

О МЕХАНИЗМАХ ТУШЕНИЯ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е. С. Мирончук¹, А. А. Нарич^{1,2}

Проведено теоретическое исследование процессов столкновительного тушения ридберговских состояний атомов $Na(nl)$ при взаимодействии с атомами $Sr(5s^2)$ и $Ca(4s^2)$. Рассмотрено влияние двух механизмов тушения: резонансного, связанного с переходами между ионным и ковалентным термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения, и нерезонансного, вызванного рассеянием квазисвободного электрона на возмущающем атоме. Определены области преобладания указанных механизмов в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел, а также средства к электрону щелочно-земельного атома.

Ключевые слова: ридберговские атомы, тушение, слабосвязанные анионы.

Введение. Столкновительные процессы с участием ридберговских атомов представляют большой интерес для различных областей атомной физики [1–3], включая возможные приложения к кинетике плазмы [4], уширению спектральных линий [5, 6], астрофизике [7] и радиоастрономии [8]. Ридберговские атомы характеризуются большими размерами и периодами обращения внешнего электрона, а также малой энергией его связи с ионным остовом. Указанные свойства обуславливают широкий спектр физических процессов и возможных механизмов взаимодействия при столкновениях высоковозбужденных атомов с атомами и молекулами, находящимися в основном состоянии. Результатом таких столкновений могут быть, например, различные неупругие и квазиупругие переходы между высоковозбужденными состояниями, образование ионных пар, а также ионизация. Конкретные механизмы этих процессов в значительной степени

¹ Московский физико-технический институт (государственный университет) 141700 Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: myolena@yandex.ru

зависят как от типа возмущающей частицы, так и от значений главного и орбитального квантовых чисел ридберговского состояния и скорости относительного движения. Так, существенно различные физические механизмы определяют динамику неупругих и квазиупругих тепловых столкновений высоковозбужденных атомов с атомами щелочных металлов [9–11] и инертных газов [12–15], а также с полярными молекулами [16–18]. В зависимости от типа сталкивающихся частиц и значений квантовых чисел ридберговского электрона разнообразные типы и механизмы переходов реализуются и для процессов ионизации высоковозбужденных атомов [19–22], а также для процессов их столкновения с невозбужденными атомами и молекулами, способными к образованию слабосвязанных анионов [23–27].

В данной работе рассматриваются процессы тушения ридберговских состояний атомов при взаимодействии с атомами щелочно-земельных элементов, находящимися в основном состоянии. Отличительная особенность таких атомов состоит в способности к образованию отрицательных ионов с наименьшей среди атомов энергией связи (например, 24 мэВ у $\text{Ca}^- (4s^2 4p^2 P_{1/2})$, 52 мэВ у $\text{Sr}^- (5s^2 5p^2 P_{1/2})$). В этом случае возможны два механизма опустошения исходного ридберговского состояния. Резонансный механизм тушения происходит в результате реакции образования квазистабильного слабосвязанного аниона B_t^-



и его последующего распада (канал 1(b)) [27], сопровождающегося заселением состояния $n'l'$ ридберговского атома A . Конкурирующий канал (1(a)) образования ионной пары реализуется в случае, когда слабосвязанный анион не распадается при пересечениях ионного терма со всеми ковалентными ридберговскими термами. Нерезонансный механизм (также называемый фермиевским) опустошения осуществляется при рассеянии слабосвязанного внешнего электрона в ридберговском атоме на возмущающей частице [6, 15, 28]. В этом случае в зависимости от величины квантового дефекта исходного состояния nl происходят неупругие или квазиупругие переходы между состояниями высоковозбужденного атома [3]. В работе [27] был выполнен сравнительный анализ эффективности указанных механизмов. При этом расчет вероятностей и сечений процесса резонансного тушения был проведен с использованием дипольного приближения для матричных элементов ионно-ковалентной связи. Как было показано в недавних работах [29–31], данное приближение не позволяет самосогласованно описать эффекты, связанные с дальнедействующим характером взаимодействий в системе, и

потому может значительно завьисить или занизить величину сечений. Цель представленной работы состоит в теоретическом исследовании относительной эффективности указанных механизмов процесса тушения с учетом эффектов дальнедействующего взаимодействия, а также установлении диапазонов квантовых чисел ридберговского атома и скоростей относительного движения частиц, при которых тот или иной механизм является преобладающим.

Метод расчета. Расчет вероятности процесса резонансного тушения был выполнен с использованием методики, описанной в наших работах [29, 30]. Образование квазистабильного аниона рассматривается как неадиабатический переход между ковалентным U_i и ионным U_f термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения. Выражения для термов имеют вид

$$U_i = E_{n_{i}l_i} - \frac{\alpha}{2R^4}, \quad U_f = \epsilon_f - \frac{1}{R}, \quad (2)$$

где $E_{n_{i}l_i}$ – энергия исходного ридберговского состояния, α – поляризуемость щелочно-земельного атома, ϵ_f – энергия связи аниона, а R – межъядерное расстояние. В рамках теории Ландау–Зинера вероятность образования аниона при однократном прохождении точки пересечения термов можно записать в виде

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi|V_{cp}|^2}{\nu(\rho)|F_i - F_f|}\right). \quad (3)$$

Здесь $\nu(\rho)$, F_i и F_f – радиальная скорость сталкивающихся частиц и наклоны термов в точке пересечения термов, ρ – прицельный параметр, а V_{cp} – матричный элемент ионно-ковалентной связи в той же точке. Для вычисления V_{cp} был использован развитый в [29, 32] оригинальный подход, позволяющий корректно описать изменение волновой функции ридберговского атома на характерных размерах аниона, что является принципиально важным для учета эффектов, связанных с дальнедействующим взаимодействием [29–32]. Этот подход основан на импульсном представлении волновой функции ридберговского атома и технике неприводимых тензорных операторов. С математической точки зрения он имеет ряд общих черт с подходом, использованным в работе [33]. Для описания влияния множественных пересечений ионного терма со всеми ридберговскими ковалентными термами мы используем формализм факторов выживания [26]. В рамках такого подхода основным каналом разрушения квазистабильного аниона является распад отрицательного иона в поле положительного. При этом выражения для полных вероятностей процессов резонансного тушения и образования ионной пары имеют вид

$$W_q = p(1 - S_{12}) + pS_{12}(1 - p)(1 - S_2) + (1 - p)p(1 - S_2), \quad (4)$$

$$W_i = p(1 - p)(S_1 + S_2), \quad (5)$$

где S – факторы выживания, определяемые следующими формулами

$$S_1 = \exp\left(-\int_{t_1}^{\infty} \Gamma(R(t))dt\right), \quad S_2 = \exp\left(-\int_{t_2}^{\infty} \Gamma(R(t))dt\right), \quad S_{12} = \exp\left(-\int_{t_1}^{t_2} \Gamma(R(t))dt\right). \quad (6)$$

Здесь $t = 0$ – момент наибольшего сближения атомов, а t_1 и t_2 соответствуют расстоянию R , при котором $U_i = U_f$. $\Gamma(R(t))$ – ширина распада отрицательного иона, а $R(t)$ соответствует классической кулоновской траектории. В данной работе использованы выражения для Γ , предложенные в [26].

Сечения процессов резонансного тушения и формирования ионной пары определяются путем интегрирования (4), (5) по прицельному параметру

$$\sigma_{q,i} = \int_0^{\infty} 2\pi W_{q,i}(\rho) d\rho. \quad (7)$$

Следует отметить, что процесс резонансного тушения (1a) обладает порогом по энергии

$$\frac{\mu\nu^2}{2} > |E_{n_i l_i}| - |\epsilon_f|, \quad (8)$$

где μ – приведенная масса атомов A и B . В случае, если скорость относительного движения атомов не превышает пороговую скорость, определяемую неравенством (8), ионная пара оказывается захваченной в эллиптические орбиты и со временем распадается, что соответствует каналу (1b). Как показано в работе [34], при малых скоростях относительного движения характерные величины сечений резонансного тушения значительно превышают сечения процесса образования ионной пары. С учетом данного обстоятельства и для простоты проведения анализа в данной работе мы будем рассматривать сечения процесса опустошения исходного ридберговского состояния, являющиеся суммой $\sigma_q + \sigma_i$.

Расчет сечений процесса нерезонансного тушения, вызванного неупругими и квазиупругими переходами между различными состояниями ридберговского атома, был выполнен с применением подхода, развитого в [35–38]. Данный подход основан на использовании нормированной теории возмущений, модифицированной модели потенциала нулевого радиуса Ферми, а также эффективной длины рассеяния, определяемой в рамках импульсного приближения на основе *ab initio* расчетов [39] величин фаз низкоэнергетического рассеяния электронов на атоме щелочно-земельного металла. Особенностью подхода является возможность одновременного учета вкладов от переходов,

сопровождающихся обменом малых и значительных величин энергии между ридберговским атомом и возмущающей частицей. Конечные выражения [36, 38] имеют довольно громоздкий вид и в целях краткости в данной работе приведены не будут.

Результаты расчетов. В данной работе были проведены расчеты сечений тушения при столкновении ридберговских атомов натрия в состояниях ns и nd с атомами стронция и кальция, находящимися в основном состоянии. Квантовые дефекты этих состояний составляют $\delta_s = 1.35$ и $\delta_d = 0.014$ соответственно. Волновые функции ридберговского атома вычислялись методом Ситона [40]. Для определения волновых функций слабосвязанного аниона был применен метод R -матрицы с разбиением на сектора и базис DVR функций [41]. Такой подход позволил определять значения волновых функций вплоть до очень больших расстояний от центра аниона (1000 атомных единиц и более) без потери точности, что является принципиальным обстоятельством для рассматриваемых процессов.

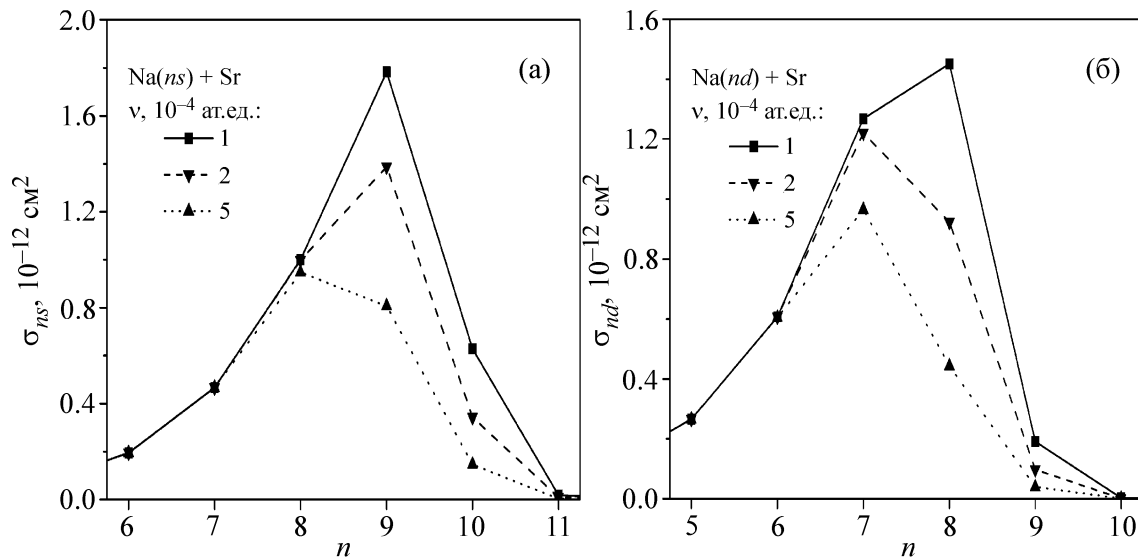


Рис. 1: Зависимость сечений резонансного опустошения ридберговских ns (панель (а)) и nd (панель (б)) состояний атома натрия при столкновении с атомами стронция от главного квантового числа n при различных скоростях относительно движения.

На рисунках 1((а), (б)) представлены полные сечения процесса резонансного опустошения исходных ридберговских состояний ns и nd при взаимодействии с атомами стронция в зависимости от величины главного квантового числа n . Расчет был выполнен для трех различных скоростей относительного движения: 10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. Сечения имеют характерный колоколообразный профиль [30], локализованный в области

$5 \leq n \leq 10$. Следует отметить, что величины сечений довольно велики, что указывает на высокую эффективность данного процесса в области невысоких n . Поведение сечений определяется конкуренцией двух факторов: с ростом n увеличивается значение межъядерного расстояния, соответствующего точке пересечения термов (2), и, соответственно, максимально допустимые в интегралах (7) значения прицельного параметра; с ростом n уменьшаются величины параметра ионно-ковалентной связи в выражении (3), что ведет к падению эффективности процесса резонансного тушения. Как следует из рисунков 1(а) и 1(б), увеличение скорости относительного движения ведет к некоторому снижению сечений резонансного опустошения и смещению максимумов сечений в сторону меньших значений главного квантового числа. Сравнение результатов, представленных для ридберговских состояний ns и nd , показывает, что изменение орбитального квантового числа l приводит к некоторому изменению величины сечений вблизи максимума. Вместе с тем, смещение положения максимумов полностью определяется разницей квантовых дефектов рассматриваемых состояний.

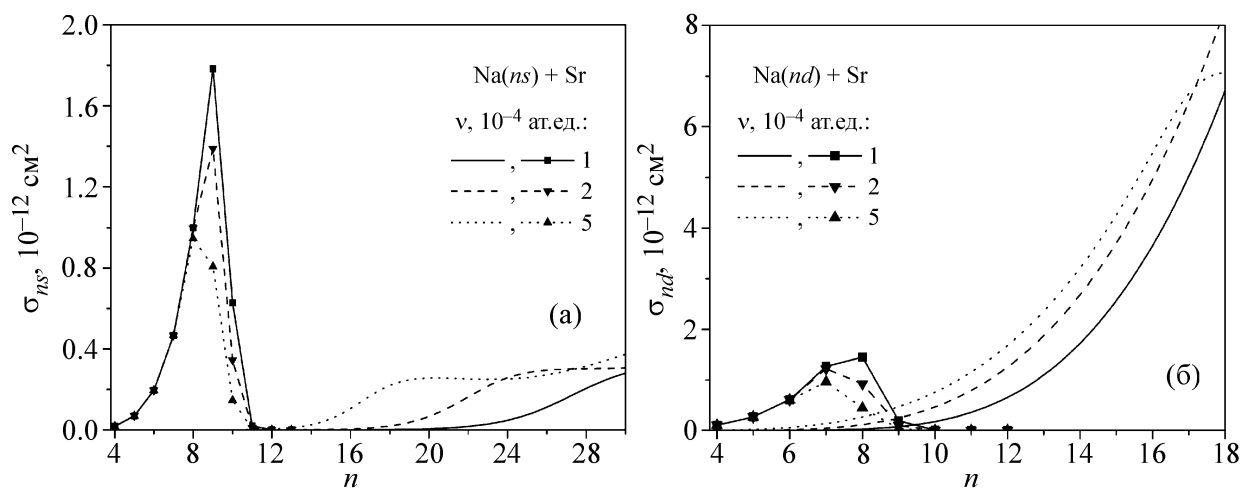


Рис. 2: Зависимость сечений процессов резонансного и нерезонансного тушения ридберговских состояний атомов $Na(ns)$ (а, слева) и $Na(nd)$ (б, справа) в столкновениях с атомами $Sr(5s^2)$ от главного квантового числа n . Квадраты и треугольники – резонансное тушение. Линии – нерезонансный механизм.

На рисунках 2((а), (б)) представлены результаты сравнения эффективности процессов резонансного и нерезонансного тушения ридберговских состояний ns и nd натрия в столкновениях с атомами стронция при различных скоростях относительного движения в зависимости от n . Как видно из рисунка, в случае состояний ns существуют

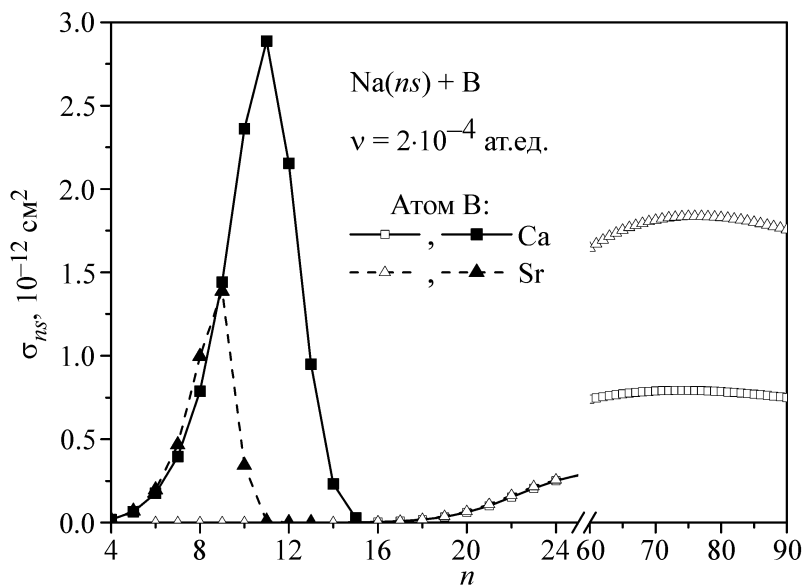


Рис. 3: Сечения резонансного и нерезонансного тушения ридберговских ns -состояний атома натрия при столкновении с атомами стронция и кальция при скорости относительного движения, равной 2×10^{-4} ат. ед. Квадраты – $Na + Ca$, треугольники – $Na + Sr$. Сплошные символы соответствуют резонансному механизму, пустые – фермиевскому.

четко определенные области преобладания резонансного и фермиевского механизмов тушения. Первый механизм доминирует при $n \leq 12$, когда как второй полностью определяет значения сечений тушения при $n \geq 14$. С увеличением скорости относительного движения эффективность резонансного механизма существенно снижается; напротив, сечения нерезонансного тушения значительно увеличиваются, особенно в области невысоких n . Это приводит к тому, что характерные значения сечений в максимуме для рассматриваемых механизмов оказываются близки друг к другу. В случае столкновений с участием ридберговских атомов в состоянии nd (рис. 2(б)) ситуация несколько меняется. Резонансное опустошение по-прежнему доминирует в области малых значений главного квантового числа. Вместе с тем, не удается выделить четкие диапазоны преобладания: при $8 \leq n \leq 10$ вклады в сечение от обоих механизмов оказываются сравнимы, причем наложение профилей сечений тем больше, чем выше скорость. Таким образом, существуют области значений главного квантового числа, при которых возможна интерференция рассматриваемых механизмов тушения. При этом отдельное описание вкладов в сечение не будет оправданным и для решения задачи потребуется

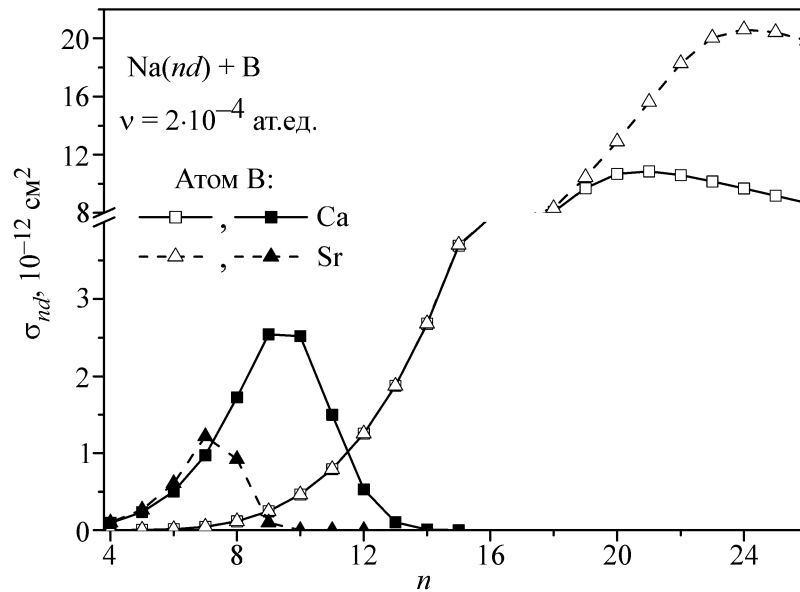


Рис. 4: Сечения резонансного и нерезонансного тушения ридберговских nd -состояний атома натрия при столкновении с атомами стронция и кальция при скорости относительного движения, равной 2×10^{-4} ат. ед. Обозначения соответствуют рис. 3.

использовать метод сильной связи, учитывающий указанные типы переходов единым самосогласованным методом (см. [22] и приведенные там ссылки). Значительное различие результатов, полученных для сечений нерезонансного тушения состояний ns и nd определяется существенным различием нецелой части квантового дефекта данных состояний. В случае, когда указанная нецелая часть близка к нулю, фермиевский механизм реализуется за счет квазиупругого l -перемешивания, эффективность которого значительно выше по сравнению с неупругими $nl \rightarrow n'$ переходами.

Как показано на рис. 3 и 4, в случае столкновений с атомами кальция ситуация оказывается аналогичной. При этом характерные величины сечений резонансного опустошения в максимуме оказываются примерно в два раза выше, а их профиль является более широким. Что касается сечений процесса нерезонансного тушения, то при средних значениях n их величины для случаев кальция и стронция практически совпадают. При увеличении главного квантового числа сечения тушения атомами кальция оказываются примерно в 2 раза меньше. Как и в случае стронция, для ридберговских атомов в состоянии ns можно указать четкие границы диапазонов преобладания резонансного ($n < 16$) и нерезонансного ($n > 16$) механизмов. Для ридберговских состояний с малой нецелой частью квантового дефекта сохраняется область наложения профилей, ширина

которой несколько увеличивается по сравнению со случаем стронция.

Выводы. В работе показано, что как резонансный, так и нерезонансный механизмы тушения являются достаточно эффективными при столкновительном опустошении ридберговских состояний. Установлено, что традиционный (фермиевский) механизм преобладает в области больших значений главного квантового числа, тогда как резонансное тушение является доминирующим при невысоких n . В случае ридберговских состояний со значительной нецелой частью квантового дефекта удается четко выделить области n , в которых допустимо рассмотрение вкладов только одного из рассматриваемых механизмов. В диапазоне главных квантовых чисел, соответствующем сравнимым вкладам механизмов в полное сечение, величины этого сечения оказываются пренебрежимо малы. Иная ситуация реализуется для ридберговских атомов в состояниях с практически целым (или нулевым) квантовым дефектом. В этом случае по-прежнему есть области, в которых вклад от одного или другого механизма является наиболее существенным, однако также существует область n , для которой характерны близкие значения сечений рассматриваемых процессов. Для таких значений n может потребоваться более детальное описание динамики переходов, включающее в себя одновременный учет вкладов от обоих механизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-22-00273.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [2] V. S. Lebedev and I. L. Beigman, *Physics of Highly Excited Atoms and Ions* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1998).
- [3] V. S. Lebedev, *Collision Processes of Highly Excited Atoms with Neutral Particles* (Cambridge Scientific Publishers, Cambridge, 2004).
- [4] Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов, *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (М., Наука, 1982).
- [5] Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков, *Возбуждение атомов и уширение спектральных линий* (М., Наука, 1979).
- [6] I. L. Beigman and V. S. Lebedev, *Phys. Rep.* **250**, 95 (1995).
- [7] P. G. Burke et al. (eds.) *Atoms in Astrophysics* (Plenum, New York, London, 1983).

- [8] M. A. Gordon and R. L. Sorochenko (eds.), *Radio Recombination Lines: 25 years of Investigations* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1990).
- [9] Б. П. Каулакис, Л. П. Пресняков, П. Д. Серапинас, Письма в ЖЭТФ **30**, 60 (1979).
- [10] В. С. Лебедев, В. С. Марченко, ЖЭТФ **91**, 428 (1986).
- [11] В. М. Бородин, А. К. Казанский, ЖЭТФ **97**, 445 (1990).
- [12] M. Matsuzawa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **12**, 3743 (1979).
- [13] Y. Sato and M. Matsuzawa, Phys. Rev. A **31**, 1366 (1985).
- [14] В. С. Лебедев, В. С. Марченко, ЖЭТФ **84**, 1623 (1983).
- [15] E. G. Layton and M. A. Morrison, Phys. Rev. A **63**, 052711 (2001).
- [16] M. Matsuzawa, in *Rydberg States of Atoms and Molecules*, ed. by R.F.Stebbins and F. V. Dunning (Cambridge University Press, Cambridge 1983) Chap. 8, p. 267.
- [17] L. Petitjean, F. Gounand, and P. R. Fournier, Phys. Rev. A **30**, 71 (1984); Phys. Rev. A **30**, 736 (1984); Phys. Rev. A **33**, 143 (1986).
- [18] M. Kimura and N. F. Lane, Phys. Rev. A **42**, 1258 (1990).
- [19] А. З. Девдариани, А. Н. Ключарев, А. В. Лазаренко, В. А. Шеверев, Письма в ЖТФ **4**, 1013 (1978).
- [20] R. K. Janev and A. A. Mihajlov, Phys. Rev. A **21**, 819 (1980).
- [21] V. S. Lebedev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 1977 (1991).
- [22] V. S. Lebedev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 1993 (1991).
- [23] F. V. Dunning and R. F. Stebbings, in *Rydberg States of Atoms and Molecules*, edited by R. F. Stebbings and F. V. Dunning (Cambridge University Press, Cambridge, 1983), Chap. 9, p. 315.
- [24] C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, and J. P. Schermann, Int. J. Mod. Phys. **10**, 1339 (1996).
- [25] R. N. Compton and N. I. Hammer, Adv. Gas-Phase Ion Chem. **4**, 257 (2001).
- [26] I. I. Fabrikant, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 2921 (1998).
- [27] I. I. Fabrikant and V. S. Lebedev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 1521 (2000).
- [28] A. P. Hickman, R. E. Olson, and J. Pascale, in *Rydberg States of Atoms and Molecules* ed R. F. Stebbings and F. V. Dunning (Cambridge: Cambridge University Press 1983) Chap. 6, p. 187.
- [29] В. С. Лебедев, А. А. Наритц, ЖЭТФ **144**, 683 (2013).
- [30] А. А. Наритц, Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев, ЖЭТФ **144**, 699 (2013).
- [31] V. S. Lebedev and A. A. Narits, Chem. Phys. Lett. **582**, 10 (2013).

- [32] V. S. Lebedev and A. A. Narits, in *Atomic Processes in Basic and Applied Physics*, ed by V. Shevelko, H. Tawara (Springer, Berlin, 2012), Vol. 68, Chap. 9, pp. 211-245.
- [33] В. С. Лебедев, ЖЭТФ **103**, 50 (1993).
- [34] A. A. Narits, E. S. Mironchuk, and V. S. Lebedev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47**, 015202 (2014).
- [35] В. С. Лебедев, В. С. Марченко, ЖЭТФ **88**, 754 (1985).
- [36] V. S. Lebedev and I. I. Fabrikant, Phys. Rev. A **54**, 2888 (1996).
- [37] V. S. Lebedev and I. I. Fabrikant, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 2649 (1997).
- [38] V. S. Lebedev, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 1579 (1998).
- [39] K. Bartschat and H. R. Sadeghpour, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, L9 (2003).
- [40] M. J. Seaton, Rep. Prog. Phys. **46**, 167 (1983); Comput. Phys. Commun. **146**, 225 (2002); Comput. Phys. Commun. **146**, 250 (2002); Comput. Phys. Commun. **146**, 254 (2002).
- [41] S. O. Danielache, S. Tomoya, A. Kondorsky, et al., J. Chem. Phys. **140**, 044319 (2014).

Поступила в редакцию 18 декабря 2014 г.