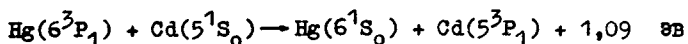


ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ ПРИ ТЕПЛОВЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ
ВТОРОГО РОДА С БОЛЬШИМ ДЕФЕКТОМ РЕЗОНАНСА

Е. Н. Морозов, Л. П. Пресняков, А. Д. Уланцев

При низких температурах ($T < 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$) энергетически разрешенными являются преимущественно межатомные столкновения второго рода. К настоящему времени наиболее исследованы квазирезонансные процессы (тушение резонансной флуоресценции /1/, рекомбинация отрицательных ионов на положительных /2/, /3/) с дефектом резонанса $\Delta E < 10^{-1}$ эв. Обычно предполагалось, что при тепловых энергиях столкновений сечения передачи возбуждения с дефектом резонанса $\Delta E \gg 1$ эв пренебрежимо малы. В настоящей работе указан механизм эффективной передачи возбуждения. Расчет подтверждается экспериментальными данными.

Рассмотрим процесс



при скоростях относительного движения атомов в начальном канале $v_0 \sim 10^4$ см/сек. Для расчета вероятностей переходов и эффективных сечений необходимо знать поведение электронных термов квазимолекулы Hg-Cd. При очень малых скоростях v_0 сечения могут быть не малы только при наличии областей неадиабатичности (например, квазипересечения термов типа Ландау-Зинера) на больших расстояниях между ядрами атомов. В системе Hg + Cd кроме термов Hg^+Cd и HgCd^+ существует терм Hg^-Cd^+ . На больших расстояниях между ядрами ($R \gg 1$) ионный терм как функция от R имеет вид /5/

$$\epsilon_1(R) = -|\epsilon_{\text{Hg}}| - 1/R + O(1/R^4), \quad (\text{I})$$

где ϵ_{Hg} - сродство к электрону атома Hg. В нулевом приближении ϵ_1 пересекает атомные термы системы Hg + Cd на расстояниях.

при которых последние можно считать несмещенными (10 и 7 a_0). Электронный обмен приводит к расщеплениям (см. рис. I), причем величина расщепления $2V(R_0)$ в точке квазипересечения зависит от орбитального числа Λ квазимолекулы. Для Σ термов имеем /2/

$$V^{\Sigma}(R_0) = \frac{R_0}{8} \chi_1 \left(\frac{R_0}{2} \right) \chi_a \left(\frac{R_0}{2} \right), \quad (2)$$

где χ_1 и χ_a - радиальные волновые функции отрицательного иона Hg^- и атома Cd^* (строго говоря, с учетом влияния второго центра).

Для Π -термов можно получить

$$V^{\Pi}(R_0) = \frac{1}{4(\alpha + \gamma)} \chi_1 \left(\frac{R_0}{2} \right) \chi_a \left(\frac{R_0}{2} \right). \quad (3)$$

Здесь $\gamma^2 = 2\epsilon_{Hg}$, $\alpha^2 = 2E_{Cd}$, ϵ_{Hg} , E_{Cd} - энергии связи электрона в отрицательном ионе и атоме.

Вероятность перехода системы из начального состояния (терм ϵ_0) в конечное (ϵ_1) с учетом двух квазипересечений, показанных на рис. I, имеет вид

$$W_{0 \rightarrow 1} = 2(1 - P_{01})P_{11}(1 - P_{11}). \quad (4)$$

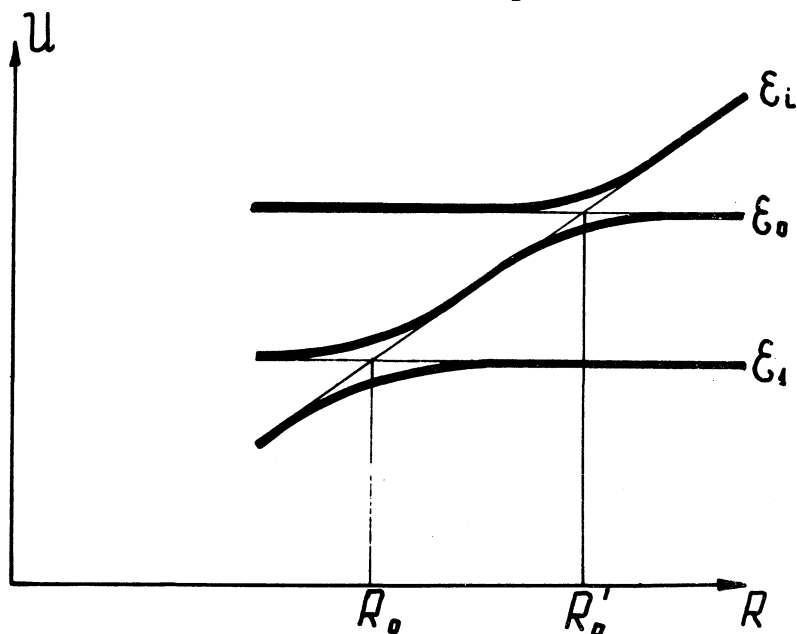
Здесь P_{nm} - вероятность перехода при однократном прохождении системой точки квазипересечения. Согласно теории Ландау-Зинера /6/

$$P_{nm} = \exp \left\{ - \frac{2\chi v_{nm}^2(R_0) \cdot R_0^2}{v(R_0)} \right\}, \quad (5)$$

где $v(R_0)$ - относительная скорость атомных ядер в точке квазипересечения. Отметим, что применительно к рассматриваемому случаю скорость $v(R_0)$ в нижней точке квазипересечения R_0 в несколько раз больше скорости в верхней точке R_0^* . Поэтому величина P_{01} мала и может быть опущена. При вычислении расщеплений (2)-(3) использовались атомные волновые функции Вайнштейна /7/.

рассчитанные на ЭВМ по программе, имеющейся в ФИАН. Для волновой функции иона Hg^- использовалось известное асимптотическое выражение /8/

$$\Psi_1(\bar{r}) = \chi_1(r) Y_1^m(\bar{r}/r) = A \sqrt{2\gamma} \frac{e^{-\gamma r}}{r} Y_1^m(\bar{r}/r), \quad (6)$$



Р и с. 1. Термы системы $\text{Hg} - \text{Cd}$. ϵ_0 и ϵ_1 - ковалентные термы Hg^*Cd и HgCd^* , ϵ_i - ионный терм Hg^-Cd^+ . Термы с учетом взаимодействия показаны жирными линиями.

где $\gamma^2 = 2\epsilon_{\text{Hg}}$, множитель A позволяет учесть эффективный радиус действия потенциала. Этот множитель должен определяться из условия сшивания волновой функции (6) с функцией, полученной достаточно точными расчетами. Поскольку для Hg^- такие (Хартри-Фоковские) расчеты, насколько известно, не проводились, остается определенная степень произвола в выборе A . При расчетах принималось $A^2 = 3,3$ (для H^- , например, $A^2 = 2,65$). Результаты

расчета и соответствующие экспериментальные данные приведены в таблице I. Отметим, что приводимые здесь экспериментальные данные получены на основе методики, опубликованной ранее /4/ (где приводилась и часть экспериментальных данных)*).

Процесс	ΔE (эВ)	T°K	$\langle \sigma v \rangle$ эксп см ³ сек ⁻¹	$\langle \sigma v \rangle$ теор см ³ сек ⁻¹
1. Hg(6^3P_1) + Cd(5^1S_0) → Hg(6^1S_0) + Cd(5^3P_1)	1,09	720°K	(3 ± 0,6) · 10 ⁻¹²	6,5 · 10 ⁻¹³
2. Hg(6^3P_0) + Cd(5^1S_0) → Hg(6^1S_0) + Cd(5^3P_1)	0,87	720°K	(1,3 ± 0,2) · 10 ⁻¹²	2,8 · 10 ⁻¹³
3. Hg(6^3P_1) + Zn(4^1S_0) → Hg(6^1S_0) + Zn(4^3P_1)	0,86	800°K	(10 ± 2) · 10 ⁻¹⁴	1,2 · 10 ⁻¹³
4. Hg(6^3P_0) + Zn(4^1S_0) → Hg(6^1S_0) + Zn(4^3P_1)	0,64	800°K	(5 ± 1) · 10 ⁻¹⁴	3,5 · 10 ⁻¹⁴
5. Hg(7^3S_1) + Cd(5^1S_0) → Hg(6^1S_0) + Cd(5^3D_1)	0,36	800°K	(1,05 ± 0,05) · 10 ⁻¹¹	> 10 ⁻¹¹

Процесс (5) представляет более сложный случай, чем остальные, поскольку здесь интересующее нас расщепление в "нижней" точке квазипересечения R_0 определяется двухэлектронным процессом ($Cd^+ + Hg^+ \rightarrow Cd(5^3D_1) + Hg(6^1S_0)$ - процесс типа перекрестка с возбуждением). Оценку такого расщепления можно получить методом, аналогичным примененному в работе /2/ и использованному выше. Результат имеет вид (когда состояние валентного электрона отрицательного иона и основное состояние атома обладают разными моментами)

$$V_{(2)}^Z(R_0) = \frac{R_0}{8} \chi_{a1} \left(\frac{R_0}{2} \right) \chi_{a2} \left(\frac{R_0}{2} \right) \int \Psi_{l1}(r) \Psi_{a+1}(r) dv. \quad (7)$$

Поскольку для расчета такого интеграла перекрытия необходимо достаточно точное знание волновой функции отрицательного иона, в настоящее время приходится ограничиваться оценкой.

Из таблицы следует, что рассматриваемый механизм (пересечение "атомных" термов квазимолекулы ионными) позволяет количественно описать передачу возбуждения при столкновениях второго рода. Отметим, что такой механизм неизбежно приводит к заключению об уменьшении сечения возбуждения с уменьшением дефекта

*) Результаты эксперимента полностью будут опубликованы в отдельной статье Е. Н. Морозова и М. Л. Сосинского.

резонанса при прочих равных условиях (процессы (1)-(2), (3)-(4) в таблице), за счет уменьшения относительной скорости в "нижней" точке квазипересечения. С экспериментальными данными совпадает также предсказание заметного уменьшения сечений при переходе от Cd к Zn (в основном за счет уменьшения R_0).

В рамках данной теории эффективные сечения не меняются сколь-нибудь заметно при изменении температуры в несколько раз (пока $kT \ll \Delta E$). Для расчета положения и величины максимума сечения необходим более детальный анализ (расчет R_{0i} и т.д.). Грубая оценка дает максимальную величину сечения порядка 10^{-15} см² при относительных скоростях столкновения атомов $v \sim 10^6$ см/сек.

Авторы признательны М. Л. Сосинскому за стимулирующее суждение.

Поступила в редакцию
22 ноября 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Е. Е. Никитин, В. К. Быковский. *Опт. и спектр.*, 17, 815 (1964); Е. Е. Никитин. *Опт. и спектр.*, 19, 161 (1965).
2. Б. М. Смирнов. *ДАН СССР*, 161, 92 (1965).
3. И. В. Комаров, П. А. Погорелький, А. С. Тибилов. *Опт. и спектр.*, 27, 198 (1969).
4. Е. Н. Морозов, М. Л. Сосинский. *Опт. и спектр.*, 23, 868 (1967); 26, 506 (1969).
5. D. R. Bates. *Proc. Phys. Soc.*, A68, 173 (1955).
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика*, ФМ, 1963 г.
7. Л. А. Вайнштейн. *Труды ФИАН*, 15, 3 (1961).
8. H. Bethe, C. Longmire. *Phys. Rev.*, 77, 647 (1950).