению с Гамма-квантами в дискретном спектре потому что здесь всегда имеется бесконечное число молькулярных состояний и невозможно ограничить область или некое количество 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 $A+B \rightarrow A+V+e$

Данная реакция является простейшей, поскольку улетающий электрон находится лишь в поле суммарно квантовых взаимодействий со стороны атомов A и B .

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

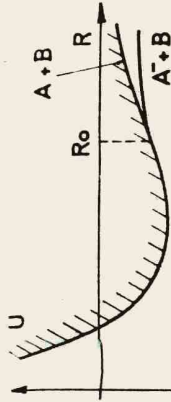


рис.31

Потенциальная энергия R энергии системы $A+B$ меньше чем $A+V$ на энергию электронного состояния.

Кривые $A+V$ и B вырвется в состоянии $A+V$ роль играет потенциал связанного электрона, что и обусловлено в расщеплении. Исходя из сложения атомов энергетическая разность между состояниями $A+V$ и B может стать больше или меньше. Тогда при $R < R_0$ функция слабо связанного электрона имеет вид расщепляющегося электронного пакета и при медленных столкновениях этот пакет наверняка распадается так что вероятность обратного захвата электрона при разлете атомов, когда при $R > R_0$ связанное состояние снова появляется, будет мала.

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

Для этого чтобы исследовать спектр вылетающих 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, поэтому 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 назвать 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
скрещенности R_0 (см. рис. 32).

Усиление по па-
раметру ν удаля меня-
ет это распределе-
ние. Не-
значительно. Из-
за этого можно 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 Бьюкина [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.

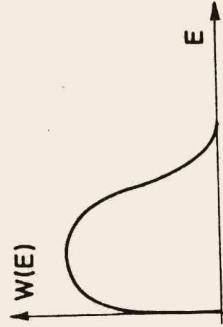


рис. 32

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

$$\psi = A \frac{1}{\sqrt{r}} \exp(-\alpha r)$$

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 характеристической ямы α и дру-
гую β . Получаем

$$A \left(\frac{1}{r_1} - \lambda_1 \right) + B \frac{e^{-\lambda_1 R}}{R} = A \left(\frac{1}{r_1} - \alpha \right)$$

$$A \frac{e^{-\lambda_2 R}}{R} + B \left(\frac{1}{r_2} - \lambda_2 \right) = B \left(\frac{1}{r_2} - \beta \right)$$

или $(\alpha - \lambda_1)A + B \frac{e^{-\lambda_1 R}}{R} = 0, A \frac{e^{-\lambda_2 R}}{R} + B(\beta - \lambda_2) = 0.$

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

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

Для случая положительных α, β терми этой модельной системы изобра-
жены на рис. 33. Значение R_0 можно получить если приравнять λ
нулю. Тогда $R_0 = 1/(\alpha + \beta)$. Величины α, β связаны также с длиной рассеяния
электронов на атомах А и В. А именно $\alpha_A = 1/a, \alpha_B = 1/b$.

Длина рассеяния в свою очередь связана с предельным сечением упруго-
го рассеяния электронов на атомах при энергии стремящейся к нулю
 $\lambda_{lim} = \alpha + \beta = 1/a_0$. В случае однокислых атомов R_0 будет равен длине
рассеяния в данном приближении.

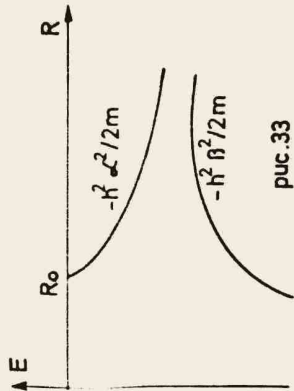


рис. 33

... Един использов-
ся для эти результаты
для того чтобы по се-
чевым явила шеюч-
ных стичательных ио-
нов получить энергию
электронаго состо-
яния в данном
случае весьма маля и
составляет десятки
элементарных вольты λ_{07} .

4.2. Общая модель взаимодействия уровней с
системой параллельных термсов

Рассмотрение простейших моделей развала стрицательных
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 взаимодействие
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). $P_{24} = P_{20}(1 - P_{02})^3$.

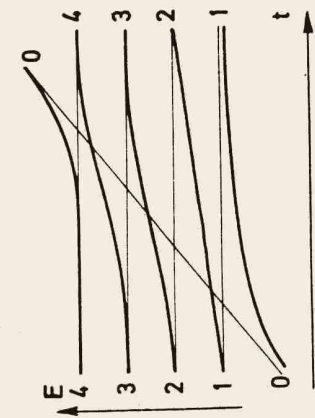


рис.34

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.

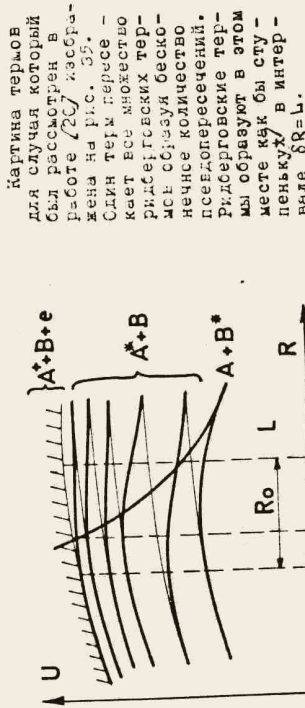


рис.35

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

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 терму.

В частности, когда мы рассматривали при разрядке $He^+ + He$ то терм Σ_g^+ ридберговских состояний $He^+ + He$ вытекает из формулы $He^+ + He \rightarrow He + He^+$

исходя из формулы $He^+ + He \rightarrow He + He^+$ и выходя в сплошной спектр с помощью квазистационарных. Тот факт что интерференция все же наблюдается означает что $\hbar/\Gamma \Delta t$ в этом случае не был очень велик так что распад Σ_g^+ состояния не происходил в большой степени.

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 Γ стабилизируются и даже сами электрон-случаи за счет того что каждый из возбужденных электронов движе-тся 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 сос-тояния были впервые введены Гамовым.

Таким образом вместо рис. 31 нужно нарисовать более точный рисунок в котором терм Σ_g^+ продолжается в область сплош-ного спектра.

В этом случае по столкновению электроны с молекулой AB коле-

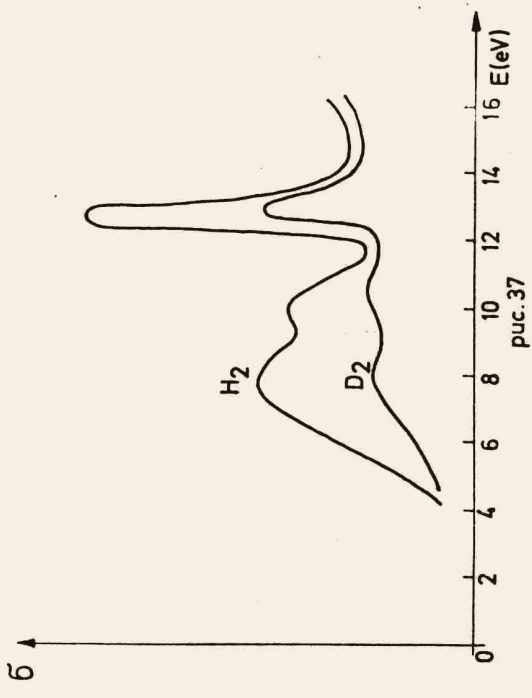


рис.37

распределения электрона. Квазистационарные состояния могут возникнуть в другом. Именно так же явление было описано в работе Вайнера, когда он искал в спектре электронов при столкновении $D^+ + D_2$ и т.д. мсновенноэнергетическую линию, которая имеет место к возбужденному нестационарному состоянию ($R \rightarrow R_0$).

Тем же образом в спектре мы также точно можем рассмотреть комбинационные энергетические термы. С физической точки зрения это влится функции Грина в нестационарной области энергетической многолистной поверхности.

Требуется разработка новых методов расчета этих термов т.к. обычные вариационные методы здесь не работают.

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

4.4. Эффект Пеннинга и процессы внутри сплошного спектра квазимолекулы

Квазистационарное состояние не обязательно образуется как стационарное путем пересечения границы сплошного спектра как это рассматривали до сих пор. Оно может возникнуть стационарно при $R \rightarrow R_0$ и не приближаясь к границе сплошного спектра. Простым примером является эффект Пеннинга, когда спадиваются

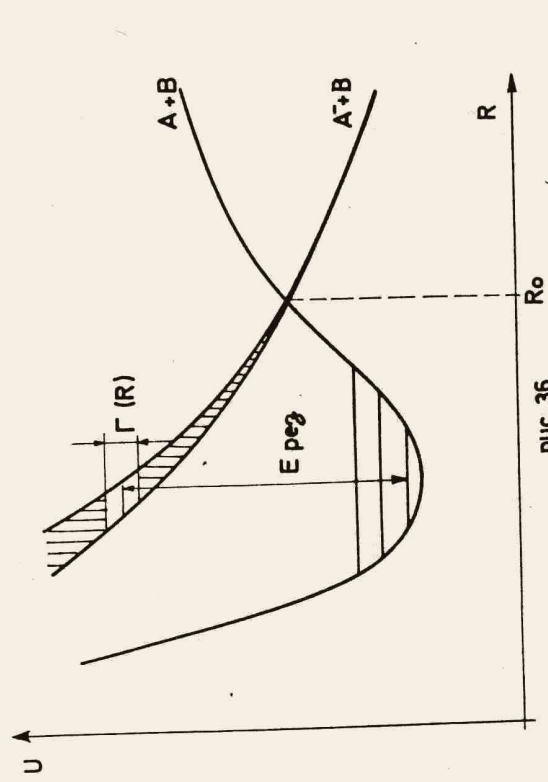


рис.36

соседние состояния, которые также показаны на рисунке. Если энергия электрона будет $E_{рез}$ т.е. равна разности между термами $A+B$ и $A+B$, то электрон может быть резонансно захвачен в квазистационарное состояние. После этого, поскольку терм является стационарным состоянием, 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 Дункельского и Хюстенко [21] для молекулы водорода. Сечение мелко-типичный резонансный вид, хотя наблюдалось не один а три резонансных пика.

Можно поставить вопрос каков часть образовавшихся состояний доживает вплоть до момента $R=R_0$ стабилизации состояния. Если эта часть невелика то должен наблюдаться испускательный эффект: при замене водорода на дейтерий время полета будет в 2 раза больше (масса возрастает в 2 раза в силу отталкивания остатка пружины). Следовательно интервал $\int \Gamma dt$ возрастает в 2 раза и вероятность выживания резко упадет. Действительно это подтверждено [22] было подтверждено немедленно. Для дейтерия резонансные максимумы уменьшились во много раз. Измерение энергии вторичных электронов вылетающих при обратном распаде, либо изменение 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 происходить и при столкновении отрицательного иона с атомом. Это может привести к наличию длинного хвоста в энергетическом

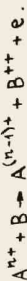
возбужденный атом A^* и атом B , причем энергии возбуждения A больше чем энергии отрыва электрона в атоме B . Тогда ионизация атома B возможна без обмена энергией электрона с энергией относительного движения - процесс является резонансным и идет с большим сечением при медленных столкновениях (сечение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

Возможны и другие процессы такого типа например перезарядка с ионизацией:



В этом случае электрон переходя в основное состояние в глаской 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 термического объяснения различных процессов, на "язык", которым пользуются теоретики при обосновании 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 помочь мне в оформлении, редактировании лекций и составлении ссылок на литературу, что конечно не снимает с меня ответственности за неточности. К составлению 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. C. 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, 94 (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, Л. 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)