

# РАВНОМЕРНОЕ КВАЗИКЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЛУЧАЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

*А. З. Девдариани<sup>a</sup>, А. Л. Загребин<sup>a</sup>, Ф. Ребендрост<sup>b,\*</sup>,*

*С. И. Церковный<sup>c</sup>*, *Е. А. Чесноков<sup>\*\*a</sup>*

<sup>a</sup> *Институт физики Санкт-Петербургского университета  
198904, Петергоф, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>b</sup> *Max-Planck-Institut für Quantenoptik  
85748, Garching bei München, Germany*

<sup>c</sup> *Балтийский технический университет  
198905, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 25 декабря 2001 г.

Равномерное квазиклассическое приближение [14] используется для описания оптических спектров, формируемых при несимметричных столкновениях атомов инертных газов, в которых один из атомов находится в метастабильном состоянии. Рассмотрены реакции  $\text{He}(2^1S) + \text{Ne} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Ne} + \hbar\omega$ ,  $\text{Ar}(^3P_2) + \text{Ne} \rightarrow \text{Ar}(^1S) + \text{Ne} + \hbar\omega$ , механизмы оптических переходов в которых характерны для большинства инертных газов. Используются квазимолекулярные термы возбужденных состояний и радиационные ширины, рассчитанные в рамках единого полуэмпирического подхода. Спектральные характеристики вычислены для тепловых энергий столкновения во всей области частот, включающей центр и оба крыла запрещенной линии. Для «голубого» крыла полученные результаты согласуются с широко используемым кондоновским приближением при энергиях столкновения  $E \geq 200 \text{ см}^{-1}$ . При меньших энергиях столкновения, а также в области «красного» крыла и центра запрещенной линии в рамках равномерного квазиклассического приближения воспроизведены спектральные распределения, которые не описываются в рамках кондоновского приближения. Сравнение с квантовомеханическим расчетом по методу сильной связи подтверждает высокую точность равномерного квазиклассического приближения во всей области частот излучения.

PACS: 34.50.-s

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Работа<sup>1)</sup> посвящена оптическим переходам (в поглощении или излучении), которые запрещены в изолированных атомах, но разрешены в квазимолеку-

лах, образованных двумя сталкивающимися атомами. Характерный пример таких переходов — радиационный распад метастабильных атомов при столкновениях с атомами в нормальных состояниях. Экспериментальное изучение таких переходов сегодня доступно [1, 2], более того, оно даже проще исследования запрещенных атомных переходов, поскольку время жизни метастабильных атомных состояний ограничивается соответствующим квазимолекулярным оптическим или неадиабатическим переходом. Если расчет запрещенных атомных переходов тре-

\*F. Rebenrost

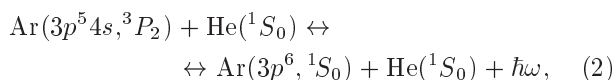
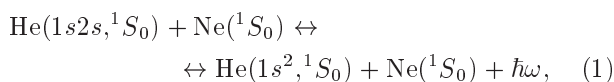
\*\*E-mail: tchesn@ec8174.spb.edu

1) Некоторые результаты работы докладывались на Первом международном семинаре по физике электронных и атомных столкновений (март 2001, Клязьма). Авторы благодарны организаторам семинара за приглашение и участникам за полезное обсуждение.

бует привлечения высоких порядков теории возмущений, то радиационные ширины квазимолекулярных переходов могут быть вычислены уже в первом порядке теории возмущений (см., например, [1]), поскольку при средних межъядерных расстояниях они сопоставимы с радиационными ширинами (вероятностями) резонансных атомных переходов.

Основная трудность теоретического анализа квазимолекулярных переходов связана не только с разнообразием картин термов и зависимостей радиационных ширин от межъядерных расстояний в различных квазимолекулах. Хорошо известно [3], что форма линии разрешенного перехода частоты  $\omega_0$ , обусловленная столкновительным уширением, имеет вид лоренцевской в окрестности  $\omega_0$  с далекими крыльями, интенсивность которых убывает по степенному закону  $1/(\omega - \omega_0)^s$ ,  $s > 1$ . Для запрещенных переходов подобное представление об общих закономерностях спектра отсутствует.

Ниже развивается квазиклассическая теория квазимолекулярных оптических переходов на примере несимметричных столкновений атомов инертных газов, для которых метастабильные состояния принадлежат конфигурациям  $1s2s$  и  $np^5(n+1)s$  (состояния  $1s_3$ ,  $1s_5$  в обозначениях Пашена), с атомами инертных газов в основном состоянии. Даже в пределах одной группы элементов механизмы переходов различны, поэтому рассматриваются две реакции



которые иллюстрируют основные случаи и особенности оптических переходов в несимметричных квазимолекулах инертных газов. Заметим, что полученные результаты можно перенести и на столкновения атомов второй группы с возбужденной конфигурацией  $nsnp$  с атомами инертных газов в основном состоянии. Как любая задача столкновений атомов при малых энергиях, анализ указанных реакций включает две проблемы. Первая, статическая, состоит в определении квазимолекулярных термов и радиационных ширин (разд. 2), вторая, динамическая, состоит в вычислении формы спектра (разд. 3), включая спектры, усредненные по параметрам удара (разд. 4).

## 2. МЕХАНИЗМЫ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ

Квазимолекулярные термы, интересные для реакции (1), подробно исследовались в связи с первым газовым лазером, результаты суммированы в [4]. Для терма основного состояния наиболее надежны экспериментальные данные из работы [5], которые можно аппроксимировать как

$$U_f(R) = 2594 \exp(-3.439R).^{2)}$$

Для терма возбужденного состояния, порожденного атомной конфигурацией  $\text{He}(1s2s, {}^1S_0)$ , можно воспользоваться данными работы [6], которые также хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией

$$U_i(R) = 0.404 \exp(-0.917R).$$

При  $R_0 \approx 6$ ,  $U_{i0} \equiv U_i(R_0) \approx 260 \text{ см}^{-1}$  (энергия терма отсчитывается от асимптотического значения) этот терм симметрии  $0^+$  пересекает квазимолекулярный терм той же симметрии, порожденный конфигурацией  $\text{He}(1s^2)\text{-Ne}(2p^5 5s, {}^1P_1)$ . Это пересечение как раз и определяет заселение лазерных уровней [7]. При энергии столкновений  $E < U_{i0}$  канал передачи возбуждения закрыт, и единственным столкновительным каналом тушения метастабильных состояний  $\text{He}(2^1S)$  остается квазимолекулярный оптический переход в области вакуумного ультрафиолета.

Радиационная ширина перехода  $0^+ - 0^+$  обусловлена взаимодействием атомов, которое приводит к смешиванию диабатических квазимолекулярных состояний  $|\text{He}(1s2s, {}^1S)\rangle|\text{Ne}(2p^6)\rangle$  и  $|\text{He}(1snp, {}^1P)\rangle|\text{Ne}(2p^6)\rangle$  одинаковой симметрии  $0^+$ . Здесь  $|\text{He}\rangle$ ,  $|\text{Ne}\rangle$  — соответствующие атомные волновые функции. Результаты расчета радиационной ширины в рамках теории возмущений с учетом короткодействующего и дальнедействующего взаимодействий приведены в работах [8, 9] и аппроксимируются как

$$\Gamma(R) = 4.84 \cdot 10^{-5} \exp(-1.84R).$$

Естественно, что основной вклад в ширину вносит взаимодействие с ближайшей конфигурацией  $n = 2$ . Таким образом, при энергиях столкновений меньше  $260 \text{ см}^{-1}$  расчет спектральных характеристик сводится к задаче об оптических переходах между двумя отталкивательными термами, один из которых характеризуется экспоненциально зависящей от расстояния радиационной шириной.

<sup>2)</sup> Если не оговорено особо, используется атомная система единиц.

С учетом  $0^+$ -симметрии обоих термов сформулированная задача представляет, по-видимому, простейший пример квазимолекулярного оптического перехода.

Рассмотрим реакцию (2). Терм основного состояния определен в работе [10] и может быть аппроксимирован экспоненциальной функцией  $U_f(R) = 0.01 \exp(-0.7R)$ . Результаты расчетов для терма возбужденного состояния и соответствующей радиационной ширины суммированы в [11]. Из пяти возбужденных состояний  $0^-, \pm 1, \pm 2$ , соответствующих термам  $0^-, 1, 2$ , которые порождает метастабильное состояние  $\text{Ar}(4s, {}^3P_2)$ , оптическим переходом с основным состоянием  $0^+$ -симметрии связаны только два состояния  $+1$  и  $-1$ , отвечающие терму 1. Поскольку дипольные матричные элементы для переходов между состояниями  $+1-0^+$  и  $-1-0^+$  совпадают, при расчете спектральных распределений

мы можем учесть вырождение начального терма, вводя статистический вес этого терма  $g = 2/5$  в выражение для сечения радиационного перехода. При этом под вероятностью  $P$  мы будем понимать вероятность перехода между двумя фиксированными квазимолекулярными состояниями.

Если пренебречь взаимодействием с другими конфигурациями, то внутри исходной возбужденной конфигурации  $\text{Ar}(3p^5 4s)\text{-He}(1s^2)$  есть еще два терма 1-симметрии. Зависимость адиабатических энергий термов от межъядерного расстояния может быть найдена путем диагонализации гамильтониана  $H_{ik}$ , построенного в базисе адиабатических функций  $|\text{Ar}(4s, {}^{1,3}P_J)\text{He}(1s^2)\rangle$ , составленных из произведений атомных волновых функций  $LS$ -типа связи с единичной проекцией полного углового момента на межъядерную ось,

	$ {}^1P_1\rangle$	$ {}^3P_1\rangle$	$ {}^3P_2\rangle$	
$H_{ik} =$	$ {}^1P_1\rangle$	$U_\sigma + V_\Pi + \frac{2}{3}G^1 + \frac{\zeta}{2}$	$-\frac{\zeta}{2}$	$0$
	$ {}^3P_1\rangle$	$-\frac{\zeta}{2}$	$U_\sigma + \frac{V_\Pi}{2} + \frac{V_\Sigma}{2} + \zeta$	$\frac{\Delta V}{2}$
	$ {}^3P_2\rangle$	$0$	$\frac{\Delta V}{2}$	$U_\sigma + \frac{V_\Pi}{2} + \frac{V_\Sigma}{2}$

(3)

Здесь  $\Delta V = V_\Pi - V_\Sigma$ ,  $V_{\Pi,\Sigma}$  — потенциалы ион-атомного взаимодействия в  $\Pi$ - и  $\Sigma$ -состояниях без учета спин-орбитального взаимодействия,  $U_\sigma$  — матричный элемент той части оператора взаимодействия, которая учитывает взаимодействие возбужденного  $s$ -электрона с атомом  $\text{He}$ , поляризованным полем  $\text{Ar}^+$ ,  $G^1$  и  $\zeta$  — слэтеровский обменный интеграл и константа спин-орбитального взаимодействия для конфигурации  $\text{Ar}(3p^5 4s)$ . Для двух последних величин использовались полуэмпирические значения, приведенные в [8]. Зависимости  $V_{\Pi,\Sigma}$  восстанавливались из данных по ионным потенциалам [12]. Матричный элемент  $U_\sigma$  вычислялся в рамках метода псевдопотенциала [13] по формулам, приведенным в [8]. Несмотря на то что нужный адиабатический терм имеет яму глубиной  $D \sim 2 \text{ см}^{-1}$ , для столкновений с энергией порядка  $100 \text{ см}^{-1}$  терм может считаться отталкивательным и аппроксимироваться экспоненциальной функцией  $U_i(R) = 0.17 \exp(-0.7R)$ . Такая аппроксимация оправдана тем, что спектр формируется перехода-

ми в области  $R \sim 7-9$  (разд. 3), где доминирующий вклад в матричный элемент  $U_\sigma$ , а тем самым и в адиабатический потенциал, дает обменное взаимодействие атомов.

Одновременно с диагонализацией (3) определяется и адиабатическая волновая функция  $|\Omega = 1, {}^3P_2\rangle$ . В используемом адиабатическом базисе оптическим переходом с основным состоянием связано только состояние  $|{}^1P_1\rangle$ , поэтому радиационная ширина адиабатического состояния равна

$$\Gamma(R) = \frac{\Gamma_0}{a^2} |\langle 1^3P_2 | 1^1P_1 \rangle|^2 = \Gamma_0 \frac{b^2}{4} |\Delta V(R)|^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2} \right)^2. \quad (4)$$

Здесь  $\Gamma_0$  — ширина резонансного перехода  ${}^1P_1-{}^1S_0$  в изолированном атоме  $\text{Ar}$ ,  $a = -0.892$ ,  $b = 0.456$  — амплитуды разложения собственных атомных волновых функций промежуточного типа связи в атоме  $\text{Ar}$  по функциям  $LS$ -связи [8]. По-

сколькx в рассматриваемой области расстояний  $|\Delta V| \ll \zeta, G^1$ , спин-орбитальное взаимодействие можно учесть точно, а ион-атомное взаимодействие — в первом порядке теории возмущений. Именно так и получена вторая часть формулы (4),  $\varepsilon_1(\varepsilon_2)$  — расщепления между атомными уровнями  $s_2$  и  $s_5$  ( $s_4$  и  $s_5$ ). Отметим, что в отличие от реакции (1) здесь возникновение конечной радиационной ширины связано с взаимодействием внутри одной конфигурации. В рассматриваемой области расстояний ширина определяется обменным ион-атомным взаимодействием  $\text{Ar}^+ - \text{He}$ , поэтому для нее вновь оправдана экспоненциальная аппроксимация  $\Gamma(R) = 0.486 \exp(-4R)$ .

Таким образом, для обеих реакций в той области расстояний, которая ответственна за формирование спектра, квазимолекулярные термы отвечают отталкиванию атомов и могут быть аппроксимированы, как и радиационные ширины, экспоненциальными функциями. Это обстоятельство существенно, поскольку позволяет воспользоваться для вычисления спектральных характеристик равномерным квазиклассическим приближением [14]. Предпочтение квазиклассического приближения полуклассическому, основанному на использовании единой классической траектории, обусловлено следующим соображением. Обратим внимание на то, что характерный масштаб для энергии квазимолекулярных термов  $U_{i,f}$  и дефекта энергии  $\Delta\omega$  равен  $10^{-3}$ , т.е. именно таков порядок протяженности спектра. Но величина энергии столкновений имеет тот же порядок, поэтому правомерность введения единой классической траектории движения оказывается под вопросом. Использование же квазиклассического подхода позволяет избежать неточностей, связанных с некорректным введением траектории.

### 3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРоятНОСТЕЙ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Вычисление спектральных распределений  $dP^l/d\omega = |W|^2$  для вероятности излучения фотона с частотой  $\omega$  в первом порядке теории возмущений, когда можно ограничиться взаимодействием только двух состояний, сводится к вычислению интеграла

$$W = 2\pi \int_0^\infty \Psi_i^l(R) V(R) \Psi_f^l(R) dR. \quad (5)$$

Здесь  $\Psi_{i,f}^l(R)$  — вещественные, регулярные в нуле решения радиальных уравнений Шредингера в

начальном и конечном каналах, нормированные на  $\delta$ -функцию от энергии,  $V(R) = \sqrt{\Gamma(R)/2\pi}$ . Для случая, когда волновые функции  $\Psi_{i,f}^l(R)$  носят преимущественно квазиклассический характер, потенциалы  $U_{i,f}(R)$  являются монотонно отталкивательными, а взаимодействие имеет вид  $V(R) = V_0(R) \exp(-\gamma R)$ , где  $V_0(R)$  есть плавная функция  $R$ , интеграл перекрытия (5) подробно анализировался в работах [14, 15]. Установлено, что в данном случае величина интеграла (5) определяется вкладом от двух точек перевала  $R_+$  ( $\text{Im}(R_+) \geq 0$ ) и  $R_-$  ( $\text{Im}(R_-) \leq 0$ ), которые являются наиболее близко расположенными к вещественной оси корнями уравнений

$$\begin{aligned} (k_i - k_f)(R_+) &= i\gamma, \\ (k_i - k_f)(R_-) &= -i\gamma. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $k_{i,f}$  — классические функции импульса для движения в эффективных потенциалах  $U_{i,f}(R) + J^2/2\mu R^2$  с энергиями  $E_{i,f}$ ,  $J = l + 1/2$ . На основании результатов [14, 15] получаем следующее квазиклассическое выражение для плотности вероятности оптических переходов:

$$\frac{dP^J}{d\omega} = |F^+ X^+ + F^- X^-|^2 \exp(-2 \text{Im} A), \quad (7)$$

$$X^\pm = B^{1/4} \text{Ai}(-B) \pm i B^{-1/4} \text{Ai}'(-B). \quad (8)$$

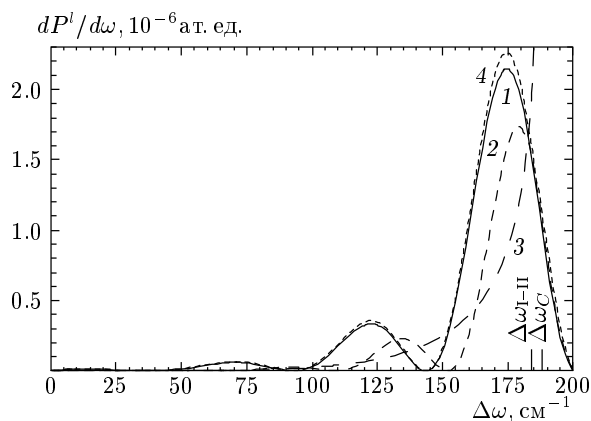
Здесь  $\text{Ai}$  и  $\text{Ai}'$  есть функция Эйри и ее производная [16],

$$F^\pm = 2^{1/2} \pi \mu V_0(R_\pm) [k_i k_f (k'_i - k'_f)(R_\pm)]^{-1/2}, \quad (9)$$

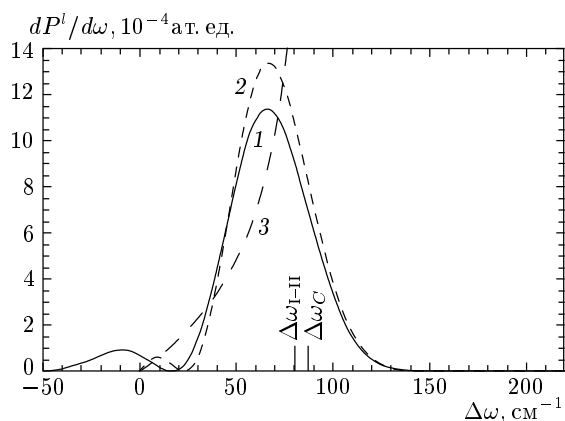
$$\begin{aligned} 2A &= i\gamma(R_+ + R_-) + S_f(R_+) - \\ &\quad - S_f(R_-) - S_i(R_+) + S_i(R_-), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} B^{3/2} &= i\gamma(R_+ - R_-) + S_f(R_+) + \\ &\quad + S_f(R_-) - S_i(R_+) - S_i(R_-), \end{aligned} \quad (11)$$

причем  $A$  — чисто мнимая, а  $B$  — чисто вещественная величины. Штрихом в формуле (9) обозначены производные по межъядерному расстоянию  $R$ . Символы  $S_{i,f}(R)$  введены для обозначения классических функций действия, которые соответствуют импульсам  $k_{i,f}(R)$  и набираются на интервале от точек поворота  $R_{i,f}$  до  $R$ . Характерные спектральные распределения, рассчитанные по формулам (6)–(11) для реакций (1) и (2), представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 для  $l = 0$  приведен также результат точного расчета в приближении искаженных волн (5),



**Рис. 1.** Плотность вероятности перехода  $dP^l/d\omega$  как функция частоты отстройки  $\Delta\omega$  для квазимолекулы ArNe при  $E = 200 \text{ см}^{-1}$  и  $l = 0$ . 1 — результат равномерной аппроксимации в приближении экспоненциального взаимодействия (7); 2 — равномерная аппроксимация в приближении постоянного взаимодействия (14); 3 — приближение Ландау (16); 4 — точный расчет методом искаженных волн (5);  $\Delta\omega_{I-II}$  — граница областей I и II,  $\Delta\omega_C$  — граница между подбарьерными (справа) и надбарьерными (слева) переходами в приближении постоянного взаимодействия



**Рис. 2.** Плотность вероятности перехода  $dP^l/d\omega$  как функция частоты отстройки  $\Delta\omega$  для квазимолекулы HeNe при  $E = 220 \text{ см}^{-1}$  и  $l = 20$ . Обозначения те же, что и на рис. 1

т. е. результат точного вычисления интеграла (5) с волновыми функциями, которые являются точными решениями уравнений Шредингера.

Рассмотрим полученные результаты, проводя по возможности аналогии с широко используемыми в физике атомных столкновений моделями Лан-

дау–Зинера, Демкова, Никитина [17]. Следует подчеркнуть, что достоинство рассматриваемого в настоящей работе подхода состоит в том, что он не связан непосредственно с указанными моделями и включает их как предельные случаи в приближении слабой связи. Дополнительное преимущество заключается в возможности исследования зависимости спектров от орбитального момента, что также в общем случае лежит за пределами упомянутых моделей. Тем не менее для обсуждения результатов модельный подход очень удобен. Поэтому на рис. 1, 2 представлены также и результаты расчетов в приближении постоянного взаимодействия  $V(R) = V(R_C) \equiv V_C$ , когда положение  $R_{\pm}$  совпадает с положением кондоновской точки  $R_C$ , определяемой из уравнения

$$\Delta\omega = \Delta U(R_C). \tag{12}$$

Здесь  $\Delta\omega$  — отстройка частоты оптического перехода  $\omega$  от частоты запрещенного атомного перехода  $\omega_0 = 60.1 \text{ нм}$  для He( $1s2s, ^1S$ ) и  $107.4 \text{ нм}$  для Ar( $3p^54s, ^3P_2$ ),

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 = \frac{k_{0i}^2 - k_{0f}^2}{2\mu}, \tag{13}$$

$k_{0i,f}$  — величины импульсов до и после столкновения. Выражение для плотности вероятности перехода в случае постоянного взаимодействия имеет вид

$$\frac{dP^J}{d\omega} = 2\pi \frac{dP_{LZ}}{d\omega} B^{1/2} \text{Ai}^2(-B), \tag{14}$$

$$\frac{2}{3} B^{3/2} = S_f(R_C) - S_i(R_C) \tag{15}$$

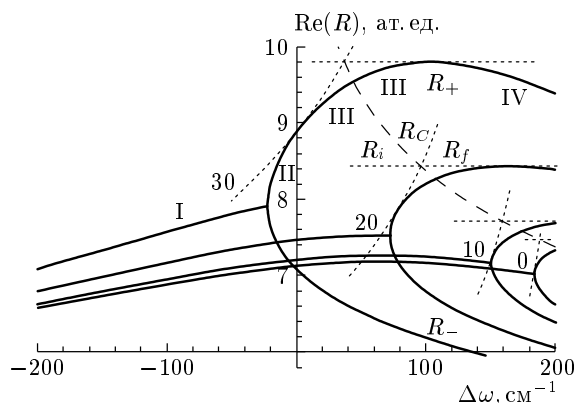
и совпадает с формулой Миллера [18], доказанной, например, в [19]. Для линейной аппроксимации термов в окрестности точки пересечения рассматриваемое приближение подробно анализировалось Никитиным с сотрудниками (см., например, [17]). В формуле (14)

$$\frac{dP_{LZ}}{d\omega} = \frac{4\pi\mu V_C^2}{k_C \Delta F} \tag{16}$$

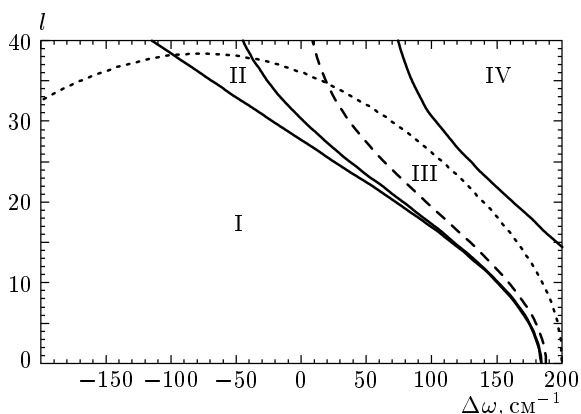
— вероятность Ландау [20], вычисленная в полуклассическом приближении,

$$\Delta F = (U'_f - U'_i)(R_C), \quad k_C = k_i(R_C) = k_f(R_C).$$

На рис. 1, 2 для сравнения приведен также расчет по формуле (16). Его можно назвать расчетом плотности вероятности в квазистатическом приближении, поскольку после интегрирования по параметрам удара и усреднения по скоростям вероятность



**Рис. 3.** Зависимость вещественных частей точек перевала  $\text{Re}(R_+)$  и  $\text{Re}(R_-)$  от частоты отстройки  $\Delta\omega$  (сплошные кривые). Расчет выполнен для квазимолекулы ArHe при  $E = 200 \text{ см}^{-1}$ . Числа возле кривых указывают величину углового момента  $l$ . Штриховая линия задает положение кондоновской точки  $R_C$ , пунктирная — положение точек поворота  $R_i$  и  $R_f$ . Римскими цифрами I–IV выделены области параметра  $\Delta\omega$  в соответствии с классификацией [14]



**Рис. 4.** Расположение областей I–IV на плоскости параметров  $(\Delta\omega, l)$  для  $E = 200 \text{ см}^{-1}$  в случае квазимолекулы ArHe. Штриховая линия показывает положение границы между подбарьерными и надбарьерными переходами в приближении постоянного взаимодействия (12), пунктирная — ориентировочную границу сверху для области угловых моментов  $l$ , существенной при вычислении сечения в квазиклассическом приближении

(16) приводит к известной формуле квазистатистического приближения [3].

Обсудим результаты расчетов с точки зрения положения точек перевала. Как было показано в [14],

наличие мнимой части у точек перевала  $R_{\pm}$ , а также выбор ветвей для функций комплексной переменной  $k_i(R_+)$  и  $k_f(R_+)$  определяют четыре различные области параметров. На рис. 3 представлена зависимость вещественных частей точек перевала от  $\Delta\omega$  для реакции (2) (однотипные графики приводятся для обеих реакции только в том случае, когда функциональные зависимости для них существенно различны). В области I (см. также рис. 4) две комплексно-сопряженные точки перевала  $R_{\pm}$  определяются непосредственно из уравнений (6). Их вклады в плотность вероятности имеют один порядок малости, а интерференция приводит к осциллирующему характеру вероятности в этой области. Сама плотность вероятности вычисляется по формулам (7)–(11). По мере уменьшения кинетической энергии атомов в области перехода, что достигается увеличением  $\Delta\omega$  и центробежной энергии, точки перевала сливаются (так называемая катастрофа складки [21]), после чего становятся вещественными (в областях II–IV). Вблизи границы областей I и II точки перевала близки, что приводит к радужному характеру в поведении плотности вероятности перехода и позволяет рассматривать границу областей I и II  $\Delta\omega_{I-II}$ , определяемую условием  $R_+ = R_- \equiv R_s$ , как границу между надбарьерными и подбарьерными переходами в случае экспоненциального взаимодействия между состояниями. Для случая постоянного взаимодействия положение этой границы  $\Delta\omega_C(J)$  определяется условием  $R_C = R_i = R_f$ .

При дальнейшем увеличении  $\Delta\omega$ , по мере удаления от области I, вклад в плотность вероятности перехода от точки  $R_-$  становится экспоненциально малым на фоне вклада от точки  $R_+$  (который, в свою очередь, также экспоненциально убывает), в результате чего интенсивность монотонно экспоненциально убывает с увеличением  $\Delta\omega$ . В областях II–IV положение точек перевала, которые теперь вещественны, определяется соответствующими аналитическими продолжениями уравнений (6), а матричный элемент  $W$  — аналитическими продолжениями формул (7)–(11). Нужные формулы приведены в [14]. Отметим имеющуюся в работе [14] опечатку: в формуле (34) перед действием  $\sigma_f(R_+)$  должен стоять знак минус. В целом можно сказать, что оптические переходы, которые формируют спектральное распределение плотности вероятности вблизи его высокочастотной границы  $\Delta\omega = E$ , происходят при движении атомов в классически запрещенной (для  $f$ -канала) области межъядерных расстояний, что и обуславливает экспоненциальное уменьшение вероятности по мере приближения к высокочастотной границе.

Вернемся к обсуждению области I ( $\Delta\omega < \Delta\omega_{I-II}$ ). Как видно из рис. 1, 2, равномерная аппроксимация (7) хорошо согласуется с точным квантовомеханическим результатом во всем интервале частот, в то время как приближение постоянного взаимодействия (14), которое с небольшой относительной погрешностью аппроксимирует вероятности перехода в области частот, примыкающей к верхней границе спектра, приводит к существенной ошибке при меньших частотах. Ошибка эта возрастает с уменьшением  $\Delta\omega$  по мере приближения к области  $\Delta\omega \leq 0$  и связана с нарушением принципа Франка–Кондона. При этом амплитуда осцилляций, согласно (7) и (10), убывает экспоненциально с уменьшением  $\Delta\omega$ . Отметим, что для области частот, примыкающей к верхней границе спектра  $\Delta\omega = E$ , имеет место быстрое убывание вероятности с ростом орбитального момента  $l$ , обусловленное подбарьерным характером волновой функции  $\Psi_f^l$  в области перехода. Для малых частот  $\Delta\omega \leq 0$ , напротив, характерно классически разрешенное движение атомов в области перехода, при этом убывание вероятности с ростом  $l$ , обусловленное постепенным сдвигом области перехода в сторону больших межъядерных расстояний, где радиационная ширина меньше, происходит медленнее, так что в формировании низкочастотной области участвует большее число парциальных волн (рис. 4). В приближении постоянного взаимодействия число парциальных волн, необходимых для расчета сечений, возрастает до бесконечности при  $\Delta\omega \rightarrow 0$ .

На первый взгляд, механизм переходов, которые формируют область  $\Delta\omega < 0$ , может быть описан, хотя бы качественно, моделью Демкова, основанной на параллельных термах с экспоненциальным взаимодействием. Однако это невозможно, поскольку рассматриваются переходы в пределе слабой связи, т. е. область сильного взаимодействия, в которой  $\Delta\omega \approx V$  и которая ответственна за переходы в модели Демкова, расположена на значительно меньших межъядерных расстояниях, чем реальная область переходов.

#### 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЧЕНИЙ РАДИАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

Спектральные распределения для сечений излучения или поглощения могут быть получены на основе спектральных плотностей вероятностей перехо-

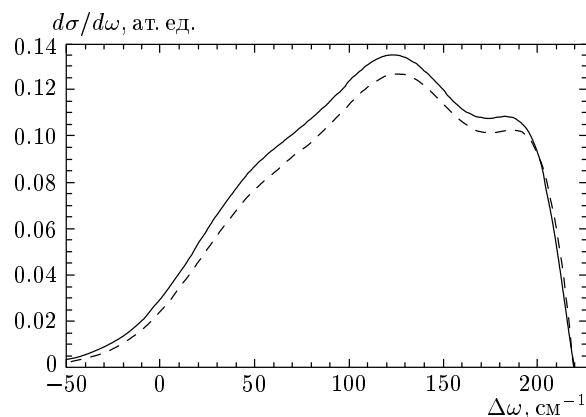


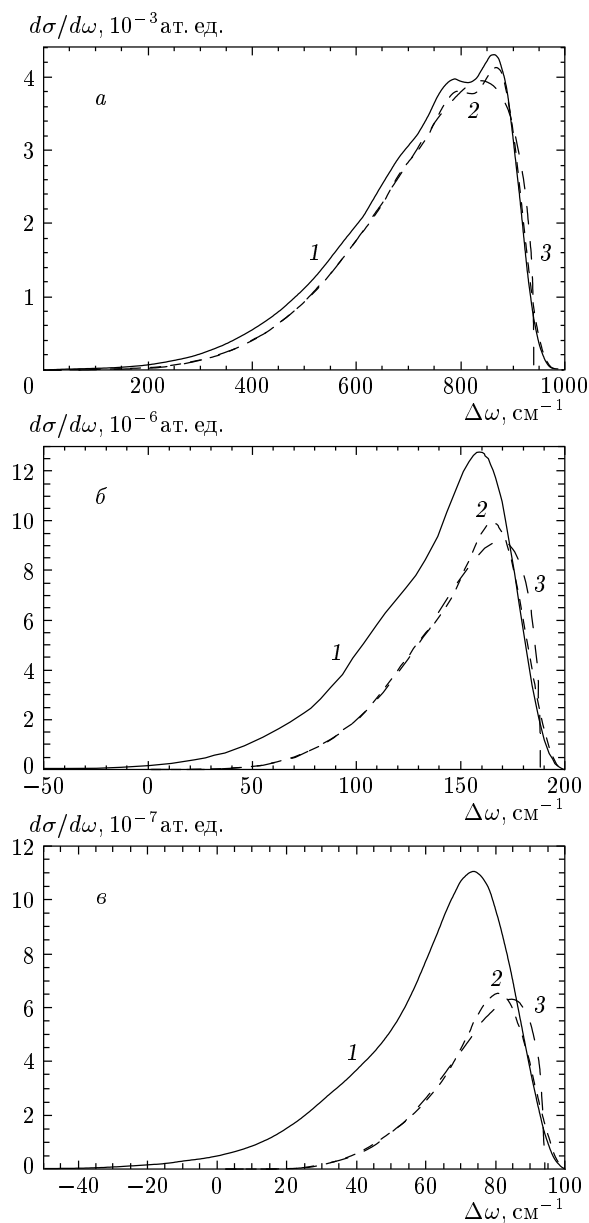
Рис. 5. Спектральная плотность сечения излучения для квазимолекулы HeNe при энергии столкновения  $220 \text{ см}^{-1}$ . Сплошная кривая — приближение сильной связи [22], штриховая кривая — равномерное квазиклассическое приближение (7), (17)

дов путем суммирования по парциальным волнам. Для излучения на невырожденный терм имеем

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = g \frac{\pi}{k_{0i}^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{dP^l}{d\omega}, \quad (17)$$

где  $g$  — статистический вес возбужденного терма.

На рис. 5 приведено спектральное распределение сечения излучения для квазимолекулы HeNe, рассчитанное как по формулам (7), (17), так и в рамках точного квантовомеханического подхода [22, 23]. В последнем случае использовался метод сильной связи каналов для рассеяния на потенциалах  $U_i$  и  $U_f + \hbar\omega$ . Результаты расчетов хорошо согласуются при всех частотах, включая область  $\Delta\omega \leq 0$ . Следует заметить, что учитываемое в квантовомеханической теории изменение углового момента системы сталкивающихся атомов вследствие взаимодействия их с излучаемым фотоном полностью описывается в рамках дипольной связи между состояниями. Для рассматриваемого излучения  $|0^+, 2^1S_0\rangle \rightarrow |0^+, 1^1S_0\rangle$  следует учитывать матричные элементы переходов  $l \rightarrow l \pm 1$ . Хорошее количественное согласие квантовомеханического результата с квазиклассическим, для которого изменение  $l$  на единицу не учитывалось, показывает, что в случае просуммированного по угловому моменту спектра (17) для рассматриваемой энергии столкновений учет изменения  $l$  несущественен. Тем не менее изменение  $l$  следует учитывать при рассмотрении парциальных вероятностей, что приводит к характерному уменьшению амплитуды осцилляций как в рамках квазиклассического, так и в рамках квантового расчетов. Такое более строгое



**Рис. 6.** Спектральная плотность сечения излучения для квазимолекулы ArHe при энергиях столкновения  $1000 \text{ см}^{-1}$  (а),  $200 \text{ см}^{-1}$  (б),  $100 \text{ см}^{-1}$  (в). Обозначения соответствуют принятым на рис. 1

рассмотрение необходимо при анализе низкотемпературных столкновений.

Расчеты сечения излучения для квазимолекулы ArHe (рис. 6) демонстрируют влияние энергии столкновения на качество приближений (14), (16). Как видно из графиков, различия в используемых приближениях, отмеченные при анализе вероятностей переходов, сохраняются и для сечений рассеяния. По мере уменьшения энергии столкновения все

большая часть спектра смещается в область  $\Delta\omega < 0$  и к центру запрещенной линии, при этом приближение постоянного взаимодействия становится все более неточным.

Отметим также, что равномерные приближения позволяют проследить остатки осцилляций, сохранившиеся после суммирования по парциальным волнам, они отчетливо видны на рис. 6а.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование равномерного квазиклассического приближения позволило проследить динамику формирования оптических квазимолекулярных спектров, запрещенных в пределе разъединенных атомов. Центральным моментом в аналитическом описании является анализ положения корней уравнений (6), которые обобщают уравнение для кондоновской точки (12) на случай радиационной ширины, экспоненциально зависящей от расстояния.

Максимум распределения формируют переходы с небольшими значениями  $l$  в окрестности кондоновской точки. Область частот вблизи верхней границы спектра формируется за счет оптических переходов при движении атомов в классически запрещенной (для  $f$ -канала) области межъядерных расстояний. В область  $\Delta\omega \leq 0$  вносит вклад значительное число парциальных волн, при этом оптические переходы идут с нарушением принципа Франка–Кондона.

Результаты расчетов для квазимолекул HeNe, ArHe, типичные для метастабильных состояний атомов инертных газов и атомов II группы с возбужденной внешней оболочкой  $nsnp$ , хорошо согласуются с точными квантовомеханическими расчетами. Достоинство равномерного квазиклассического подхода состоит в том, что он не использует известные модели атомных столкновений со специфической зависимостью квазимолекулярных термов от расстояния и включает явным образом зависимость от орбитального момента. Последнее обстоятельство важно, поскольку даже для случая пересекающихся термов увеличение орбитального момента качественно меняет картину формирования спектра. Для малых  $l$  такие переходы могут быть приближенно описаны в рамках модели постоянной радиационной ширины в окрестности кондоновской точки. Для больших  $l$  необходимо использование модели почти параллельных термов [14] с одной вещественной точкой перевала, расположенной в окрестности точек поворота.



Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 99-00039). А. З. Девдариани, А. Л. Загребин и Е. А. Чесноков благодарны также НАТО (грант CLG 977379) и РФФИ (проект 99-03-33168а) за частичную финансовую поддержку работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kurosawa, K. Ohmori, H. Chiba et al., J. Chem. Phys. **108**, 8101 (1998).
2. E. Bichoutskaia, A. Devdariani, K. Ohmori et al., J. Phys. B **34**, 2301 (2001).
3. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Физматгиз, Москва (1963), с. 452.
4. A. Z. Devdariani, A. L. Zagrebin, and K. V. Blagoev, Ann. Phys. Fr. **17**, 365 (1992).
5. B. Keil, L. J. Danielson, U. Buck et al., J. Chem. Phys. **89**, 2866 (1988).
6. H. Haberland, W. Konz, and P. Oesterlin, J. Phys. B **15**, 2969 (1982).
7. А. З. Девдариани, А. Л. Загребин, ЖЭТФ **89**, 1969 (1984).
8. A. Z. Devdariani, A. L. Zagrebin, and K. V. Blagoev, Ann. Phys. Fr. **14**, 467 (1989).
9. А. Л. Загребин, С. И. Церковный, Опт. и спектр. **79**, 556 (1995).
10. K. M. Smith, A. M. Rulis, and G. Scoles, J. Chem. Phys. **67**, 152 (1977).
11. А. Л. Загребин, Н. А. Павловская, Опт. и спектр. **66**, 996 (1989).
12. L. Brunetti, F. Vecchiocattivi, and A. Aquilar-Navarro, Chem. Phys. Lett. **126**, 245 (1986).
13. Г. К. Иванов, Теор. эксп. химия **14**, 610 (1978).
14. А. З. Девдариани, ЖЭТФ **96**, 472 (1989).
15. А. З. Девдариани, Е. А. Чесноков, Хим. физика **17**, 57 (1998).
16. М. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979), с. 264.
17. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях*, Атомиздат, Москва (1979), с. 177.
18. W. H. Miller, J. Chem. Phys. **48**, 464 (1968).
19. J. N. L. Connor, J. Chem. Phys. **74**, 1047 (1981).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989), с. 410.
21. Т. Постон, И. Стюарт, *Теория катастроф и ее приложения*, Мир, Москва (1980), с. 331.
22. F. Rebentrost, S. Klose, and J. Grosser, Eur. Phys. J. D **1**, 277 (1998).
23. K. C. Kulander and F. Rebentrost, J. Chem. Phys. **80**, 5623 (1984).