

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.186.3

## КВАЗИРЕЗОНАНСНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СОУДАРЕНИЯХ

*Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов*

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	201
1. Взаимодействие атомных частиц на далеких расстояниях . . . . .	202
2. Переходы между квазирезонансными состояниями при столкновениях . . . . .	214
3. Резонансная перезарядка иона на атоме и молекуле . . . . .	220
4. Квазирезонансные процессы столкновения атомов . . . . .	227
Заключение . . . . .	233
Цитированная литература . . . . .	235

### ВВЕДЕНИЕ

Квазирезонансные процессы при атомных столкновениях по определению связаны с переходами, при которых электронная энергия частиц мало изменяется (или совсем не изменяется). По этой причине квазирезонансные процессы протекают с большими сечениями, сравнимыми с газокINETическими или превышающими их, и играют важную роль в явлениях, происходящих в ионизованном или возбужденном газе при различных условиях. При медленных столкновениях, когда относительная скорость соударения частиц мала по сравнению с характерной скоростью валентных электронов на своих орбитах, естественный способ теоретического описания квазирезонансных переходов выражает свойства системы сталкивающихся частиц через параметры квазимолекулы — системы, составленной из тех же частиц, но при неподвижных ядрах.

Существенное упрощение задачи расчета сечений квазирезонансных переходов связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, в силу малой энергии перехода и медленности соударения в переходах участвует ограниченное число состояний квазимолекулы. Во-вторых, сами квазирезонансные переходы происходят при больших расстояниях между сталкивающимися частицами по сравнению с их размерами. Это определяет малый параметр теории, что позволяет выразить интересующие нас свойства квазимолекулы через параметры сталкивающихся частиц. Отсюда, учитывая характер переходов для конкретного квазирезонансного процесса и включая возможные траектории столкновения частиц, мы можем выразить сечение квазирезонансного перехода через параметры сталкивающихся частиц и скорость соударения.

Такой подход к теории атомных столкновений, который был разработан в шестидесятых годах трудами советских ученых и нашел отражение

в монографиях <sup>1-6</sup>, получил название асимптотической теории атомных столкновений. Идея асимптотического метода состоит в разложении сечения по малому параметру, которым по сути дела является отношение поперечников сталкивающихся частиц к сечению рассматриваемого процесса. Поскольку такое отношение для рассматриваемых процессов мало, то это позволяет не только вычислить сечение перехода, но и оценить точность расчета. Этим асимптотическая теория принципиально отличается от модельных и полуэмпирических подходов. Кроме того, несмотря на принципиальные трудности при получении промежуточного результата, асимптотическая теория дает окончательный результат в относительно простой форме (в аналитическом или полуаналитическом виде), устанавливая простую связь между сечением конкретного процесса и параметрами сталкивающихся частиц, а также скоростью соударения. Это обстоятельство, которое является естественным результатом разложения по малому параметру, может считаться достоинством асимптотической теории.

Целью данного обзора является изложение асимптотической теории квазирезонансных процессов на примере простейших случаев взаимодействия и столкновения атомных частиц. Время, прошедшее со времени создания асимптотической теории атомных столкновений, подтвердило ее преимущества перед другими подходами и привело к ряду новых результатов, которые авторы включили в эту статью. Кроме того, сама идея асимптотического подхода к теории атомных столкновений, позволяющая представить результат теории в виде разложения по малому параметру, оказалась плодотворной и для соседних направлений физики. Авторы надеются, что идеи представленных здесь асимптотических методов могут стать полезными и для других областей физики.

#### 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ НА ДАЛЕКИХ РАССТОЯНИЯХ

Вероятность перехода между квазирезонансными состояниями при медленном столкновении атомных частиц выражается через параметры потенциала взаимодействия этих частиц. Поскольку такие переходы в основном совершаются при больших расстояниях между частицами по сравнению с их размерами, то основное внимание в данной главе мы сосредоточим на потенциале взаимодействия атомных частиц на больших расстояниях. Наряду с рассматриваемыми проблемами такая информация необходима для определения сечения упругого рассеяния частиц и связанных с ним кинетических коэффициентов переноса в газах при невысоких температурах, а также для нахождения параметров молекул с малой энергией диссоциации и параметров конденсированных сред, составленных из слабо взаимодействующих атомов и молекул.

Расчет потенциала взаимодействия атомных частиц на больших расстояниях представляет часть общей задачи о вычислении адиабатических электронных термов квазимолекул (адиабатический электронный терм квазимолекулы — электронная энергия в зависимости от расстояния между ядрами при фиксированных ядрах). «Прямой» метод вычисления термов, получивший в последнее время широкое распространение, использует вариационную процедуру, успешная реализация которой невозможна без привлечения наилучших мощных ЭВМ <sup>35</sup>. Это обстоятельство ограничивает, конечно, применения вариационного метода ко многим конкретным задачам теории столкновения, в которых необходима информация о поведении потенциальных кривых на довольно значительных интервалах межатомного расстояния  $R$ . Однако вычислительная сложность и значительная стоимость вариационных расчетов не является основным препятствием на пути к его широкому применению в задачах о столкновении:

принципиальный недостаток этого подхода состоит в том, что по мере возрастания межатомного расстояния и уменьшения взаимодействия атомов точность вариационного расчета при фиксированном базисе электронных функций падает. Это связано просто с тем, что энергия взаимодействия составляет небольшую часть полной энергии системы атомов, уменьшающуюся с ростом  $R$ . К тому же вариационный метод практически подходит только для простейших систем.

Альтернативным подходом к расчету взаимодействия может служить теория возмущений, построенная на базисе электронных состояний свободных атомов. Известно<sup>7</sup>, что этот метод позволяет получить довольно просто первый и второй порядки для энергии взаимодействия в том случае, когда последнее представляется в виде мультипольного разложения и когда перекрыванием функций различных атомов можно пренебречь. При этом энергия взаимодействия представляется в виде ряда по обратным степеням  $R$ , причем в зависимости от электронного и зарядового состояний атомных частиц первый член разложения  $R^{-n}$  отвечает различным  $n$ . В частности, в случае взаимодействия иона с атомом в  $S$ -состоянии  $n = 4$  (взаимодействие заряда с наведенным диполем, так называемое поляризационное взаимодействие), в случае взаимодействия двух атомов, один из которых находится в  $S$ -состоянии,  $n = 6$  (взаимодействие взаимно наведенных диполей, так называемое ван-дер-ваальсовское взаимодействие). Отметим, что основные методы расчета потенциалов дальнего взаимодействия были разработаны еще на первой стадии развития квантовой механики<sup>8-15</sup>.

Однако серьезным недостатком указанного варианта теории возмущений является его неширокая область применимости; именно, представление потенциала дальнего взаимодействия  $U_{\text{дал}}$  в виде ряда по  $1/R$ , носящего асимптотический характер (т. е. расходящегося, начиная с некоторого члена), оказывается несправедливым уже на значительно больших расстояниях, чем это можно было бы ожидать на основании общего критерия малости взаимодействия  $U_{\text{дал}}$  по сравнению с характерными энергиями  $\Delta E$  электронного возбуждения атомов. Исправление этого дефекта возможно лишь при учете перекрывания электронных функций.

Если попытаться учесть перекрывание функций в рамках обычного метода Гайтлера — Лондона<sup>35</sup>, то оказывается, что более жесткий критерий применимости теории возмущений (именно, малость поправок первого приближения к функции нулевого приближения) не выполняется в той области электронных координат, которая дает основной вклад в перекрывание, т. е. на «хвостах» электронных функций. Нарушение этого критерия ведет к тому, что расчет интегралов перекрывания или родственных им обменных и резонансных интегралов с невозмущенными атомными функциями дает неверный результат для экспоненциально убывающей части (называемой иногда короткодействующей или обменной) взаимодействия  $\Delta(R)$ .

Таким образом, возникает задача о правильном вычислении волновых функций «почти» свободных атомов, т. е. об учете небольшого, но существенного для перекрывания искажения атомных функций при больших расстояниях между атомами. Разумеется, при этом можно ограничиться исследованием классически запрещенной области движения электрона, где электронная плотность заметно меньше максимальной плотности. Все это составляет основу асимптотического метода определения потенциалов обменного взаимодействия атомных частиц. В конечном итоге такой подход позволяет получить аналитическое выражение для потенциалов обменного взаимодействия в пределе больших расстояний между ними.

Имеются различные типы обменного взаимодействия атомных частиц (рис. 1). Первый из них отвечает переходу валентного электрона из поля одного атомного остатка в поле другого, второй — одновременному обмену двумя электронами. Третий тип обменного взаимодействия определяется областью распределения валентного электрона, когда он находится вблизи «чужого» атома. Далее мы подробнее исследуем взаимодействие иона с собственным атомом, которое относится к первому типу обменного взаимодействия. На этом простом примере, который сохраняет

основные проблемы вычисления асимптотически точного выражения для потенциала обменного взаимодействия, мы продемонстрируем особенности и возможности асимптотического метода.

Рассмотрим сначала случай, когда электронная оболочка иона замкнута,

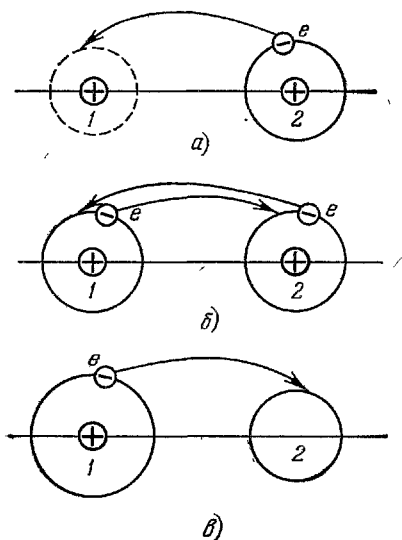


Рис. 1. Три типа обменного взаимодействия.

а) Электрон переходит из поля одного иона (атома) в поле другого. б) Имеет место обмен двумя электронами, входящими в состав различных атомных частиц. в) Находясь в поле «своего» атомного остатка, валентный электрон своим «хвостом» достигает другой атомной частицы и таким способом взаимодействует с ней.

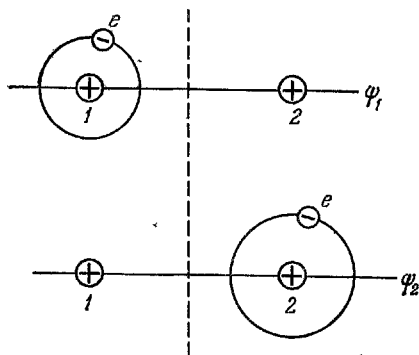


Рис. 2. Электрон в поле двух одинаковых центров.

Отражение относительно плоскости симметрии соответствует преобразованию  $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ ,  $\psi_2 \rightarrow \psi_1$ . Соответственно четная волновая функция электрона, сохраняющая знак при отражении, равна  $\psi_g = (\psi_1 + \psi_2)/\sqrt{2}$ , а нечетная волновая функция равна  $\psi_u = (\psi_1 - \psi_2)/\sqrt{2}$ .

а валентный электрон атома находится в  $s$ -состоянии. Выясним поведение электронных термов квазимолекулы, составленной из иона и атомов, в пределе больших расстояний между ними. Воспользуемся симметрией квазимолекулы. Отражение электрона относительно плоскости симметрии, которая перпендикулярна к соединяющей ядра оси и делит ее пополам, не изменяет гамильтониан электрона. Двойное отражение относительно этой плоскости возвращает систему в первоначальное состояние. Поэтому собственные состояния электрона делятся на четные и нечетные в соответствии со свойствами отвечающих им волновых функций сохранять или изменять знак при отражении относительно плоскости симметрии. Эти волновые функции удовлетворяют уравнениям Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_g + V_1 \psi_g + V_2 \psi_g + \frac{e^2}{R} \psi_g = \varepsilon_g \psi_g, \quad (1.1a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_u + V_1 \psi_u + V_2 \psi_u + \frac{e^2}{R} \psi_u = \varepsilon_u \psi_u, \quad (1.1б)$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  — эффективный потенциал взаимодействия электрона с соответствующим атомным остатком,  $\varepsilon_g$ ,  $\varepsilon_u$  — уровни энергии рассматриваемых

мых состояний, зависящие от расстояния между ядрами, член  $e^2/R$  учитывает кулоновское расталкивание ядер. При этом в пределе бесконечных расстояний между ядрами уровни  $\varepsilon_g$ ,  $\varepsilon_u$  совпадают и соответствуют уровню электрона в атоме.

Мы рассматриваем область больших расстояний между ядрами, когда разность энергий четного и нечетного состояний электрона мала по сравнению с потенциалом ионизации атома. В этом случае волновые функции четного и нечетного состояний могут быть выражены через одинаковые функции в соответствии с рис. 2, а разность энергий четного и нечетного состояний может быть найдена на основе следующего приема<sup>16</sup>. Умножим уравнение (1.1а) на  $\psi_u$ , уравнение (1.1б) на  $\psi_g$ , вычтем одно из другого и проинтегрируем по полупространству, находящемуся слева от плоскости симметрии. Получим

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int_V \nabla (\psi_g \nabla \psi_u - \psi_u \nabla \psi_g) d\mathbf{r} = (\varepsilon_g - \varepsilon_u) \int_V \psi_g \psi_u d\mathbf{r}.$$

Далее сведем левый интеграл к интегралу по поверхности, выразим волновые функции четного и нечетного состояний через волновые функции, центрированные на соответствующем ионе (см. рис. 2),  $\psi_{g,u} = (\psi_1 \pm \psi_2)/\sqrt{2}$ . Кроме того, используем то, что в силу больших расстояний между ядрами

$$\int_V |\psi_2|^2 d\mathbf{r} = 1 - \int_V |\psi_1|^2 d\mathbf{r} \ll 1.$$

Это дает

$$\varepsilon_g - \varepsilon_u = \frac{\hbar^2}{m} \int_S \left( \psi_2 \frac{\partial \psi_1}{\partial z} - \psi_1 \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \right) ds, \quad (1.2)$$

где поверхность  $S$  совпадает с плоскостью симметрии, ось  $z$  направлена вдоль соединяющей ядра оси.

Используем цилиндрическую систему координат так, что за начало ее берется середина соединяющей ядра оси, ось  $z$  направлена вдоль этой оси, координата  $\rho$  перпендикулярна к ней. Электрон находится в  $s$ -состоянии, так что волновые функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  зависят только от расстояния до данного ядра. В рассматриваемой системе координат

$$\psi_1 = \psi \left( \sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right), \quad \psi_2 = \psi \left( \sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right),$$

где  $R$  — расстояние между ядрами,  $\psi(r)$  — волновая функция электрона при расстоянии  $r$  от ядра, вблизи которого он в основном сосредоточен. На основе этого преобразуем (1.2) к виду

$$\begin{aligned} \varepsilon_g - \varepsilon_u &= \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty 2\pi\rho d\rho \left\{ \psi \left[ \sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right] \frac{\partial}{\partial z} \psi \left[ \sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \psi \left[ \sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right] \frac{\partial}{\partial z} \psi \left[ \sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right] \right\} \Big|_{z=0} = \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty \pi d\rho^2 R \frac{\partial}{\partial \rho^2} \psi^2 \left( \sqrt{\frac{R^2}{4} + \rho^2} \right) = \frac{\pi \hbar^2}{m} R \psi^2 \left( \frac{R}{2} \right). \end{aligned} \quad (1.3)$$

При этом мы использовали очевидное соотношение

$$\frac{\partial}{\partial z} \psi \left[ \sqrt{\left(\frac{R}{2} + z\right)^2 + \rho^2} \right] \Big|_{z=0} = R \frac{\partial}{\partial \rho^2} \psi \left( \sqrt{\frac{R^2}{4} + \rho^2} \right)$$

и считали для простоты, что волновая функция электрона действительная.

Формула (1.3) связывает разность энергий для состояний рассматриваемого молекулярного иона с его параметрами в пределе больших расстояний между ядрами. Прежде чем анализировать эту формулу, давайте представим выражение для энергии состояний. В данном случае дальнедействующее взаимодействие иона с атомом одинаково для обоих состояний, так что энергию каждого из состояний представим в виде

$$\varepsilon_{g, u} = \varepsilon_0 + U_{\text{дал}}(R) \pm \frac{1}{2} \Delta(R),$$

где  $\varepsilon_0$  — электронная энергия при бесконечном расстоянии между ядрами,  $U_{\text{дал}}$  — дальнедействующее, главным образом поляризационное, взаимодействие,  $\Delta$  — потенциал обменного взаимодействия, обусловленный перекрытием электронных оболочек (рис. 3). Потенциал обменного взаимодействия иона с собственным атомом равен по определению

$$\Delta \equiv \varepsilon_g - \varepsilon_u = \frac{\langle \psi_g \hat{\mathcal{H}} \psi_g \rangle}{\langle \psi_g \psi_g \rangle} - \frac{\langle \psi_u \hat{\mathcal{H}} \psi_u \rangle}{\langle \psi_u \psi_u \rangle} = 2 \langle \psi_1 \hat{\mathcal{H}} \psi_2 \rangle - 2 \langle \psi_1 \hat{\mathcal{H}} \psi_1 \rangle \langle \psi_1 \psi_2 \rangle, \quad (1.4)$$

где волновые функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  соответствуют нахождению электрона в поле того или другого атомного остатка. Величина потенциала обменного взаимодействия считается малой

по сравнению с характерной энергией электрона в атоме, так что  $|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle| \ll 1^*$ .

Определим величину резонансного взаимодействия иона и атома в рассматриваемом случае. Для этого необходимо определить волновую функцию электрона в квазимолекуле, которая центрирована на одном из ядер и в таком виде входит в выражение для потенциала обменного взаимодействия (1.3). Для этого мы воспользуемся уравнением Шрёдингера (1.1), но в выражении для энергии в силу больших

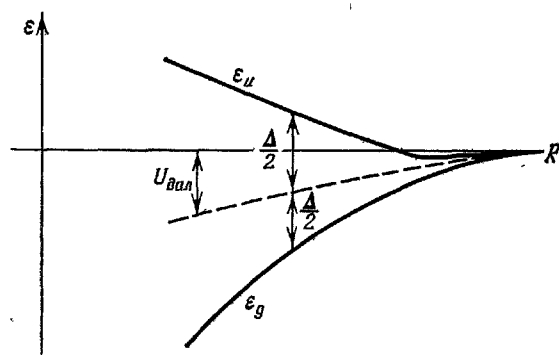


Рис. 3. Электронные термы для квазимолекулы  $A^+ + A$  с одним валентным  $s$ -электроном при больших расстояниях между ядрами.

$U_{\text{дал}}$  — потенциал дальнедействующего взаимодействия иона с атомом,  $\Delta$  — потенциал обменного взаимодействия.

расстояний между ядрами пренебрежем дальнедействующим и обменным взаимодействием. Получим следующее уравнение Шрёдингера для волновой функции, центрированной на первом ядре:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V_1 \psi + V_2 \psi = \left( -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} - \frac{e^2}{R} \right) \psi, \quad (1.5a)$$

где  $\hbar^2 \gamma^2 / 2m$  — потенциал ионизации атома. При этом в области координат, где электрон не входит «внутрь» атомных остатков, потенциал взаимодействия электрона и иона кулоновский, так что это уравнение преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2}{r_1} \psi - \frac{e^2}{r_2} \psi = \left( -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} - \frac{e^2}{R} \right) \psi, \quad (1.5b)$$

где  $r_{1,2}$  — расстояние от электрона до соответствующего ядра.

\*) Определения (1.2) и (1.4) для потенциала обменного взаимодействия совпадают при использовании точных значений волновых функций.

Волновую функцию электрона в квазимолекуле удобно выразить через волновую функцию электрона в атоме, которая вдали от атомного остатка удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{\text{ат}} \frac{e^2}{r} \psi_{\text{ат}} = -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} \psi_{\text{ат}}. \quad (1.6)$$

Решение этого уравнения на большом расстоянии  $r$  от ядра имеет вид

$$\psi_{\text{ат}} = A r^{(1/\gamma a_0) - 1} e^{-r\gamma}, \quad r\gamma^2 \gg a_0, \quad (1.7)$$

где  $a_0$  — радиус Бора,  $A$  — асимптотический коэффициент, величина которого определяется поведением электрона внутри атома.

Полагая атомные параметры  $A$  и  $\gamma$  известными, мы поступим следующим образом при определении волновой функции электрона в квазимолекуле в области между ядрами. В области координат вблизи первого ядра  $r_1 \ll R$  действием второго иона на электрон можно пренебречь, так что волновая функция квазимолекулы совпадает с атомной волновой функцией. Эта область включает в себя и  $r_1 \gamma^2 \gg a_0$ , где справедливо асимптотическое выражение (1.7) для атомной волновой функции. Будем двигать далее электрон вдоль соединяющей ядра оси в область между ядрами, где потенциалы взаимодействия электрона с каждым из ядер сравниваются. В этой области координат в силу справедливости соотношения  $r_1 \gamma^2 \gg a_0$  потенциал кулоновского взаимодействия электрона с каждым из ядер мал по сравнению с величиной  $\hbar^2 \gamma^2 / 2m$ , так что основное изменение волновой функции связано именно с этим членом. Учитывая это, представим волновую функцию электрона в виде<sup>18</sup>

$$\psi(r) = \psi_{\text{ат}}(r_1) \chi(r). \quad (1.8)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шрёдингера, пренебрежем второй производной от  $\chi$ . Это дает

$$\frac{\hbar^2}{m} \gamma \frac{\partial \chi}{\partial r_1} \psi_{\text{ат}} + \left( \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} \right) \psi_{\text{ат}} \chi = 0,$$

причем в направлении оси  $r_1 + r_2 = R$ . Отсюда получим

$$\chi = \left( \frac{R}{r_2} \right)^{1/\gamma a_0} e^{-r_1/R\gamma a_0}. \quad (1.9)$$

В частности, волновая функция электрона на середине соединяющей ядра оси равна

$$\psi\left(\frac{R}{2}\right) = \left(\frac{4}{e}\right)^{1/2\gamma a_0} \psi_{\text{ат}}\left(\frac{R}{2}\right). \quad (1.10)$$

Соответственно потенциал резонансного обменного взаимодействия (1.3) с учетом асимптотического выражения (1.7) для радиальной волновой функции электрона в атоме равен<sup>17</sup>

$$\Delta = A^2 \frac{\hbar^2}{m} e^{-1/\gamma a_0} R^{(2/\gamma a_0) - 1} e^{-R\gamma}. \quad (1.11)$$

Это выражение получено для взаимодействия иона с одноэлектронным атомом с валентным  $s$ -электроном, но может быть распространено на более общий случай. Перейдем сначала к случаю одноэлектронного атома с моментом электрона  $l$  и его проекцией  $\mu$  на соединяющую ядра ось. Волновая функция валентного электрона может быть представлена в виде произведения радиальной  $\Phi(r)$  и угловой  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  волновых функций ( $r, \theta, \varphi$  — сферические координаты электрона относительно ядра, в поле которого он в основном сосредоточен):

$$\Psi(r) = \Phi(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

При этом основная зависимость радиальной волновой функции (1.7) экспоненциальная,  $\Phi(r) \sim e^{-r\gamma}$ , так что формула (1.2) \*) для потенциала обменного взаимодействия преобразуется к виду

$$\Delta \equiv \varepsilon_g - \varepsilon_u = \frac{2\hbar^2}{m} \gamma \int |Y_{l\mu}(\theta, \varphi)|^2 \Phi^2(r) d\varphi dr.$$

В силу экспоненциальной зависимости  $\Phi \sim e^{-r\gamma}$  этот интеграл сходится при малых  $\rho$  ( $\rho \sim \sqrt{R/\gamma} \ll R$ , ибо  $R\gamma \gg 1$ ), где  $\Phi(r) = \Phi(R/2) e^{-\gamma\rho^2/R}$ . Это соответствует малым углам  $\theta = 2\rho/R$ , и поскольку при малых  $\theta$   $Y_{l\mu}(\theta, \varphi) \sim \theta^\mu$ , то получим после вычисления интеграла

$$\Delta_{l\mu} = \pi \frac{\hbar^2}{m} R \Phi^2\left(\frac{R}{2}\right) |\mu|! \left(\frac{2}{R\gamma}\right)^{|\mu|} \lim_{\theta \rightarrow 0} |Y_{l\mu}(\theta, \varphi)|^2 \theta^{2|\mu|},$$

или, используя явный вид сферических функций  $Y_{l\mu}$  при малых углах, а также асимптотические выражения (1.7), (1.10) для радиальной волновой функции, приходим к следующему выражению для потенциала обменного взаимодействия<sup>19</sup>:

$$\Delta_{l\mu} = A^2 \frac{\hbar^2}{m} R^{(2/\gamma a_0) - 1 - |\mu|} e^{-R\gamma - (1/\gamma a_0)} \frac{(2l+1)(l+|\mu|)!}{(l-|\mu|)! |\mu|! \gamma^{|\mu|}}. \quad (1.12)$$

Формула (1.12) может быть обобщена и на случай, когда атом и ион содержат по несколько валентных электронов. Как и в предыдущем случае, переход к новому результату связан с изменением волновой функции электронов внутри атома. Пренебрегая релятивистскими эффектами, представим волновую функцию атома в виде суммы произведений волновых функций одного из электронов на волновую функцию одного из атомных остатков. В соответствии с генеалогической схемой Ракá волновая функция атома, содержащего  $n$  валентных электронов, имеет вид<sup>20, 21</sup>

$$\Psi_{LM_L SM_S}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{P} \sum_{lM_l sm_s} (l_e \mu; lM_l | LM_L) \times \\ \times \left(\frac{1}{2} \sigma; sm_s | SM_S\right) G_{LS}^{ls} \Psi_{l_e \mu \frac{1}{2} \sigma}(1) \Psi'_{lM_l sm_s}(2, 3, \dots, n); \quad (1.13)$$

здесь  $\Psi, \psi, \Psi'$  — волновые функции атома, валентного электрона и атомного остатка, причем в скобках указаны номера электронов, от которых они зависят;  $LM_L SM_S$  — орбитальный момент атома и проекция орбитального момента атома на соединяющую ядра ось,  $S$  — спин атома,  $M_S$  — проекция спина на эту ось;  $lM_l sm_s$  — те же квантовые числа для атомного остатка, а  $l_e \mu \frac{1}{2} \sigma$  — такие же квантовые числа для валентного электрона. Величины  $(j_1 m_1; j_2 m_2 | jm)$  представляют собой коэффициенты Клебша — Гордана, отвечающие сложению орбитального или спинного момента электрона и атомного остатка в соответствующий момент атома;  $\hat{P}$  — оператор перестановки электронов.

Состояние квазимолекулы, составленной из иона и атома, характеризуется полным спином квазимолекулы  $J$ . В соответствии с этим волновая функция квазимолекулы, отвечающая нахождению атома у первого ядра, имеет вид

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{n!(n-1)!}{(2n-1)!}} \hat{P} \sum_{m_s, M_S} (sm_s; SM_S | JM_J) \times \\ \times \Psi_{LM_L SM_S}^{(1)}(1, \dots, n) \Psi_{lM_l sm_s}^{(2)}(n+1, \dots, 2n-1); \quad (1.14)$$

\*) Эта формула используется в данном случае с учетом того, что угловые волновые функции комплексные.



здесь оператор  $\hat{P}$  отвечает за перестановку между электронами, находящимися в поле разных атомных остатков; индекс у волновых функций сверху указывает номер ядра, в окрестности которого находятся электроны; коэффициент Клебша — Гордана отвечает сложению спинов иона и атома в полный спин квазимолекулы. Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Используем выражение (1.4) для потенциала обменного взаимодействия, подставляя в него волновые функции (1.14) и (1.13) для  $\Psi_1$  и подобное выражение для  $\Psi_2$ . Если выделить из полного гамильтониана системы электронов гамильтониан электрона, который совершает переход, и пренебречь при этом одновременным обменом двумя электронами, то потенциал обменного взаимодействия многоэлектронной системы выразится через одноэлектронный потенциал. Прделав указанные операции, получим для потенциала обменного взаимодействия <sup>22</sup>

$$\Delta = \frac{n \left( J + \frac{1}{2} \right)}{2s + 1} |G_{SL}^{sl}|^2 \sum_{\mu} (l_e \mu; l M_l | L, M_l + \mu) (l_e \mu; l, M_l - \mu | L M_l) \Delta_{\mu}; \quad (1.15)$$

здесь  $J$  — полный спин квазимолекулы,  $\Delta_{\mu}$  — потенциал обменного взаимодействия при наличии только одного валентного электрона с проекцией момента  $\mu$  на соединяющую ядра ось. Тем самым мы сводим задачу определения потенциала обменного взаимодействия для атома, содержащего  $n$  валентных электронов и находящегося в состоянии с квантовыми числами  $LM_L S$ , и атомного остатка, находящегося в состоянии с квантовыми числами  $l M_l s$ , к задаче одного валентного электрона, который описывается той же волновой функцией и находится в поле двух атомных остатков.

Выполненное выше подробное исследование потенциала взаимодействия иона с собственным атомом позволяет получить представление о возможностях асимптотического метода при расчете потенциалов взаимодействия. Потенциал обменного взаимодействия иона с атомом представлен в виде первого члена разложения этой величины по степеням  $1/R$ . Тем самым, учитывая отброшенные члены, мы можем оценить точность асимптотического метода. Кроме того, сам потенциал обменного взаимодействия на основании асимптотического метода рассчитывается с учетом всех особенностей структуры взаимодействующих атома и иона без привлечения модельных предположений.

Зависимость потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом от расстояния между ними может быть получена без учета искажения волновой функции электрона из-за взаимодействия с другим атомным остатком. Например, для валентного  $s$ -электрона использование неискаженной атомной волновой функции (1.7) в формуле (1.4) или (1.3) приводит к правильной зависимости  $\Delta \sim R^{(2/\gamma a_0) - 1} e^{-R\gamma}$  (см. (1.11)). Иная ситуация в случае обменного взаимодействия двух атомов, которое определяется одновременным обменом двумя электронами. В этом случае в области нахождения электронов, определяющей обменное взаимодействие, потенциал взаимодействия между электронами значительно превышает потенциал взаимодействия их с атомными остатками. По этой причине волновая функция электронов в квазимолекуле становится существенно двухэлектронной, что дает другую зависимость потенциала обменного взаимодействия атомов от расстояния между ядрами по сравнению со случаем, когда мы используем неискаженные атомные функции \*).

\*) Например, потенциал обменного взаимодействия двух атомов водорода при больших расстояниях  $R$  между ними изменяется по закону  $\Delta \sim R^{5/2} \exp(-2R/a_0)$ , тогда как использование атомных волновых функций в формуле (1.4) приводит к зависимости <sup>15</sup>  $\Delta \sim R^3 \exp(-2R/a_0)$ .

Впервые корректное вычисление потенциала обменного взаимодействия двух атомов на больших расстояниях было выполнено Горьковым и Пятаевским<sup>23</sup> для атомов водорода (см. также<sup>24</sup>). Далее, в работе<sup>25</sup> асимптотический метод был распространен на случай взаимодействия двух атомов щелочных металлов, а в работах<sup>26-28</sup> — на случай взаимодействия произвольных атомов на далеких расстояниях. В конечном итоге асимптотическая теория позволяет выразить потенциал взаимодействия далеко отстоящих атомов через параметры этих атомов — асимптотические параметры  $A$ ,  $\gamma$  и квантовые числа, характеризующие состояние атомов и квазимолекулы.

Особенности характера обменного взаимодействия атомных частиц позволяют использовать его как один из элементов для нахождения электронных термов квазимолекулы в более сложной ситуации. Действительно, обменное взаимодействие определяется «хвостами» волновых функций электронов, дальное взаимодействие обусловлено той областью электронного распределения, где электроны в основном сосредоточены, а спин-орбитальное взаимодействие дается внутренней областью атома. Поскольку эти области не перекрываются, можно независимо вычислить матричные элементы гамильтониана, отвечающие разным типам взаимодействия. Последующая диагонализация матрицы энергии позволяет определить электронные термы квазимолекулы при больших расстояниях между ними. В качестве примера мы определим матрицу энергии в случае взаимодействия атома инертного газа (состояние  $^1S$ ) с его ионом ( $^2P$ )<sup>4, 29</sup>.

Таблица I

Матрица энергии  $\mathcal{H}_{ih}$  для квазимолекулы, составленной из иона и атома инертного газа на далеком расстоянии

Квантовые числа	$M_L = 0,$ $m_s = \frac{1}{2}$	$M_L = 1,$ $m_s = -\frac{1}{2}$	$M_L = 1,$ $m_s = \frac{1}{2}$
$M_L = 0,$ $m_s = \frac{1}{2}$	$E_0 + u_0 \pm \frac{1}{2} \Delta_0$	$-\frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_T$	0
$M_L = 1,$ $m_s = -\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3} \varepsilon_T$	$E_0 + u_1 - \frac{\varepsilon_T}{3} \pm \frac{1}{2} \Delta_1$	0
$M_L = 1,$ $m_s = \frac{1}{2}$	0	0	$E_0 + u_1 + \frac{\varepsilon_T}{3} \pm \frac{1}{2} \Delta_1$

Гамильтониан системы электронов в данном примере удобно представить в виде

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 - \frac{2}{3} \varepsilon_T \hat{L} \hat{S},$$

где в  $\hat{\mathcal{H}}_0$  включено электростатическое взаимодействие электронов,  $\hat{L}$ ,  $\hat{S}$  — операторы орбитального и спин-орбитального расщепления уровней иона,  $\varepsilon_T$  — спин-орбитальное расщепление уровней иона. Будем разлагать собственные функции рассматриваемой квазимолекулы по собственным функциям гамильтониана  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . В пределе бесконечного расстояния между ядрами  $R \rightarrow \infty$  состояние квазимолекулы, описываемое гамильтонианом  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , двенадцати-

кратно вырождено (трижды по проекции орбитального момента, дважды по проекции спина, дважды в зависимости от номера ядра, с которым связан атом). При конечных расстояниях между ядрами квантовым числом квазимолекулы является четность ее состояния при отражении относительно плоскости симметрии — плоскости, перпендикулярной к соединяющей ядра оси и делящей ее пополам. С учетом этого свойства симметрии мы можем разбить матрицу энергии на два блока размером  $6 \times 6$ .

Кроме того, согласно теореме Крамерса каждое из состояний квазимолекулы двукратно вырождено относительно одновременного изменения знаков проекции орбитального момента  $M_L$  и проекции спина  $m_s$ . Поэтому матрица энергии разбивается на четыре независимых блока, содержащих  $3 \times 3$  элемента. В табл. I приведены два блока искомой матрицы энергии  $M_L + m_s > 0$ , причем  $u_M(R)$  отвечает дальнейшему взаимодействию с проекцией  $M$  на соединяющую ядра ось,  $\Delta_M$  — потенциал обменного взаимодействия. Верхний знак перед потенциалом обменного взаимодействия отвечает четному состоянию квазимолекулы, нижний — нечетному,  $E_0$  — энергия системы при  $R \rightarrow \infty$  и в отсутствие спин-орбитального взаимодействия.

Диагонализируя приведенную матрицу энергии, нетрудно определить положение шести электронных термов квазимолекулы при любом соотношении между рассматриваемыми типами взаимодействия из соотношения  $^7|E - \mathcal{H}_{ik}| = 0$ , где  $|\dots|$  — определитель.

Другой пример обменного взаимодействия, отвечающий взаимодействию двух атомов кислорода  $O(^3P)$ , представлен на рис. 4. Спин-орбитальное взаимодействие в этом случае столь мало, что оно не видно в масштабе рисунка. Слева от области сшивки находятся термы, полученные лучшим вариационным расчетом<sup>30</sup>, который не позволяет продвинуться в сторону больших  $R$ . Справа — асимптотические термы<sup>31</sup>. Видно, что сшивка удовлетворительна, причем в этой области характерные энергии термов составляют около  $1/20$  от энергии возбуждения следующего терма  $O(^1D)$ . Только для одного терма симметрии  $\Pi_g$  асимптотический и вариационный методы дают резко различающиеся результаты.

На рис. 5 приведен другой случай, когда спин-орбитальное взаимодействие очень велико (молекула  $I_2$ ). Сопоставление асимптотического расчета (сплошные линии) и экспериментальных термов (штриховые), сходящихся к двум компонентам тонкой структуры  $I$  (пределы диссоциации

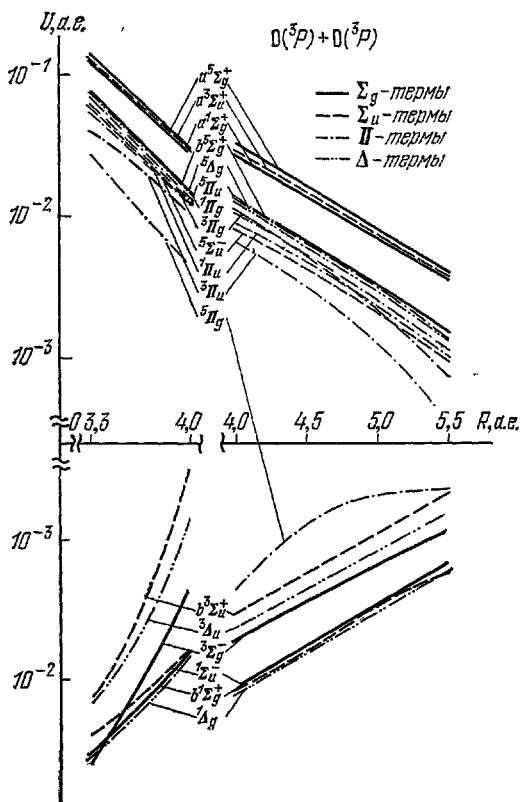


Рис. 4. Потенциал взаимодействия  $O(^3P) - O(^3P)$ <sup>31</sup>.

Слева — вариационный расчет, справа — на основе асимптотического метода.

соответственно  ${}^2P_{1/2} + {}^2P_{1/2}$  и  ${}^2P_{3/2} + {}^2P_{1/2}$ ), показывает хорошую точность асимптотического метода <sup>32</sup>.

Следует отметить, что во всех рассмотренных случаях обменное взаимодействие в рассматриваемой области расстояний играет важную, если не определяющую роль. Даже в случае взаимодействия атомов щелочных металлов в основном и резонансно-возбужденных состояниях, где потенциал дальнего взаимодействия убывает как  $R^{-3}$ , обменное взаимодействие согласно расчетам <sup>33</sup> оказывается существенным для переходов между компонентами тонкой структуры.

Упомянем, наконец, интересную возможность использования рассматриваемых методов для расчета термов при не слишком больших расстояниях путем прямой подстановки обменных интегралов, табулированных в справочниках по квантовой химии. Сопоставление этого метода с асимптотическим было выполнено для ряда двухатомных гидридов <sup>34</sup>. В качестве примера другого типа в табл. II сравниваются параметры кристалла инертного газа <sup>29</sup>, рассчитанные на основании потенциалов обменного и дальнего взаимодействия и измеренные.

Рис. 5. Потенциал взаимодействия двух атомов йода <sup>32</sup>.

Штриховая кривая — экспериментальные данные, сплошная — расчет на основании асимптотического метода

До сих пор мы останавливались на первых двух типах обменного взаимодействия (см. рис. 1), когда оно было связано с переходом валентного электрона из поля одного атомного остатка в поле другого или же

Таблица II  
Параметры кристаллов инертных газов <sup>29 \*</sup>

Тип	Ne	Ar	Kr	Xe
Расстояние между ближайшими соседями	5,56 (6,05)	6,24 (7,25)	6,94 (7,5)	7,72 (8,2)
Энергия сублимации, ккал/моль	0,50 (0,48)	2,3 (1,8)	2,6 (2,7)	3,1 (3,8)
Дебаевская температура, град	71 (64)	91 (80)	62 (63)	49 (55)

\*) Без скобок представлены результаты асимптотической теории, в скобках — данные эксперимента

одновременным обменом двумя электронами. Критерий применимости асимптотических подходов к вычислению потенциалов обменного взаимодействия отвечает большим расстояниям между ядрами:

$$R \gg \frac{1}{\gamma}, \quad R \gg \frac{a_0}{\gamma^2}, \quad \gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}. \quad (1.16)$$

При этом потенциалы ионизации электронов в обеих частицах близки, и если они отличаются, то асимптотический подход в представленном

виде справедлив при выполнении условия

$$R | \gamma_1 - \gamma_2 | < 1. \quad (1.17)$$

Только в этом случае потенциал обменного взаимодействия определяется распределением электронов в области между ядрами.

Если же потенциалы ионизации рассматриваемых атомных состояний заметно различаются, то на больших расстояниях условие (1.17) нарушается. Физически это значит, что обменное взаимодействие определяется областью вблизи атома с большим потенциалом ионизации. В предельном случае очень сильного различия потенциалов ионизации картину взаимодействия опять можно упростить. Именно, действие возмущенного «компактного» атома на слабо связанный валентный электрон другого атома эквивалентно наличию псевдопотенциала величиной <sup>36, 37</sup>

$$V = 2\pi L \frac{\hbar^2}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.18)$$

где  $L$  — длина рассеяния электрона на атоме,  $\mathbf{R}$  — координата возмущающего атома,  $\mathbf{r}$  — координата валентного электрона. Отсюда согласно теории возмущений потенциал взаимодействия равен

$$U = \langle \Psi | V | \Psi \rangle = 2\pi \frac{\hbar^2}{m} L \psi^2(\mathbf{R}), \quad (1.19)$$

где  $\psi(\mathbf{R})$  — волновая функция валентного электрона в точке нахождения возмущающего атома.

Рассматриваемая задача впервые была поставлена Ферми <sup>38, 39</sup> при исследовании сдвига спектральных линий для атомов щелочных металлов, находящихся в инертном газе. Формула Ферми для сдвига спектральной линии может быть получена усреднением формулы (1.19) по положениям атомов инертных газов. Формула (1.19) была выведена Овчинниковой <sup>40</sup>, а следующие члены разложения потенциала взаимодействия по малому параметру получены в работе <sup>41</sup> для случая, когда возмущающий атом находится в классически доступной области движения валентного электрона, и в работе <sup>42</sup> в противоположном случае.

Использование псевдопотенциала в качестве одного из элементов в матрице энергии позволяет определить положение электронных термов для атомов разных размеров в более сложной ситуации. Критерий применимости связан с малостью размера одной из атомных частиц по сравнению с другой. Если это соотношение выполняется, то данный критерий дает возможность исследовать изменения электронной энергии, сравнимые с энергией связи электрона. В частности, на основе этого метода можно изучать пересечение электронного терма квазимолекулы, составленной из отрицательного иона и атома, с границей непрерывного спектра <sup>5, 43</sup>. Заметим, что в области применимости асимптотического метода потенциал обменного взаимодействия много меньше энергии связи валентного электрона.

Рассматриваемый тип взаимодействия характеризует переход к новому типу связи. Допустим, что возмущающий атом может образовать с электроном связанное состояние — отрицательный ион. Тогда длина рассеяния  $L$  отрицательна и рассматриваемое взаимодействие отвечает притяжению. Это взаимодействие можно понять другим образом — часть электрона «садится в яму», создаваемую возмущающим атомом. Это приводит к появлению зарядов у взаимодействующих атомов. Такой тип связи носит название ионной связи. Он играет важную роль при образовании химических связей и в некоторых элементарных процессах. Возникновение ионной связи и ее влияние на взаимодействие частиц носит более

сложный характер, чем представленные соображения (см. <sup>44</sup>). Важную роль при возникновении ионной связи играют ионные состояния. В качестве примера на рис. 6 представлены потенциальные кривые системы взаимодействующих атомов при наличии ионных состояний.

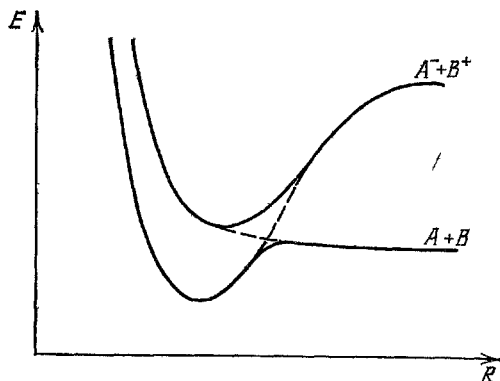


Рис. 6. Гипотетический ход термов системы при наличии ионной связи.

Пунктиром показаны потенциальные кривые при отсутствии взаимодействия между ионными и ковалентными состояниями, причем в рассматриваемом случае ковалентное взаимодействие отвечает отталкиванию. Влияние ионных состояний приводит к возникновению «ям» в потенциале взаимодействия атомов.

при медленных столкновениях. Характер перехода между этими состояниями определяется величиной критерия Мессии  $\xi$ , который представляет собой отношение эффективного времени столкновения  $a/v$  к времени перехода  $\hbar/\Delta\varepsilon$ :

$$\xi = \frac{\Delta\varepsilon a}{\hbar v}; \quad (2.1)$$

здесь  $\Delta\varepsilon$  — энергия перехода,  $v$  — относительная скорость столкновения,  $a$  — характерная длина, на которой заметно меняется взаимодействие. Если  $\xi \gg 1$ , то переходы адиабатически маловероятны и вероятность перехода порядка  $e^{-\xi}$ . Нас интересует случай, когда рассматриваемый процесс проходит достаточно эффективно, что соответствует  $\xi \lesssim 1$ .

При квазиклассических условиях, когда длина волны относительного движения  $\lambda$  мала по сравнению с характерным размером  $a$ , условие неадиабатичности перехода ( $\xi \lesssim 1$ ) автоматически обеспечивает малость энергии перехода по сравнению с кинетической энергией атомов  $E$ :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{E} = \xi \frac{a}{\lambda} \ll 1 \quad (2.2)$$

Если дополнительно потребовать, чтобы энергии адиабатических электронных состояний были бы малыми по сравнению с кинетической энергией для всех существенных для процесса межатомных расстояний, т. е.

$$\varepsilon(R) \ll E, \quad (2.3)$$

то система квантовых уравнений рассеяния может быть сведена к полуклассической, а последняя может быть записана для прямолинейной траектории ядер. Другими словами, полная информация о столкновении дается амплитудами перехода  $a_n(t)$ , определяющими нестационарную электронную функцию квазимолекулы в виде разложения по молекулярным

функциям:

$$\Psi(t) = \sum_n a_n \psi_n \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int \varepsilon_n dt' \right); \quad (2.4)$$

здесь суммирование распространено на молекулярные состояния  $n$ , адиабатически коррелирующие с исходными и конечными состояниями системы, и предполагается, что переходы в «далекие» состояния отсутствуют. Уравнения для  $a_n$ , эквивалентные нестационарному волновому уравнению для  $\Psi(t)$  в ограниченном базисе функций, имеют вид

$$i\hbar \dot{a}_n = \sum_{n'} c_{nn'}(t) a_{n'}(t) \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int (\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n) dt' \right]. \quad (2.5)$$

Связь между уравнениями адиабатического базиса осуществляется матричными элементами оператора неадиабатической связи  $c_{nn'}$ , для которых известны общие правила отбора и методы приближенного расчета. Интегрирование уравнений вдоль прямолинейных траекторий для различных начальных условий дает набор амплитуд, полностью определяющих полуклассическую матрицу рассеяния, параметрически зависящую от прицельного параметра столкновения  $\rho$ .

Такая формулировка задачи, конечно, сильно упрощает расчет вероятностей и сечений по сравнению со строгим квантовым подходом, однако все же остаются трудности на этапе решения уравнений. Хотя подобные системы уравнений, включающие десятки и сотни каналов, успешно решаются на ЭВМ, при таком решении теряется корреляция между взаимодействием и сечениями, т. е. именно интересующая нас информация о механизме процесса. Поэтому важную роль продолжают играть приближенные, но физически прозрачные методы, позволяющие проследить все детали механизма.

Один из таких методов основан на преобразовании базиса функций таким образом, чтобы в новом базисе взаимодействие между состояниями было бы локализовано в сравнительно небольших областях изменения  $\Delta R$ . Конкретный вид преобразования зависит от физической картины процесса и определяется соотношениями между различными взаимодействиями; один из возможных выборов, основанный на введении нестационарных случаев связи по Хунду, обсуждается в гл. 4. Здесь же важно отметить, что если неадиабатическое взаимодействие локализовано в сравнительно небольшой области изменения, то полное решение уравнений, во-первых, может быть построено спивкой решений на различных участках и, во-вторых, на каждом участке система уравнений может быть существенно упрощена. При этом решение уравнений в промежутках между областями неадиабатического взаимодействия может быть получено в явном виде как независимая эволюция системы по отдельным термам.

Из всех возможных ситуаций наиболее вероятна та, когда в локализованной области неадиабатичности оказываются сильно связанными два состояния. Поэтому мы остановимся на этом случае, известном в литературе как приближение двух состояний, или двухуровневое приближение. В этом случае нестационарная волновая функция в базисе двух адиабатических электронных состояний квазимолекулы  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  представляется в виде

$$\Psi(t) = a_1(t) \psi_1 \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int \varepsilon_1 dt' \right) + a_2(t) \psi_2 \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int \varepsilon_2 dt' \right), \quad (2.6)$$

причем коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_1 &= c_{12} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) dt' \right] a_2, \\ i\hbar \dot{a}_2 &= c_{21} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) dt' \right] a_1, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — адиабатические электронные термы квазимолекулы, зависящие от расстояния между ядрами как от параметра,  $c_{12} = \langle \psi_1 | -i\hbar \partial/\partial t | \psi_2 \rangle$  — матричный элемент от оператора неадиабатической связи.

Рассмотрим случай резонансной перезарядки иона на атоме (или другой подобный резонансный процесс), когда процесс осуществляется без перехода между состояниями квазимолекул. В этом случае амплитуды вероятности  $a_{1,2}$  в формуле (2.6) не зависят от времени и волновая функция системы (2.6) в соответствии с рис. 2 может быть представлена в виде

$$\Psi(t) = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \varepsilon_g dt' \right) + \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2) \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \varepsilon_u dt' \right), \quad (2.8)$$

где  $\psi_1, \psi_2$  согласно рис. 2 отвечают нахождению электрона в поле первого или второго атомного остатка соответственно,  $\varepsilon_g, \varepsilon_u$  — энергии четного и нечетного состояний квазимолекулы, зависящие от расстояния между ядрами как от параметра; начальные условия выбраны таким образом, чтобы до столкновения электрон находился у первого ядра ( $\Psi(-\infty) = \psi_1$ ).

В процессе столкновения частиц происходит их сближение и значения энергий четного и нечетного состояний различаются. Поэтому после разлета частиц интерференция четного и нечетного состояний квазимолекулы будет отличаться от первоначальной. В частности, согласно формуле (2.8) вероятность перехода электрона (квадрат коэффициента перед  $\psi_2$  в формуле (2.8)) оказывается равной<sup>16</sup>

$$w = |\langle \Psi(\infty) | \psi_2 \rangle|^2 = \sin^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_u)}{2\hbar} dt. \quad (2.9)$$

Вернемся к двухуровневому приближению, описываемому системой уравнений (2.8). Обычно неадиабатическая связь является локализованной, т. е.  $c_{12}(t)$  достигает максимального значения в некоторый момент времени, принимаемый здесь за нуль, и достаточно быстро стремится к нулю с двух сторон от максимума. Вероятность неадиабатического перехода между состояниями при однократном прохождении области неадиабатической связи вычисляется как

$$P_{12} = |a_2(+\infty)|^2 \quad (2.10)$$

при начальных условиях интегрирования

$$a_1(-\infty) = 1, \quad a_2(-\infty) = 0. \quad (2.11)$$

Пределы  $\pm\infty$  понимаются в том смысле, что в начале и в конце система находится далеко от области неадиабатичности, где связь  $c_{12}$  можно пренебречь.



Часто удобным оказывается сформулировать задачу не в адиабатическом, а диабатическом базисе. Если ввести функцию

$$\chi(t) = \int_{-\infty}^t \frac{c_{12}}{i\hbar} dt, \quad (2.12)$$

асимптотически стремящуюся к постоянным значениям

$$\begin{aligned} \chi(-\infty) &= 0, \\ \chi(\infty) &= \pi - \theta = \chi_\infty, \end{aligned} \quad (2.13)$$

то адиабатический базис  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  однозначно определяет диабатический  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ , функции которого не зависят от времени;

$$\begin{aligned} \psi_1(t) &= \cos \frac{\chi(t)}{2} \cdot \varphi_1 + \sin \frac{\chi(t)}{2} \cdot \varphi_2, \\ \psi_2(t) &= -\sin \frac{\chi(t)}{2} \cdot \varphi_1 + \cos \frac{\chi(t)}{2} \cdot \varphi_2. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Далее,  $\Psi$  разлагается по диабатическим функциям:

$$\Psi(t) = b_1(t) \varphi_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{11} dt'\right) + b_2(t) \varphi_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{22} dt'\right), \quad (2.15)$$

и для коэффициентов  $b_1$ ,  $b_2$  получается следующая система уравнений:

$$i\hbar \dot{b}_1 = H_{12} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int^t \Delta H dt'\right) b_2, \quad i\hbar \dot{b}_2 = H_{21} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t \Delta H dt'\right) b_1, \quad (2.16)$$

в которой величина  $\Delta H = H_{11} - H_{22}$  — разность диабатических термов и  $H_{12}$  — недиагональный матричный элемент взаимодействия выражаются через  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$  и  $\chi$ :

$$\Delta H = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cos \chi(t), \quad (2.17)$$

$$2H_{12} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \sin \chi(t). \quad (2.18)$$

Вероятность перехода  $P_{12}$ , определенная соотношением (2.10), в диабатическом базисе вычисляется как

$$\begin{aligned} P_{12} = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \Psi(t) | \varphi_2 \rangle|^2 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left| -b_1(t) \sin \frac{\chi_\infty}{2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{11} dt'\right) + \right. \\ &\quad \left. + b_2(t) \cos \frac{\chi_\infty}{2} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{22} dt'\right) \right|^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

при интегрировании уравнений (2.16) с начальными условиями

$$b_1(-\infty) = 1, \quad b_2(-\infty) = 0. \quad (2.20)$$

Отметим, что начальные условия для  $a_i$  в (2.11) и для  $b_i$  в (2.20) совпадают, поскольку в пределе  $t \rightarrow -\infty$  диабатический базис, построенный с учетом определения  $\chi$  по (2.13), совпадает с адиабатическим.

Из (2.13) и (2.17) видно, что условия локализованной адиабатической связи не означают, что связь между диабатическими термами в пределе  $t \rightarrow +\infty$  исчезает: отношение  $H_{12}/\Delta H$ , исчезающее в пределе  $t \rightarrow -\infty$  в силу выбора диабатического базиса, стремится к постоянной величине  $H_{12}/\Delta H = (1/2) \operatorname{tg} \chi_\infty$  в пределе  $t \rightarrow +\infty$ .

Разумеется, решение задачи о вычислении вероятности перехода может быть выполнено в любом базисе, однако во многих случаях диаба-

тический базис является более естественным, поскольку он возникает при выборе некоторого приближенного базиса электронных функций, слабой зависимостью которых от межъядерных координат можно пренебречь.

Остановимся теперь на простой гироскопической интерпретации уравнений (2.5) или (2.16). Если рассматривать величины  $b_1 b_1^* - b_2 b_2^*$ ,  $b_1 b_2^*$ ,  $b_1^* b_2$  как сферические компоненты единичного вектора  $\mathbf{m}$ , то система двух уравнений (2.16) для четырех комплексных величин, удовлетворяющих одному условию нормировки, эквивалентна системе трех уравнений для компонент прецессирующего единичного вектора  $\mathbf{m}$ :

$$\dot{\mathbf{m}} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{v} \mathbf{m}]; \quad (2.21)$$

здесь вектор  $\mathbf{v}$  задается компонентами

$$v_x = 2 \operatorname{Re} H_{12}, \quad v_z = 2 \operatorname{Im} H_{12}, \quad v_y = \Delta H. \quad (2.22)$$

Для рассматриваемого случая, когда  $H_{12}$  действительно, т. е. при  $v_z = 0$ , временное изменение  $\mathbf{v}(t)$  может быть представлено кривой в плоскости  $x, y$ , соответствующей положению конца вектора  $\mathbf{v}$ . Ясно, что длина вектора  $\mathbf{v}$  равна адиабатическому расщеплению термов, а матричный элемент неадиабатической связи — скорости его поворота относительно осей.

Принятый выбор адиабатического базиса и начальные условия соответствуют тому, что при  $t \rightarrow -\infty$  векторы  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{m}$  направлены по оси  $z$ .

Далее, вектор  $\mathbf{v}(t)$  поворачивается, и  $\mathbf{m}$  с отставанием следует за  $\mathbf{v}$ , претерпевая прецессию. В пределе  $t \rightarrow \infty$  вектор  $\mathbf{v}$  стремится к некоторой величине  $\mathbf{v}_\infty$ , а вектор  $\mathbf{m}$  прецессирует вокруг  $\mathbf{v}_\infty$  с частотой, определяемой величиной  $v_\infty$  и углом отклонения  $\beta$ , который характеризует степень неадиабатичности при следовании  $\mathbf{m}$  за  $\mathbf{v}$ . Нетрудно убедиться, что  $P_{12}$  следующим образом выражается через  $\beta$ :

$$P_{21} = \frac{1}{2} (1 - \cos \beta) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\mathbf{m}(\infty) \cdot \mathbf{v}(\infty)}{v(\infty)} \right]. \quad (2.23)$$

Другие начальные условия для уравнения (2.21) отвечают тому, что при  $t \rightarrow -\infty$  вектор  $\mathbf{m}$  был произвольным образом ориентирован относительно оси  $y$ , причем его прецессия вокруг  $\mathbf{v}$  с сохранением угла между  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{v}$  соответствует адиабатическому развитию системы.

Такая гироскопическая интерпретация двухуровневой системы позволяет весьма наглядно охарактеризовать различные модели, приписывая

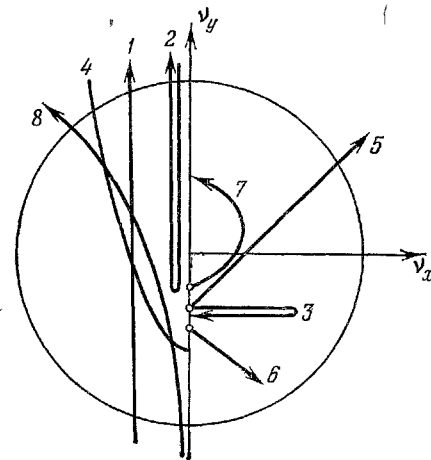


Рис. 7. Траектории  $v_x, v_y$  вектора  $\mathbf{v}$ , для которых двухуровневое приближение имеет аналитическое решение.

1 — случай Ландау — Зинера <sup>7</sup>, 2 — обобщение этой модели с учетом влияния точки поворота <sup>46</sup>, 3 — случай Розена — Зинера — Демкова <sup>48</sup>, 4, 5 — экспоненциальные модели <sup>47, 49</sup>, 6, 7 — гипергеометрические модели <sup>50</sup>, 8 — линейно экспоненциальная модель <sup>52</sup>.

им в пространстве  $x, y, t$  некоторые линии, характеризующие эволюцию вектора  $\mathbf{v}(t)$ . Проекция этих линий на плоскость  $x, y$  дает кривые, которые уже не содержат информацию о скорости изменения  $\mathbf{v}(t)$ , однако все же являются некоторой характеристикой модели. На рис. 7 приведены такие траектории вектора  $\mathbf{v}$ , для которых достаточно хорошо изученные решения

уравнений (2.7), (2.16) широко используются при интерпретации квазирезонансных процессов<sup>53, 54</sup>.

Некоторые из этих моделей недавно были обобщены на случай комплексных термов, описывающих, кроме неадиабатического взаимодействия, также и адиабатический распад состояний<sup>53, 54</sup>.

Решение задачи двух состояний (2.7) в случае локализованной неадиабатической связи и достаточной удаленности области перехода от точки поворота полностью характеризуется матрицей неадиабатического перехода, зависящей от вероятности перехода  $P_{12}$  при однократном переходе области неадиабатичности и так называемых динамических фаз, возникающих при неадиабатическом переходе. Если матрицы  $N$  для различных областей неадиабатической связи известны, то матрица рассеяния получается перемножением матриц адиабатического развития  $A$ , диагональных в выбранном базисе, и матриц переходов  $N$ . Подчеркнем еще раз, что таким методом может быть построена многоканальная  $S$ -матрица, хотя в каждой области оказываются связанными два (каждый раз различные) состояния<sup>105</sup>.

Для пояснения сказанного рассмотрим случай, когда всего имеются два терма и одна область неадиабатической связи; ее положение определим расстоянием  $R_p$ , при котором матричный элемент неадиабатического взаимодействия максимален, т. е.  $c_{12}(R_p) \equiv c_p$ . В этом случае

$$S = AN^*A^*NA, \quad (2.24)$$

где  $A^*$  и  $A$  — диагональные матрицы, описывающие набег фазы при адиабатических движениях по термам при  $R > R_p$  и  $R < R_p$ . Вероятность перехода  $\mathcal{P}_{12}$  при двукратном прохождении областей неадиабатичности в результате столкновения атомов (в отличие от вероятности перехода  $P_{12}$  при однократном прохождении, определенной формулой (2.10)) выражается через недиагональный элемент  $S$ -матрицы и, следовательно, через параметры, входящие в  $N$ -матрицу и  $A$ -матрицы:

$$\mathcal{P}_{12} = |S_{12}|^2 = 4P_{12}(1 - P_{12}) \sin^2(\Phi + \varphi); \quad (2.25)$$

здесь  $\Phi$  — так называемая штюкельберговская фаза — определяется только характером адиабатических термов в области  $R < R_p$  и  $\varphi$  — динамическая фаза. При этом условие удаленности области перехода от точки поворота формулируется требованием  $\Phi \gg 1$ .

Для примера приведем выражение  $P_{12}$  для экспоненциальной модели<sup>47, 48</sup>, содержащей в качестве предельных случаев модель Ландау — Зинера и Розена — Зинера. Вероятность  $P_{12}$  и фаза  $\varphi$  для этой модели зависят от двух параметров; в качестве таковых удобно выбрать отношение максимального значения матричного элемента неадиабатической связи  $U_p$  к расщеплению адиабатических термов  $\Delta$  при  $R = R_p$  и параметр адиабатического смешивания  $\chi$ .

Если определить параметр  $\xi$  соотношением

$$\frac{U_p}{\Delta} = \frac{\text{ctg } \bar{\chi}}{2\xi}, \quad (2.26)$$

то вероятность  $P_{12}$  будет иметь вид

$$P_{12} = \exp \left[ -\frac{\pi\xi}{2} (1 + \cos \bar{\chi}) \right] \frac{\text{sh} [(\pi\xi/2)(1 - \cos \bar{\chi})]}{\text{sh } \pi\xi}. \quad (2.27)$$

Отметим, что  $\xi$  в формулах (2.26) и (2.27) по смыслу совпадает с параметром Мессии, определенным формулой (2.1), что и оправдывает сохранение обозначения.

Выражение для динамической фазы  $\phi$  через параметры  $\xi$  и  $\bar{\chi}$  тоже известно<sup>55</sup>; что же касается фазы  $\Phi$ , то она остается свободным параметром, подчиненным единственному условию  $\Phi \gg 1$  и определяемым поведением термов при  $R < R_p$ .

Кратко остановимся теперь на приложениях модельных решений.

Модель Ландау — Зинера (формула (2.27) в пределе, когда  $\bar{\chi} \rightarrow \pi$  и отношение  $U_p/\Delta$  конечно) неоднократно использовалась для вычисления полных и дифференциальных сечений в случае квазипересекающихся термов (см., например, обзоры<sup>135, 136</sup>). Ее обобщения в отношении снятия ограничения  $\Phi \gg 1$  оказались существенными при вычислении полных и дифференциальных сечений вблизи порога по энергии<sup>52</sup> и углу<sup>56</sup> и даже в максимуме полного сечения вследствие заметного вклада туннельных неадиабатических переходов для траекторий с большим прицельным параметром<sup>137</sup>. Было выяснено также, что резкая зависимость недиагонального элемента взаимодействия в адиабатическом базисе от межатомного расстояния, передаваемая линейно-экспоненциальной моделью, сильно влияет на величину сечения при малых энергиях и может приводить к двум максимумам в зависимости сечения от скорости<sup>51, 52</sup>.

Частный случай экспоненциальной модели (формула (2.27) в пределе  $\bar{\chi} = \pi/2$ ), предложенный вначале для описания нерезонансной перезарядки<sup>151, 152</sup>, в настоящее время успешно используется также в применении к другим процессам как с большой передачей энергии (переходы между внутренними оболочками атомов<sup>88</sup>), так и с очень малой (переходы между состояниями, смещенными вследствие изотопического сдвига<sup>95</sup>). Отметим также, что общий случай экспоненциальной модели (произвольное  $\bar{\chi}$ ) используется для описания переходов между термами квазимолекулы, коррелирующими с различными компонентами тонкой структуры атомов. Сравнительно большая гибкость этой модели позволяет думать, что она может быть применена для описания эффектов когерентного заселения атомных состояний, причем в этом случае, как известно, результат существенно зависит не только от вероятности, но и от фазы<sup>197</sup>. До сих пор вероятность переходов модельных процессов такого типа вычислялась для частных случаев экспоненциальной модели<sup>198</sup>.

Таким образом, набор различных модельных решений позволяет рассмотреть широкий класс задач при условии, что в локализованных областях сильно взаимодействуют только пары состояний. Что касается слабых взаимодействий этой пары с другими состояниями, то их учет не представляет трудности в рамках того или иного варианта теории возмущений. Ниже с этой точки зрения обсуждаются некоторые резонансные и квазирезонансные процессы.

### 3. РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ИОНА НА АТОМЕ И МОЛЕКУЛЕ

Рассмотрим наиболее простой резонансный процесс — резонансную перезарядку иона на атоме или молекуле. Этот процесс протекает по схеме



где знаком «тильда» отмечено одно из ядер. Резонансная перезарядка протекает с большими сечениями, которые значительно превышают сечения упругого столкновения иона и атома даже при тепловых энергиях столкновения. Поэтому резонансной перезарядкой иона на атоме определяются процессы, связанные с движением иона в собственном газе, в частности, такие кинетические коэффициенты иона, как подвижность и коэф-

коэффициент диффузии иона в собственном газе. В качестве примера на рис. 8 представлен механизм эстафетной передачи заряда при движении иона в собственном газе — эффект Сены. Далее мы сосредоточим свое внимание только на величине сечения резонансной перезарядки.

Рассмотрим сначала резонансную перезарядку, отвечающую переходу  $s$ -электрона, когда переход осуществляется только между двумя состояниями. Тогда, используя формулу (2.3) для вероятности резонансной перезарядки, получим для сечения резонансной перезарядки <sup>16, 62</sup>

$$\sigma = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \sin^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(R) dt}{2\hbar}. \quad (3.2)$$

При этом основной вклад в сечение вносят большие прицельные параметры столкновения  $\rho \sim R_0$ . Учитывая это, вычислим интеграл (3.2), используя то, что основная зависимость потенциала обменного взаимодействия  $\Delta(R)$  от расстояния между ядрами  $R$  экспоненциальная (см. (1.11)), т. е. при  $R \sim R_0$  имеем  $\Delta(R) = \Delta(R_0) e^{-\gamma(R-R_0)}$ . Тем самым наш расчет будет соответствовать разложению интеграла (3.2) по степеням  $1/\gamma R_0 \ll 1$ . В соответствии с этим разобьем интеграл (3.2) на две части, так что в первом из них фаза

$$\zeta = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta dt}{2\hbar} \gg 1,$$

а во втором справедлива экспоненциальная аппроксимация для этой величины. В первой области подынтегральное выражение сильно осциллирует вблизи  $1/2$  и его можно заменить  $1/2$ , а второй интеграл вычислим точно, учитывая малую область прицельных параметров, которые его определяют. Получим с точностью до членов порядка  $\sim 1/\gamma^2$ :

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\pi R_0^2}{2} + \int_{R_0}^{\infty} 2\pi\rho d\rho \sin^2 \zeta(R_0) e^{-\gamma(\rho-R_0)} = \\ &= \frac{\pi R_0^2}{2} + \frac{\pi}{\gamma^2} (\ln \zeta + \gamma R_0) (C + \ln 2\zeta) - \frac{\pi}{2\gamma^2} \ln^2 \zeta + \frac{\pi}{2\gamma^2} (C + \ln 2) - \frac{\pi^3}{24\gamma^2}, \end{aligned}$$

где  $C = 0,577$  — постоянная Эйлера. Выберем величину  $R_0$  из условия, чтобы линейные члены по  $R_0$  в выражении для сечения резонансной перезарядки исчезли. В результате получим <sup>58</sup>

$$\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2} - \frac{\pi^3}{24\gamma^2} + O\left(\frac{1}{\gamma^3 R_0}\right), \quad (3.3)$$

где  $\zeta(R_0) = \frac{e^{-C}}{2} = 0,28$ .

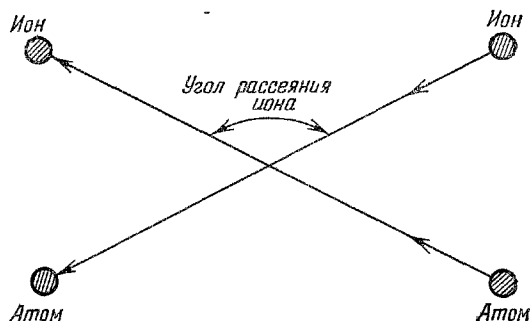


Рис. 8. Эстафетная передача заряда (эффект Сены <sup>57</sup>) при резонансной перезарядке иона на собственном атоме.

Поскольку резонансная перезарядка осуществляется при далеких пролетах, то упругое рассеяние отсутствует и частицы движутся по прямолинейным траекториям. В результате резонансной перезарядки частица, которая первоначально была нейтральной, становится ионом. Тем самым при перезарядке ион изменяет свою скорость и направление движения, принимая параметры первоначально нейтральной частицы, так что рассеяние иона обусловлено резонансной перезарядкой.

Проанализируем полученный результат. Сама идеология асимптотического подхода состоит в разложении сечения перехода по малому параметру. Это дает возможность оценить нам величину отброшенных членов, а тем самым и точность расчета. Давайте оценим точность полученного результата. При вычислении интеграла (3.2) основная ошибка связана с тем, что при нашем подходе исключается информация о поведении системы при расстояниях, сравнимых с размерами атомов. Это проявляется как в том, что мы используем асимптотические выражения для потенциала обменного взаимодействия, так и в том, что при этих расстояниях могут происходить неупругие переходы и двухуровневое приближение нарушается \*). Тем самым неточность расчета сечения оказывается порядка поперечника атома, т. е. порядка  $1/\gamma^2$ .

Раскроем соотношение (3.3) для сечения резонансной перезарядки. Считая, что ион и атом движутся по прямолинейным траекториям, и учитывая экспоненциальную зависимость потенциала обменного взаимодействия  $\Delta$  от расстояния между ядрами, получим в рассматриваемом пределе

$$\sigma = \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\pi R_0}{2\gamma}} \Delta(R_0) = 0,28. \quad (3.4)$$

Эта формула с учетом выражения (1.11) для потенциала обменного взаимодействия позволяет рассчитать сечения резонансной перезарядки, связанные с переходом  $s$ -электрона. Некоторые результаты<sup>59</sup> представлены в табл. III. Проанализируем их.

Сначала определим зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости столкновения. Учитывая экспоненциальную зависимость потенциала обменного взаимодействия от расстояния, представим соотношение (3.4) в виде  $\sigma = \pi R_0^2/2$ , где  $(1/v) f(R_0) e^{-\gamma R_0} = 1$  и  $f(R)$  более плавно по степенному закону зависит от расстояния между ядрами. Раскрывая это соотношение, получим<sup>60-62</sup>

$$\sigma = \frac{\pi}{2\gamma^2} \ln^2 \frac{v_0}{v}, \quad (3.5)$$

где  $v_0$  — слабо (логарифмически) зависит от скорости. Таким образом, сечение резонансной перезарядки зависит от относительной скорости столкновения по логарифмическому закону.

Формулы (3.4) совместно с (1.11) позволяют вычислить сечение резонансной перезарядки. Оценим ошибку, которая соответствует такому расчету. Опыт показывает, что максимальная ошибка связана с неточным знанием потенциала обменного взаимодействия за счет неопределенности в асимптотическом коэффициенте  $A$ . Допустим, ошибка в определении  $A$  равна  $\Delta A$ . Учитывая, что  $\Delta \sim A^2$ , определим ошибку в сечении резонансной перезарядки. Замена  $A$  на  $A + \Delta A$  эквивалентна изменению  $v_0$  на  $v_0 [1 + (\Delta A/A)]^2$  в формуле (3.5). Это приводит к следующему изменению  $\Delta\sigma$  сечения резонансной перезарядки (считаем  $\Delta A/A \ll 1$ ):

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta\sigma}{\pi R_0^2/2} = \frac{4\Delta A/A}{\gamma R_0}.$$

Из табл. I следует, что в реальных случаях характерные значения малого параметра разложения теории  $1/\gamma R_0 \sim 1/10$ . Отсюда находим, что неопределенность  $\Delta A/A = 20-30\%$  приводит к ошибке в сечении

\*) Характер поведения потенциала обменного взаимодействия в области расстояний, сравнимых с атомными размерами, а также появление неупругих каналов перехода при близких пролетах приводят к осцилляциям в полном сечении резонансной перезарядки (см., например, <sup>4</sup>). Амплитуда осцилляций сечения, которая характеризует точность наших расчетов, оказывается порядка  $1/\gamma^2$ .

резонансной перезарядки  $\Delta\sigma/\sigma \sim 10\%$ . Ошибка за счет использования рассматриваемого асимптотического метода, как вытекает из проведенного ранее анализа, оказывается порядка  $1/(\gamma R_0)^2$ , что в реальном случае составляет порядка процента.

Таблица III

Параметры, определяющие сечение резонансной перезарядки

Сорт иона и атома	Состояние иона	Состояние атома	$\gamma$	$A$	Сечение резонансной перезарядки (10 <sup>-15</sup> см <sup>2</sup> ) при энергии налетающего иона, эв			$\gamma R_0$ *)
H	1S	2S	1,00	2,00	0,1	1	10	
He	2S	1S	1,344	2,87	6,2	5,0	3,8	11,9
Li	1S	2S	0,629	0,82	3,5	2,8	2,1	12,0
C	2P	3P	0,910	1,30	26	22	13	15,3
N	3P	4S	1,033	1,49	6,2	5,0	3,8	10,8
O	4S	3P	1,000	1,32	4,9	3,8	2,9	10,9
F	3P	2P	1,132	1,59	5,2	4,3	3,5	10,9
Ne	2P	1S	1,259	1,75	3,6	2,9	2,2	10,2
Na	1S	2S	0,615	0,74	3,2	2,5	1,9	10,7
Mg	2S	1S	0,749	1,32	31	26	22	16,3
Al	1S	2P	0,663	0,61	19	16	13	15,6
Si	2P	3P	0,774	1,10	16	13	10	12,6
P	3P	4S	0,878	1,65	9,8	7,7	6,0	11,6
S	4S	3P	0,873	1,11	8,1	6,5	5,0	11,9
Cl	3P	2P	0,978	1,78	8,7	6,7	5,5	12,3
Ar	2P	1S	1,070	2,11	5,8	4,6	3,6	11,2
K	1S	2S	0,565	0,52	5,5	4,5	3,5	12,0
Ca	2S	1S	0,670	0,95	41	35	29	17,2
Cr	6S	7S	0,705	1,13	26	21	18	16,3
Fe	6D	5D	0,762	1,40	21	18	14	15,4
Cu	1S	2S	0,753	1,29	21	18	14	16,6
Br	3P	2P	0,933	1,83	19	16	13	15,6
Kr	2P	1S	1,014	2,22	6,8	5,5	4,5	11,6
Pb	1S	2S	0,555	0,48	4,8	3,9	3,1	10,6
Ag	1S	2S	0,746	1,18	45	39	32	17,8
Cd	2S	1S	0,813	1,59	20	17	14	15,9
In	1S	2P	0,652	1,58	17	14	12	16,0
J	3P	2P	0,876	1,94	19	16	13	13,6
Xe	2P	1S	0,944	2,37	8,0	6,8	5,3	11,8
Cs	1S	2S	0,535	0,39	9,1	7,5	6,0	13,6
Ba	2S	1S	0,619	0,72	53	45	38	18,6
Au	1S	2S	0,823	1,41	35	30	25	17,5
Hg	2S	1S	0,876	1,82	17	14	11	16,2
Tl	2P	2S	0,670	0,65	15	12	10	16,2
					19	15	12	13,9

\*) При энергии иона 0,1 эв.

Рассмотрим случай, когда происходит столкновение иона и атома с незаполненными электронными оболочками. В этом случае потенциал обменного взаимодействия зависит от целого набора квантовых чисел иона и атома (см. формулу (1.15)), а состояния перехода оказываются вырожденными по проекциям моментов, так что двухуровневое приближение нарушается. Это означает, что в процессе столкновения наряду с перезарядкой происходят процессы поворота моментов атома и иона, а поскольку потенциал обменного взаимодействия иона и атома зависит от проекций моментов иона и атома, то эти процессы оказываются связанными. Тем не менее, пользуясь малым параметром теории,  $1/\gamma R_0 \ll 1$ ,

мы можем расцепить эти процессы и представить результат в общем случае как разложение по этому параметру.

Действительно, переход происходит при больших прицельных параметрах столкновения, где угол поворота соединяющей ядра оси мал (см.

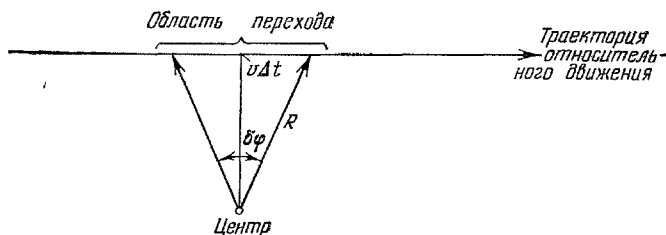


Рис. 9. Область перехода электрона при резонансной перезарядке.

В силу экспоненциальной зависимости  $\Delta \sim e^{-\gamma R}$  переход происходит в области  $\Delta R \sim 1/\gamma$ . Из закона относительного движения частиц  $R^2 = \rho^2 + v^2 t^2$  находим для интервала характерного времени перехода:  $(v\Delta t)^2 \approx R\Delta R \sim R/\gamma$ , и угол поворота соединяющей ядра оси по порядку величины составляет  $\delta\varphi \sim v\Delta t/R \sim 1/\sqrt{R\gamma} \ll 1$ .

рис. 9) и составляет по порядку величины  $1/\sqrt{\gamma R_0}$ . Это позволяет разделить процесс перезарядки и процесс поворота моментов и с учетом этого обстоятельства провести разложение сечения резонансной перезарядки по малому параметру теории.

Таким образом, асимптотическая теория позволяет рассчитать сечение резонансной перезарядки с учетом всех особенностей реальной ситуации. В табл. III приводятся значения сечений резонансной перезарядки

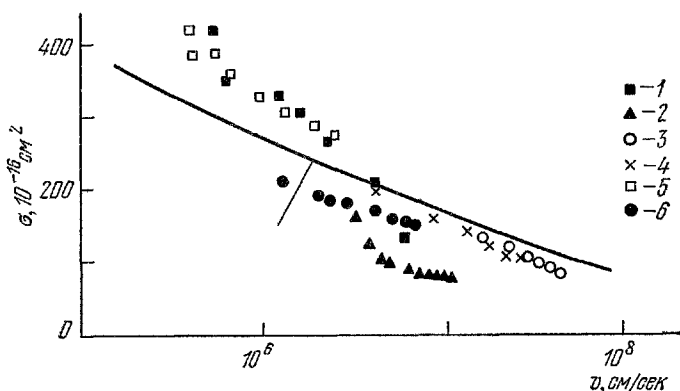


Рис. 10. Сечение резонансной перезарядки иона на атоме калия.

Сплошная кривая — асимптотическая теория<sup>17</sup>, эксперимент: 1 — по<sup>68</sup>, 2 —<sup>64</sup>, 3 —<sup>65</sup>, 4 —<sup>66</sup>, 5 —<sup>67</sup>, 6 —<sup>68</sup>.

для разных пар, параметры, которыми они определяются, и малый параметр разложения в асимптотической теории \*). На рис. 10—13 в качестве иллюстрации результатов проведено сравнение теории и эксперимента для сечений резонансной перезарядки в некоторых конкретных случаях.

До сих пор наше рассмотрение относилось к случаю, когда относительная скорость столкновения мала по сравнению с характерной ско-

\*) В последние годы асимптотические методы расчета сечений резонансной перезарядки нашли отражение в работах Бадс<sup>18</sup> и сотр.<sup>169</sup>, результаты которых мало отличаются от представленных здесь.



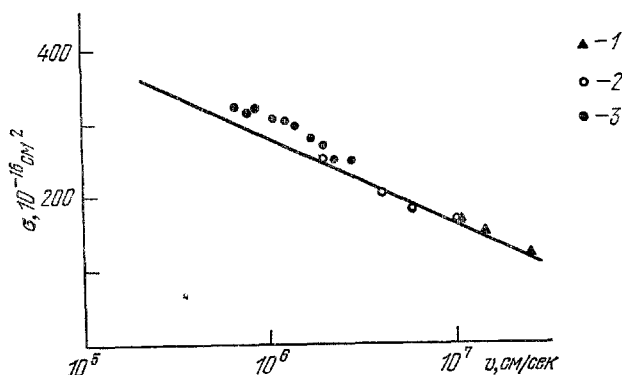


Рис. 11. Сечение резонансной перезарядки иона на атоме рубидия. Сплошная кривая — асимптотическая теория<sup>17</sup>, эксперимент: 1 — по<sup>65</sup>, 2 —<sup>69</sup>, 3 —<sup>68</sup>.

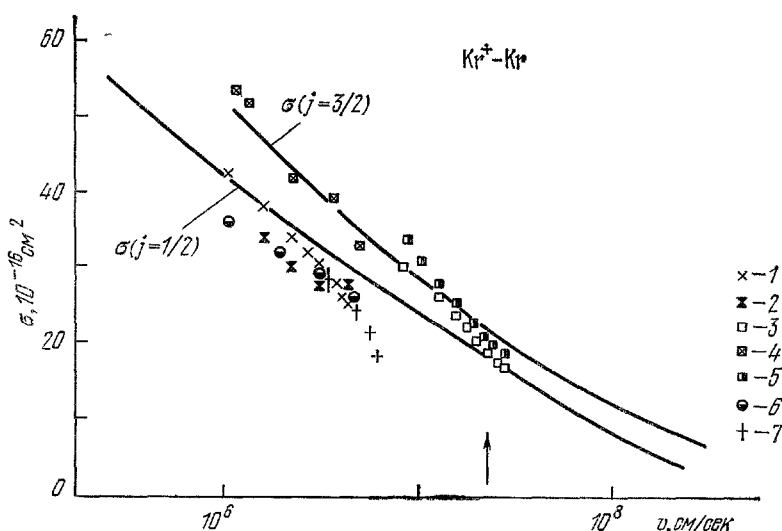


Рис. 12. Сечение резонансной перезарядки иона на атоме криптона. Сплошные кривые — асимптотическая теория<sup>29</sup>, эксперимент: 1 — по<sup>70</sup>, 2 —<sup>71</sup>, 3 —<sup>72</sup>, 4 —<sup>63</sup>, 5 —<sup>73</sup>, 6 —<sup>74</sup>, 7 —<sup>75</sup>.

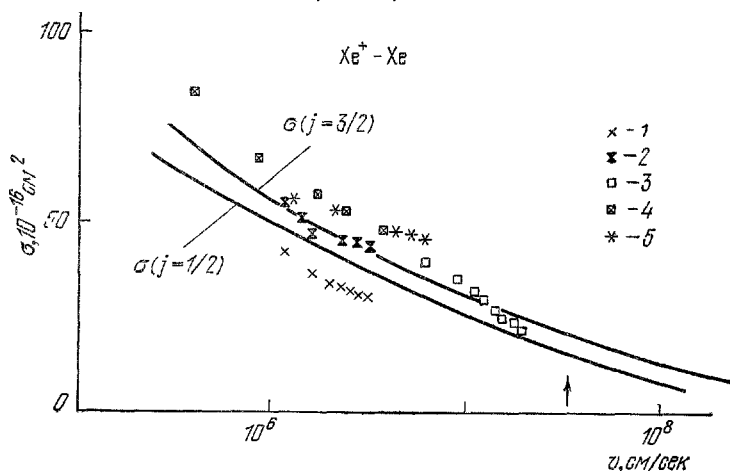


Рис. 13. Сечение резонансной перезарядки иона на атоме ксенона. Сплошные кривые — асимптотическая теория<sup>29</sup>, эксперимент: 1 — по<sup>70</sup>, 2 —<sup>71</sup>, 3 —<sup>72</sup>, 4 —<sup>63</sup>, 5 —<sup>74</sup>.

ростью электрона в атоме, так что ядра в момент перехода электрона полагались неподвижными. При этом основное предположение теории связано с тем, что происходит переход электрона с «хвоста» его волновой функции. В рамках этого допущения можно распространить результат асимптотической теории и на случай больших скоростей.

Действительно, следуя <sup>78</sup>, имеем, что для движущихся ядер в асимптотическом выражении волновой функции электрона (1.11) экспонента  $e^{-\gamma r}$  заменяется на величину  $\exp[-\gamma r + (imvr/2\hbar)]$ , где  $r$  — расстояние от электрона до ядра,  $v$  — относительная скорость ядер,  $m$  — масса электрона. Учет этого фактора соответствует замене параметра  $\gamma$  в сечении резонансной перезарядки (3.5) на величину  $\sqrt{\gamma^2 + (m^2 v^2/4\hbar^2)}$ , так что выражение (3.5) для сечения резонансной перезарядки преобразуется к виду

$$\sigma = \frac{\pi}{2[\gamma^2 + (m^2 v^2/4\hbar^2)]} \ln^2 \frac{v_0}{v}. \quad (3.6)$$

Это соотношение является обобщением формулы (3.5) и справедливо в случае, пока сечение резонансной перезарядки велико по сравнению с характерным атомным поперечником,  $\sigma \gg 1/\gamma^2$ . Это приводит к следующему ограничению для скорости:

$$v \ll \frac{\hbar \gamma}{m} R_0 \gamma; \quad (3.7)$$

здесь величина  $R_0$  определяется соотношением (3.4) и слабо зависит от скорости. Поскольку  $R_0 \gamma \gg 1$ , то формула (3.6) для сечения резонансной

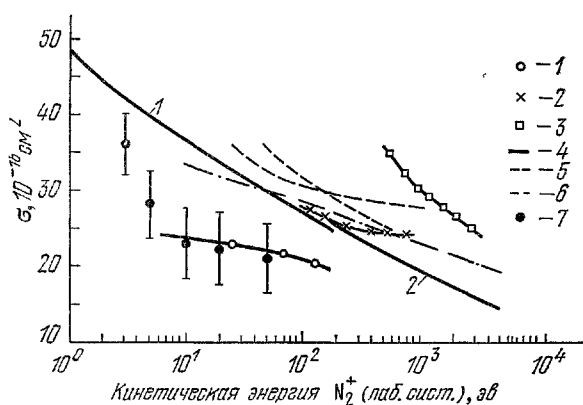


Рис. 14. Сечение резонансной перезарядки молекулярного иона азота на молекуле азота.

1, 2 — результаты асимптотической теории <sup>82</sup> в пределе малых и больших скоростей соударения по отношению к возбуждению колебательных состояний, эксперимент: 1 — по <sup>83</sup>, 2 — <sup>71</sup>, 3 — <sup>84</sup>, 4 — <sup>85</sup>, 5 — <sup>74</sup>, 6 — <sup>86</sup>, 7 — <sup>87</sup>.

столкновения. В рассматриваемом же случае переход осуществляется с «хвоста» волновой функции электрона.

Все предыдущее рассмотрение относилось к случаю резонансной перезарядки атомного иона на собственном атоме. В случае резонансной перезарядки молекулярного иона на двухатомной молекуле теория встречает дополнительные трудности, связанные как со сложностью системы, так и с наличием колебательных и вращательных переходов у молекулы и иона. По этой причине теория становится более громоздкой, и поскольку параметры распределения электрона в молекуле известны с меньшей

и при скоростях, значительно превышающих скорость электрона на атомной орбите  $\hbar \gamma/m$ .

Отметим, что формула (3.6) описывает случай перезарядки, предельно противоположный классическому случаю Бринкмана — Крамера <sup>79-81</sup>, отвечающему перезарядке в пределе больших скоростей соударения. В случае Бринкмана — Крамера в перезарядке участвует близкая к ядру область распределения электронов, где скорость движения электронов сравнима с относительной скоростью

определенностью, чем в атоме, то ошибка асимптотической теории в этом случае выше, чем для резонансной перезарядки с участием атомных ионов. Не останавливаясь на особенностях асимптотической теории резонансной перезарядки с участием молекулярного иона, мы продемонстрируем ее возможность на рис. 14, где проводится сравнение теории с экспериментом, для сечения резонансной перезарядки молекулярного иона азота на молекуле азота. Видимо, и в этом случае возможности теории превышают возможности современного эксперимента.

#### 4. КВАЗИРЕЗОНАНСНЫЕ ПРОЦЕССЫ СТОЛКНОВЕНИЯ АТОМОВ

В табл. IV приводятся квазирезонансные процессы столкновения атомов, которые могут сопровождаться малым изменением электронной энергии и протекать с большими сечениями по сравнению с атомным поперечником. Поэтому при теоретическом анализе этих процессов справедливы описанные ранее асимптотические методы анализа сечения этих процессов. Остановимся кратко на каждом из этих процессов.

Таблица IV

Название процесса	Схема процесса	Примечание
1. Спиновый обмен	$A\uparrow + B\downarrow \rightarrow A\downarrow + B\uparrow$	Стрелка характеризует направление спина у каждой из сталкивающихся частиц
2. Передача возбуждения	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	Звездочкой отмечена электронно-возбужденная частица
3. Деполяризация атомов	$A(m) + B \rightarrow A(m') + B$	$m$ — проекция момента атома на выделенное направление
4. Переходы между состояниями тонкой структуры атомов	$A(J) + B \rightarrow A(J') + B$	$J$ — полный момент атома, равный сумме орбитального и спинного моментов

Спиновый обмен по физической природе процесса полностью аналогичен резонансной перезарядке. Действительно, рассмотрим процесс столкновения двух атомов со спином  $1/2$ , когда спины атомов направлены в противоположные стороны, т. е. проекция полного спина на выделенное направление равна нулю. Тогда собственные координатные волновые функции квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов, имеют вид

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_b(1) \psi_a(2)]; \quad (4.1)$$

здесь индексами  $a$  и  $b$  характеризуется атомный остаток, с которым соответствующий электрон образует связь, цифры в скобках — номер электрона, знак плюс соответствует нулевому полному спину, знак минус — единичному.

Волновая функция системы атомов до столкновения отвечает ситуации, когда первый электрон находится у атомного остатка  $a$ , второй электрон — у атомного остатка  $b$ . Она является комбинацией волновых функций (4.1). Интерференция двух состояний в процессе соударения атомов может привести к обмену электронами, т. е. к переходу первого

электрона в поле атомного остатка  $b$ , а второго электрона — в поле атомного остатка  $a$ . Используя полную аналогию с процессом резонансной перезарядки, имеем в соответствии с формулой (2.9) для вероятности спинного обмена

$$W = \sin^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta dt}{2\hbar}, \quad (4.2)$$

где потенциал обменного взаимодействия  $\Delta$  равен разности энергий состояний, которые описываются волновыми функциями (4.1). Тем самым, вычисляя в рамках асимптотического метода величину  $\Delta$ , мы можем определить величину сечения спинного обмена в полной аналогии с резонансной перезарядкой. Соответствующее сопоставление асимптотической теории и эксперимента представлено в табл. V.

Таблица V

Сталкивающиеся частицы	Сечение спинного обмена, $10^{-15}$ см <sup>2</sup>		Малый параметр разложения теории, $1/2\gamma R_0$
	Теория	Эксперимент *)	
H—H	2,0	2,489-95	0,074
Na—Na	11	1096, 97	0,051
K—K	15	2197, 98	0,048
Rb—Rb	17	1997, 99-107	0,046
Rb—Cs	18	24106-108	0,045
Cs—Cs	19	2297, 103, 108, 109	0,045

\*) В таблицу включены усредненные экспериментальные значения сечений, полученные в указанных работах.

Спиновый обмен определяет процесс изменения сверхтонкой структуры атома. Действительно, пусть мы имеем газ, состоящий из атомов со спином электрона  $1/2$  и спином ядра  $J$ , так что сверхтонкие состояния характеризуются полным спином атома  $F = J \pm (1/2)$ . Пусть два сталкивающиеся атома находятся в состоянии с полным спином  $F$ . Тогда эффективное сечение того, что один из атомов перейдет в состояние с полным спином  $F'$ , равно

$$\sigma(F \rightarrow F') = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2F' + 1}{4J + 2} \sigma_{\text{обм}};$$

здесь  $\sigma_{\text{обм}}$  — сечение спинного обмена, первый множитель учитывает наличие двух одинаковых атомов, второй множитель — вероятность того, что спины валентных электронов направлены в противоположные стороны. После спинного обмена атом «забывает» свое сверхтонкое состояние и множитель  $(2F' + 1)/(4J + 2)$  представляет собой вероятность того, что он окажется в новом спиновом состоянии. Процесс спинного обмена существует для мазеров, работающих на переходах сверхтонкой структуры атомов. Спиновый обмен влияет на параметры лазера.

Передача возбуждения при соударении возбужденного и невозбужденного атомов может быть двух типов. В одном случае законы сохранения спина требуют, чтобы передача возбуждения сопровождалась обменом электроном. Например, при передаче возбуждения в процессе  $\text{He}(2^3S) + \text{He}(1^1S) \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{He}(2^3S)$  электрическое взаимодействие не приведет к переходу между состояниями атома гелия в основном и метастабильном состояниях, так что для протекания этого процесса необходим

обмен электронами. В этом случае нетрудно оценить верхнюю границу для сечения передачи возбуждения, если считать, что электроны неравноправны. Процесс затруднен переходом невозбужденного электрона. Поэтому, если считать, что размер орбиты возбужденного электрона достаточно велик, то сечение процесса определяется переходом невозбужденного электрона и совпадает с сечением резонансной перезарядки. При нарушении этого критерия сечение резонансной перезарядки будет верхней границей для сечения передачи возбуждения.

В том случае, когда передача возбуждений может происходить без обмена электронами, сечение передачи возбуждения может оказаться весьма большим. Наибольшее значение этот процесс имеет при столкновении атома с резонансно-возбужденным атомом, когда расщепление уровней квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов, при больших расстояниях  $R$  между ними имеет вид  $\Delta \sim d^2/R^3$ , где  $d$  — матричный элемент оператора дипольного момента, взятый между основным и возбужденным состояниями атома. Согласно формуле (3.3) \*) сечение передачи возбуждения в этом случае составляет

$$\sigma \sim \frac{d^2}{\hbar v} \quad (4.3)$$

и по порядку величины может достигать величины  $10^{-12} \text{ см}^2$  при тепловых энергиях. В силу больших сечений этот процесс влияет на форму и ширину линии резонансного излучения.

Процесс столкновения атома с резонансно-возбужденным атомом исследован достаточно полно и представлен в работах <sup>110-124</sup>, где были вычислены как полное сечение столкновения атомов в этом случае, определяющее ширину спектральной линии излучения, и сечение передачи возбуждения, так и сечения сопутствующих процессов — сечение деполяризации, сечения переходов между тонкими и сверхтонкими состояниями атомов при разных значениях орбитального момента атома в основном и возбужденном состояниях. Далее мы остановимся только на переходах между тонкими состояниями атома при такого рода столкновениях.

Рассмотрим для определенности изменение тонкого состояния атомов при соударении двух атомов щелочного металла, один из которых находится в основном, другой — в резонансно-возбужденном состоянии. На рис. 15 приведена диаграмма уровней <sup>120</sup> для квазимолекулы, при расстоянии  $R_0 \sim (d^2/\varepsilon_T)^{1/3}$  ( $\varepsilon_T$  — спин-орбитальное расщепление уровней) происходит пересечение двух уровней квазимолекулы, отвечающих одинаковой симметрии состояний и разному тонкому состоянию атомов. Это пересечение и ответственно за переход.

Оценим сечение рассматриваемого процесса, считая, что  $R_0 \ll \sqrt{\sigma}$ , где  $\sigma$  — сечение передачи возбуждения (4.3). Это соотношение хорошо выполняется для атомов щелочных металлов. Рассматриваемый переход осуществляется в окрестности точки пересечения, где разность энергий меньше или порядка  $\hbar\dot{\theta}$ , где  $\dot{\theta} \sim v/R$  — угловая скорость вращения. Далее, этот переход становится адиабатически маловероятным. Отсюда оцениваем область расстояний  $\Delta R$ , где происходит переход:

$$\frac{\Delta R}{R_0} \frac{d^2}{R_0^3} \sim \frac{\hbar v}{R_0}.$$

\*) Этот процесс, как и большинство рассматриваемых здесь резонансных процессов, в большей степени связан с интерференцией состояний квазимолекулы, и поэтому его сечение можно оценивать по формуле  $\sigma \sim R_0^2$ , где  $R_0$  — прицельный параметр, удовлетворяющий соотношению  $\int \Delta dt \sim \hbar$ .

Вероятность перехода соответствует повороту молекулярной оси в рассматриваемой области и составляет  $\Delta\theta \sim \Delta R/R_0 \sim R_0^2/\sigma \ll 1$  ( $\sigma$  — сечение) (4.3). Отсюда получаем оценку для сечения перехода между состояниями тонкой структуры <sup>119</sup>

$$\sigma \sim \frac{\Delta R}{R_0} R_0^2 \sim \frac{\hbar v d^{2/3}}{\varepsilon_T^{4/3}}. \quad (4.4)$$

Это компактное выражение для сечения рассматриваемого процесса имеет ограниченную область применимости, ибо практически при расстояниях порядка  $R_0$  важную роль играет обменное взаимодействие атомов щелочных металлов <sup>125</sup>. Учет этого фактора <sup>120, 125, 126</sup> усложняет общую

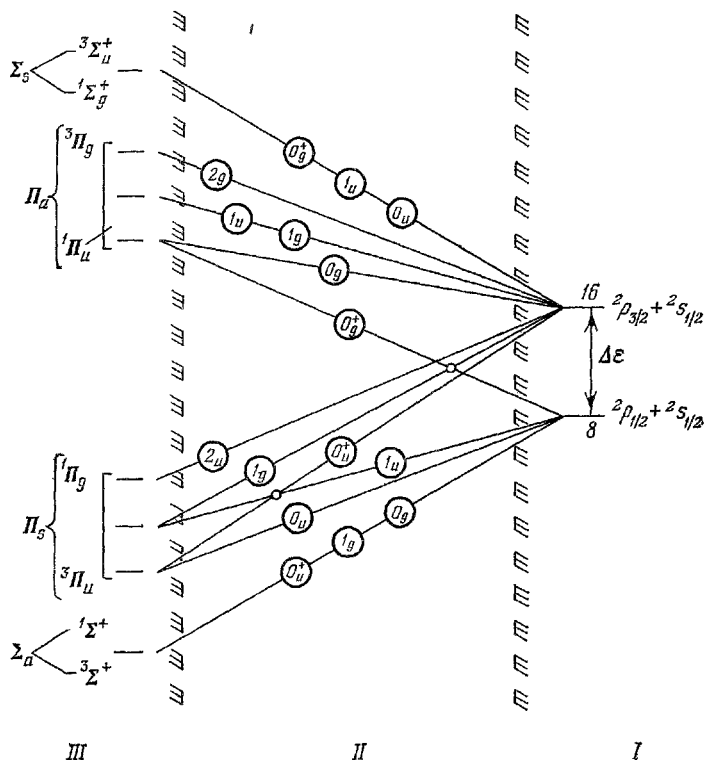


Рис. 15. Диаграмма состояний квазимолекулы, составленной из двух атомов щелочных металлов в основном и резонансно-возбужденном состояниях <sup>120</sup>.

картину рассматриваемого процесса, позволяя проводить лишь численные расчеты сечения. Эти результаты в настоящее время недостаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными <sup>127-134</sup>, внутри которых также имеются заметные расхождения.

Достаточно подробно теоретически <sup>138-150</sup> и экспериментально <sup>153-166</sup> исследован процесс перехода между состояниями тонкой структуры атома щелочного металла, сталкивающегося с атомом инертного газа. Далее мы сформулируем общие закономерности, относящиеся к процессу изменения тонкого состояния атома при соударениях.

Причиной переходов между компонентами тонкой структуры атомов при столкновениях является временный разрыв спин-орбитальной связи в результате поляризации орбитального момента электронов  $L$  по оси квазимолекулы, с которой конкурирует кориолисово взаимодействие,

препятствующее этой поляризации. Таким образом, для выяснения механизма внутримультиметных переходов и расчетов сечений следует принимать во внимание три вида взаимодействия — электростатическое взаимодействие между электронами сталкивающихся атомов  $V_e$  (так называемое взаимодействие электронного момента  $L$  с молекулярной осью  $n$ ), спин-орбитальное взаимодействие  $V_m$  (взаимодействие  $L$  с  $S$ ) и кориолисово взаимодействие спинового и орбитального взаимодействия электронов квазимолекулы с вращением молекулярной оси  $V_r$  (взаимодействие  $L$  и  $S$  с угловым моментом ядер).

Аналогичная задача о конкуренции трех типов взаимодействия возникает и при построении волновых функций стабильных вращающихся двухатомных молекул; ее решения в различных предельных случаях известны как случаи связи по Хунду<sup>170, 171</sup>. Схематическая характеристика различных типов связи по Хунду дана в табл. VI вместе с указанием хороших квантовых чисел при выполнении квазиклассических условий (т. е. полный угловой момент квазимолекулы считается совпадающим с классическим относительным угловым моментом атомов).

Таблица VI

Случаи связи по Хунду

Случай связи по Хунду	$V_e$ , связь $L$ с $n$	$V_m$ , связь $S$ с $L$	$V_r$ , влияние вращения	Электронные квантовые числа
<i>a</i>	Сильная	Промежуточная	Слабая	$\Lambda, S, S_n$
<i>b</i>	»	Слабая	Промежуточная	$\Lambda, S, S_N$
<i>c</i>	Промежуточная	Сильная	Слабая	$\Omega$
<i>d</i>	Слабая	Промежуточная	Сильная	$L, S, L_N, S_N$
<i>e</i>	»	Сильная	Промежуточная	$J, J_N$

Для стабильных двухатомных молекул переход одного типа связи в другой происходит либо в результате колебательного возбуждения (увеличение среднего расстояния между атомами, приводящее к уменьшению  $V_e$ ), либо при вращательном возбуждении (увеличение кориолисова взаимодействия), причем этот переход характеризуется определенным промежуточным типом связи.

Аналогичная классификация состояний может быть использована и в случае атомных столкновений. При этом приходится говорить о нестационарных типах связи по Хунду, т. е. о последовательности изменения типов связи вдоль траектории относительного движения. Если для описания электронного состояния квазимолекулы используется такой зависящий от времени базис, то неадиабатические переходы оказываются локализованными в сравнительно небольших областях изменения типа связи. В результате полная задача о рассеянии, как отмечалось в начале гл. 2, сильно упрощается и матрица рассеяния может быть построена с помощью матриц неадиабатических переходов.

Для качественного описания нестационарных типов связи по Хунду в системе сталкивающихся атомов введем характерное расстояние  $R_0$ , на котором электростатическое взаимодействие сравнивается с магнитным. Выбирая  $R_0$  в качестве масштаба, введем два безразмерных параметра  $\beta = \rho/R_0$  и  $\xi = z/R_0$ , первый из которых пропорционален прицельному

параметру  $\rho$ , а второй — линейной координате  $z$  в определении прямолинейной траектории. Вводя далее безразмерную скорость  $v = \omega/vR_0$ , где  $\omega$  — характерная частота тонких переходов, можно построить различные области в пространстве  $\beta, \xi, \omega$ , в которых будет сохраняться определенная иерархия взаимодействий, т. е. определенный тип связи по Хунду. Эти области будут разделены поверхностями, вблизи которых один тип связи переходит в другой. Для случая  $\Lambda \neq 0, S \neq 0$  и  $\Lambda \neq 0, S = 0$  эти разделяющие поверхности показаны на рис. 16. Если  $\Lambda \neq 0$ , но  $S = 0$ , то остается только одна поверхность III, разделяющая области

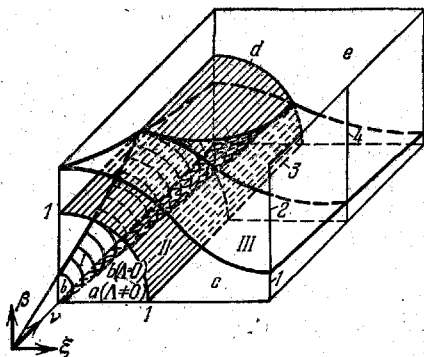


Рис. 16. Типы связей по Хунду в зависимости от отношения потенциалов разных типов взаимодействия.

случаев связи  $b$  и  $d$ . Сечения поверхностей плоскостью  $\xi$  дает различные области случаев связи по Хунду для стабильных двухатомных молекул. Однако для процессов столкновения больший интерес представляют другие сечения поверхностей.

Для медленных атомных столкновений, когда перекрывание электронных функций атомов невелико, взаимодействие  $L$  и  $S$  можно считать независимым от  $R$ . Это значит, что при фиксированном  $v$  параметр  $\nu$  не зависит от  $R$ , т. е. столкновение описывается движением изображающей точки в плоскости  $\nu = \text{const}$ . Вдоль любой траектории, которая не обязательно должна быть прямолинейной, происходит изменение типов связи

только вблизи границ областей. Соответственно этому задача о расчете матрицы рассеяния сводится к задачам о расчете матриц неадиабатических переходов  $N_{kl}$  на границе изменения типа связи  $k \rightarrow l$ . Отсюда видно, что важнейшим параметром, определяющим вероятность перехода, является скорость изменения типа связи. Если эта скорость велика, матрица  $N_{kl}$  определяется просто проекцией базиса  $|k\rangle$  на базис  $|l\rangle$ , так что можно воспользоваться известными результатами преобразования базиса (переход  $d \rightarrow b^{172}$ , переход  $a \rightarrow b^{173}$ ). Если же скорость изменения невелика, то необходимо решение задачи о неадиабатическом переходе в небольшой области, примыкающей к границе. Поясним это на простейшем примере — столкновении резонансно-возбужденного атома натрия с атомом гелия.

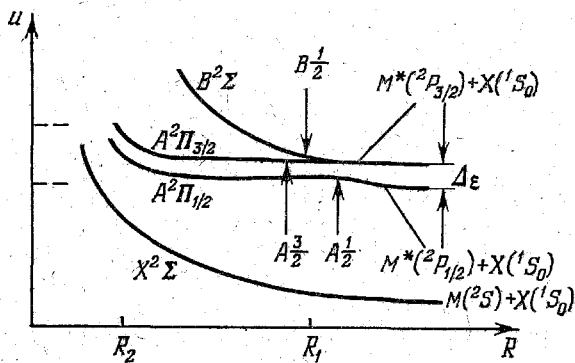


Рис. 17. Электронные термы квазимолекулы, составленной из атома гелия и атома натрия, в основном и резонансно-возбужденном состояниях.

Качественная картина термов системы  $\text{Na} - \text{He}$  с сильно преувеличенным спин-орбитальным взаимодействием показана на рис. 17. Радиус  $R_0$ , качественно определенный выше условием  $V_e(R_0) = \epsilon_T$  ( $\epsilon_T$  — тонкое расщепление терма  $^2P$ ) и, более точно, как расстояние, отвечающее мак-



симуму матричного элемента неадиабатического взаимодействия между термами одинаковой симметрии с  $\Omega = 1/2$ , равен, в зависимости от метода расчета термов, 12—14 а. е. Для траекторий с прицельным параметром  $\rho > R_0$  изменение типов связи по Хунду описывается схемой  $e \rightarrow c \rightarrow e$ , для  $\rho < R_0$  — общей схемой  $e \rightarrow c \rightarrow a$  или  $b \rightarrow c \rightarrow e$ . Однако эта общая схема для системы Na — He может быть существенно упрощена. Именно, поскольку параметр Мессе (2.1), определенный как  $e_T R_0 / \hbar v$ , оказывается меньше единицы для тепловых скоростей столкновения и в силу сравнительно малой величины тонкого расщепления ( $e_T = 17 \text{ см}^{-1}$ ), при  $\rho < R_0$  преобладает в основном тип связи  $b$ . Кроме того, протяженность области типа  $c$  оказывается малой по сравнению с  $R_0$ , что является прямым следствием выполнения условия  $R_0 \gamma \gg 1$ . В результате для приближенного расчета вероятностей при  $\rho < R_0$  можно ограничиться упрощенной схемой изменения типа связи  $e \rightarrow b \rightarrow e$ . Более того, эта же упрощенная схема может быть перенесена на все прицельные параметры при расчете полных сечений, если пренебречь относительной ошибкой порядка  $1/R\gamma$ .

Использование этого грубого приближения, фактически означающего полный и мгновенный разрыв спин-орбитальной связи при  $R < R_0$ , совместно с прямолинейными траекториями относительного движения дает сечения, уже удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. В частности, рассчитанное по этой схеме <sup>172</sup> сечение перехода между состояниями тонкой структуры атома натрия при тепловых энергиях практически совпадает с экспериментальными данными <sup>153, 159</sup>. Из рис. 16 видно, каким образом последовательность изменения типов связи меняется при вариации прицельного параметра и скорости столкновения.

Если по некоторым соображениям при вычислении полного сечения вкладом каких-либо областей прицельных параметров можно пренебречь, то остается меньше различных типов изменения связи, что, конечно, далее упрощает задачу.

Деполаризация момента атома может сопровождать ранее рассмотренные процессы в тех случаях, когда моменты сталкивающихся атомов отличны от нуля, и имеет самостоятельное значение, когда указанные процессы отсутствуют. Процесс деполаризации атомов влияет на поляризацию излучения, выходящего из возбужденного газа, и определяет различные оптические эффекты, связанные с распространением или возникновением поляризованного излучения в газе (эффект Ханле <sup>174, 175</sup>, двойной и параметрический резонанс <sup>176–181</sup>, оптическая накачка в газовых магнетометрах <sup>182–187</sup>, нелинейные эффекты при прохождении лазерного излучения в газе <sup>188</sup> и т. д.).

Не останавливаясь на деталях этого процесса (см., например, <sup>4, 189–196</sup>), отметим, что с физической точки зрения природа процесса деполаризации атомов при соударениях аналогична другим резонансным процессам, в которых мы имеем дело с совокупностью состояний, вырожденных при удалении сталкивающихся частиц. Интерференция этих состояний в процессе столкновения приводит к переходам <sup>197–199</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успехи теории квазирезонансных процессов связаны с разработкой асимптотических методов в теории столкновений. По ходу решения задач о вычислении сечений различных квазирезонансных процессов возникли два типа асимптотических подходов, которые используют существование двух «больших параметров» задачи — большого межатомного расстояния  $R_0$  по сравнению со средним радиусом электронной оболочки  $1/\gamma$  и

большой величины параметра Мессии  $\Delta E/\hbar v$ , характеризующего слабую неадиабатическую связь между большей частью электронных термов с характерным расстоянием между ними порядка  $1 \text{ \AA}$  и больше.

Большая величина параметра  $R_0 v$  используется при нахождении потенциалов обменного взаимодействия на далеких расстояниях. В этом случае для существенно квантовой системы, где исследуемый эффект определяется «хвостами» электронных волновых функций, удается использовать квазиклассические методы. Это позволяет получить результат с учетом всех реальных особенностей объекта, не прибегая к модельным предположениям. Сами потенциалы взаимодействия атомных частиц имеют отношение к более широкому кругу задач, выходящему за рамки теории атомных столкновений. Они использовались для расчета кинетических коэффициентов переноса <sup>200-202</sup>, для расчета параметров газовых кристаллов, существующих при низких температурах <sup>203, 204</sup>, и могут быть полезными при расчете параметров молекулярных кристаллов биологического типа <sup>205</sup>. Что касается общего подхода к данной проблеме, то он может быть использован в различных задачах, связанных с взаимодействиями и подбарьерными переходами в конденсированных веществах и на их поверхностях.

Большая величина параметра  $\Delta E/\hbar v$  позволяет существенно упростить общую динамическую задачу о столкновении атомов. Именно, в этом случае исследуются переходы в квантовой системе под действием медленно меняющегося (в шкале характерных времен движения электронов) со временем возмущения, величина которого может быть велика.

При таких условиях неадиабатические переходы между состояниями квазимолекулы происходят только в небольшие интервалы изменения времени, которые соответствуют резкой перестройке волновых функций квазимолекулы. Характерным параметром этого процесса, определяющим вероятность перехода, является произведение частоты электронного перехода на характерное время внешнего возмущения. За исключением этих областей, т. е. в основной промежуток времени, квантовая система развивается адиабатически, но и такое развитие системы из-за интерференции между состояниями также может приводить к переходам. Методы решения такого типа задач теории атомных столкновений с успехом были распространены на теорию химических реакций <sup>206</sup>. По характеру разработанных методов они могут найти применение в теории ядерных столкновений и ядерных реакций, а также в задачах взаимодействия квантовых систем с внешними полями, меняющимися во времени.

Наконец, следует отметить, что хотя возможности асимптотического метода по самому его смыслу ограничены определенной областью изменения межатомных расстояний и величин параметров Мессии, тем не менее он может быть использован для вычисления полных сечений столкновения, которые формально требуют большей информации о вероятностях перехода. Это удается сделать, используя дополнительные «малые параметры» системы. Именно, во многих случаях асимптотический метод позволяет получить вероятности, дающие основной вклад в полное сечение, как это было показано на примере резонансной перестройки.

Примером, демонстрирующим широкую область применимости асимптотического метода, является также его использование в теории внутримультиметного смешивания в случае большого спин-орбитального взаимодействия. В этих случаях сечение перехода мало (меньше газокинетического) в силу адиабатичности столкновения, хотя переходы между термами квазимолекулы происходят на больших расстояниях. Разумеется, при этом необходимо исследовать возможный вклад других каналов с переходами на малых расстояниях.

В качестве другого примера такого типа укажем на асимптотическую теорию расчета кинетических коэффициентов<sup>200-202, 207</sup>, где в качестве малого параметра используется резкость изменения потенциала взаимодействия атомных частиц. Использование указанных приемов позволяет представить результат в той же форме, что и для наиболее простой модели — модели твердых сфер, но без использования модельных предположений. Другой пример такого типа — теория переноса инфракрасного излучения в молекулярной среде<sup>208</sup>, связанного с колебательно-вращательными переходами линейных молекул. В этой задаче оптическая плотность слоя газа для центра линии перехода с данным вращательным числом резко зависит от вращательного числа, что, как и в ранее рассмотренных случаях, позволяет существенно упростить задачу.

Таким образом, асимптотические методы, разработанные в рамках теории атомных столкновений, носят общий характер и выходят за рамки данного обзора. Авторы надеются, что представленные в данном обзоре асимптотические методы теории атомных столкновений, как их общая идеология, так и отдельные элементы, окажутся полезными для других областей физики.

Институт химической физики  
АН СССР  
Институт атомной энергии  
им. И. В. Курчатова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968.
2. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов, М., «Химия», 1970.
3. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных реакций, Новосибирск, Изд-во Новосиб. ун-та, ч. 1, 1971; ч. 2, 1974.
4. Б. М. Смирнов, Асимптотические методы в теории атомных столкновений, М., Атомиздат, 1973.
5. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике, Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
6. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, Ю. С. Славянов, Сфероидальные и кулоновские сфероидальные волновые функции, М., «Наука», 1976.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., «Наука», 1974.
8. J. C. Slater, Phys. Rev. 32, 349 (1928).
9. F. London, E. E. Schitz, Zs. Phys. 60, 491 (1930).
10. F. London, Zs. phys. Chem. B11, 222 (1930).
11. E. Hülleraas, Zs. Phys. 71, 739 (1931).
12. J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev. 37, 682 (1931).
13. J. G. Kirkwood, J. Phys. 33, 39 (1932).
14. A. Muller, Proc. Roy. Soc. A154, 624 (1933).
15. H. B.ethe, Quantenmechanik der Ein-und Zwei-Elektronenproblem, Handb. Phys., 1933, Kap. 5 (имеется перевод: Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, М., ОНТИ, 1935).
16. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ 21, 1001 (1951).
17. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ 47, 518 (1964).
18. C. Hering, Rev. Mod. Phys. 34, 631 (1962).
19. Б. М. Смирнов, ТВТ 4, 429 (1966).
20. G. R.asa, Phys. Rev. 61, 186; 62, 438 (1942); 63, 367 (1943).
21. И. И. Собельман, Введение в теорию атомных спектров, М., Физматгиз, 1963.
22. Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов, ЖТФ 40, 91 (1970).
23. Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, ДАН СССР 151, 822 (1963).
24. C. Hering, M. Flicker, Phys. Rev. A134A, 362 (1964).
25. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ 48, 939 (1965).
26. S. Ja. Umanski, A. I. V.ogonin, Theor. Chim. Acta 12, 166 (1968).
27. Е. Е. Никитин, S. Ja. Umanski, ibid. 13, 91 (1969).
28. Б. М. Смирнов, Е. Л. Думан, Опт. и спектр. 29, 423 (1970).

29. Б. М. Смирнов, Е. Л. Думан, *ibid.* 32, 448 (1972).
30. H. F. Schaefer, F. E. Harris, *J. Chem. Phys.* 48, 4946 (1968).
31. А. И. Резников, С. Я. Уманский, *Теор. и эксперим. хим.* 7, 585 (1971).
32. A. I. Voronin, E. P. Gordeev, S. Ja. Uman'ski, *Chem. Phys. Lett.* 23, 524 (1973).
33. А. И. Резников, С. Я. Уманский, *Теор. и эксперим. хим.* 8, 56 (1972).
34. J. F. Barot, C. Nagel, R. McCarrroll, *Astron. and Astrophys.* 43, 223 (1975).
35. H. F. Schaeffer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules. A survey of Rigorous Quantum Mechanical Results*, Reading, Mass., Addison-Wesley, 1972.
36. Д. А. Киржниц, *Полевые методы теории многих частиц*, М., Атомиздат, 1963.
37. Б. М. Смирнов, *Физика слабоионизованного газа*, М., «Наука», 1972.
38. E. E. Fermi, *Nuovo Cimento* 11, 157 (1934).
39. Г. Мессе, Е. Бархот, *Электронные и ионные столкновения*, М., ИЛ, 1958.
40. М. Я. Овчинникова, *ЖЭТФ* 49, 275 (1965).
41. В. А. Алексеев, И. И. Собельман, *ibid.*, с. 1274.
42. Б. М. Смирнов, *Теор. и эксперим. хим.* 7, 154 (1971).
43. Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов, *ЖЭТФ* 47, 232 (1964).
44. Е. А. Андреев, Е. Е. Никитин, в кн. *Химия плазмы*, вып. 3, М., Атомиздат, 1976, с. 28.
45. В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, *ЖЭТФ* 47, 750 (1964).
46. N. Ruzic, C. Zener, *Phys. Rev.* 40, 502 (1932).
47. Ю. Н. Демков, *ЖЭТФ* 45, 195 (1963).
48. Е. Е. Никитин, *Оптика и спектр.* 13, 761 (1962).
49. Е. Е. Никитин, *Disc. Farad. Soc.* 33, 14 (1962).
50. Р. З. Витлина, А. В. Чаплик, М. В. Энтня, *ЖЭТФ* 67, 1667 (1974).
51. Ю. Н. Демков, М. Кунике, *Вестн. Ленингр. ун-та*, № 16, 39 (1969).
52. В. К. Быховский, Е. Е. Никитин, *ЖЭТФ* 48, 1499 (1965).
53. М. Я. Овчинникова, *ЖЭТФ* 64, 129 (1973).
54. А. З. Девдариани, В. Н. Островский, Ю. Н. Себякин, *ЖЭТФ* 71, 909 (1976).
55. В. А. Базылев, Н. К. Жеваго, М. И. Чибисов, *ibid.*, с. 1286.
56. J. E. Wauffield, E. E. Nikitin, A. I. Reznikov, *Chem. Phys. Lett.* 19, 471; 21, 212 (1973).
57. М. Я. Овчинникова, *ЖЭТФ* 59, 1795 (1970).
58. Л. А. Сена, *ЖЭТФ* 16, 734 (1946).
59. Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* 46, 1017 (1964).
60. Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов, *ТВТ* 12, 502 (1974).
61. Л. А. Сена, *Столкновения электронов и ионов с атомами газа*, Л.— М., Гостехиздат, 1948.
62. Ю. Н. Демков, *Уч. зап. Ленингр. ун-та*, вып. 146, 74 (1952).
63. Р. М. Кушниц, В. М. Палюх, Л. А. Сена, *Изв. АН СССР, сер. физ.* 23, 1007 (1959).
64. А. М. Бухтеев, Ю. Ф. Быдин, *ЖТФ* 29, 12 (1959).
65. Д. В. Чукаселли, У. Д. Николайшвили, А. И. Гулдамишвили, *ЖЭТФ* 30, 817 (1960); *Изв. АН СССР, сер. физ.* 24, 920 (1960).
66. J. Pregel, A. Y. Yahiku, in: *Proc. of 5th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions*, L., «Nauka», 1967, p. 400.
67. Б. М. Палюх, Л. С. Савчин, *ЖТФ* 38, 1081 (1968).
68. W. R. Gentry, Y. Lee, Mahan B. H., *J. Chem. Phys.* 49, 1758 (1968).
69. J. Pregel, R. H. Vernon, H. Deleu, *Phys. Rev.* A138, 937 (1965).
70. J. A. Dillon et al., *J. Chem. Phys.* 23, 974 (1954).
71. S. N. Grosh, N. F. Sheridan, *Ind. J. Phys.* 31, 337 (1957).
72. И. Г. Флакк, Е. С. Соловьев, *ЖТФ* 28, 599 (1958).
73. Н. В. Федоренко, И. П. Флакк, Л. П. Филипенко, *ЖЭТФ* 38, 719 (1960).
74. E. Gustafsson, E. Lindholm, *Arkiv fys.* 18, 219 (1960).
75. J. F. Williams, *Can. J. Phys.* 46, 2339 (1968).
76. J. A. Dillon, et al., *J. Chem. Phys.* 23, 776 (1955).
77. R. C. Amme, P. O. Hagsja, *Phys. Rev.* 165, 63 (1963).
78. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *ЖЭТФ* 69, 1582 (1975).
79. H. C. Brinkman, H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 33, 973 (1930).
80. Д. Бейтс, *Теория атомных и молекулярных процессов*, в кн. *Атомные и молекулярные процессы*, М., «Мир», 1964.
81. Н. Мотт, Г. Мессе, *Теория атомных столкновений*, М., «Мир», 1969.
82. В. И. Былкин, Л. А. Палина, Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* 59, 992 (1970).

83. R. F. Potter, J. Chem. Phys. **22**, 974 (1954).
84. H. W. Berry, Phys. Rev. **74**, 848 (1948).
85. N. G. Utterback, G. H. Miller, Rev. Sci. Instrum. **32**, 1101 (1961).
86. R. F. Stebbings, B. N. Turner, A. C. H. Smith, J. Chem. Phys. **38**, 2277 (1963).
87. J. J. Leventhal, T. F. Moran, R. Friedman, *ibid.* **46**, 4666 (1967).
88. W. E. Meyerhoff, Comm. Atom. and Mol. Phys. **5**, 33 (1975).
89. J. P. Wittle, R. H. Dicke, Phys. Rev. **103**, 620 (1956).
90. A. F. Hildengrandt, F. B. Booth, C. A. Barth, J. Chem. Phys. **31**, 173 (1959).
91. R. M. Mazo, *ibid.* **34**, 169 (1961).
92. R. L. Bender, Phys. Rev. **132**, 2154 (1963).
93. H. Hellwig, *ibid.* **166**, 4 (1968).
94. C. Audoin, Phys. Lett. **A28**, 372 (1968).
95. N. P. Asselt, J. G. Maas, Chem. Phys. **16**, 81 (1976).
96. L. W. Anderson, A. T. Ramsey, Phys. Rev. **132**, 712<sub>A</sub> (1963).
97. N. W. Ressler, R. H. Sands, T. E. Stark, *ibid.* **184**, 102 (1969).
98. F. J. Grossetete, M. J. Brosset, C.R. Ac. Sci. **254**, 13829 (1967).
99. M. Desainfuscien, C. Audoin, Phys. Rev. **A13**, 2070 (1976).
100. J. Carver, in: Proc. of Ann-Arbor Conference on Optical Pumping, 1959, p. 29.
101. P. Davidovits, N. Knable, Bull. Am. Phys. Soc. **8**, 352<sub>E</sub> (1963).
102. S. M. Jahrett, Phys. Rev. **A133**, 111 (1964).
103. H. W. Moos, R. H. Sands, *ibid.* **A135**, 591.
104. M. Elbel, H. Wieder, Phys. Lett. **18**, 276 (1965).
105. Г. В. Дубровский, ЖЭТФ **58**, 1075 (1970).
106. H. M. Gibbs, R. J. Hull, Phys. Rev. **153**, 132 (1967).
107. J. Vanier, *ibid.* **168**, 129 (1968).
108. M. A. Bouchiat, F. J. Grossetete, Phys. Lett. **27**, 353<sub>A</sub> (1966).
109. K. Ernst, F. Strumia, Phys. Rev. **170**, 48 (1968).
110. M. Mori, T. Watanabe, K. Katsura, J. Phys. Soc. Japan **19**, 380, 1504 (1964).
111. T. Watanabe, Phys. Rev. **A139**, 1375 (1965).
112. А. И. Вайнштейн, В. М. Галицкий, Препринт НГУ, Новосибирск, 1965.
113. А. И. Вайнштейн, В. М. Галицкий, в кн. Вопросы теории атомных столкновений, под ред. Ю. А. Вдовина, М., Атомиздат, 1970, с. 39.
114. A. J. Omont, J. Phys. **26**, 26 (1965).
115. Ю. А. Вдовин, В. М. Галицкий, В. В. Якимец, цит. в <sup>113</sup> сборник, с. 3.
116. Ю. А. Вдовин, В. М. Галицкий, ЖЭТФ **52**, 1345 (1967).
117. М. И. Чибисов, ДАН СССР **186**, 1063 (1969).
118. Ю. А. Вдовин и др., цит. в <sup>113</sup> сборник, с. 50.
119. Ю. А. Вдовин, И. А. Добродеев, ЖЭТФ **55**, 1047 (1969).
120. E. I. Dashkevskaya, A. I. Voronin, E. E. Nikitin, Can. J. Phys. **47**, 1237 (1969).
121. Э. М. Андерсон, В. А. Зилитис, Опт. и спектр. **16**, 177 (1964).
122. А. И. Окуневич, В. И. Перель, ЖЭТФ **58**, 667 (1970).
123. C. G. Carrington, D. N. Stacey, J. Cooper, J. Phys. **B6**, 417<sub>A</sub> (1973).
124. E. E. Nikitin, Adv. Chem. Phys. **28**, 317 (1975).
125. М. Я. Овчинникова, Теор. и экспер. хим. **1**, 22 (1965).
126. A. A. Zembekov, E. E. Nikitin, Chem. Phys. Lett. **9**, 213 (1971).
127. R. Seiwert, Ann. d. Phys. **18**, 54 (1956).
128. J. Pitre, L. Krause, Can. J. Phys. **46**, 125 (1968).
129. K. Hoffman, R. Seiwert, Ann. d. Phys. **7**, 71 (1961).]
130. M. Thangaraj, Thesis, Univ. Toronto, 1948.
131. E. S. Hrusyshyn, L. Krause, Can. J. Phys. **47**, 223 (1969).
132. A. G. Rae, L. Krause, *ibid.* **43**, 1574 (1965).
133. H. Bunke, R. Seiwert, Optik und Spektroskopie aller Wellenlangen, Berlin, Akademie-Verlag, 1962.
134. M. Gzaikowski, L. Krause, Can. J. Phys. **43**, 1259 (1965).
135. Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, УФН **104**, 379 (1971).
136. V. M. Lavrov, in: Physics of Ionized Gases, Ed. V. Vujnovic, Zagreb, 1974, p. 199.
137. Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, B. Andersen, A. E. de Vries, Chem. Phys. **14**, 121 (1976).
138. Е. Е. Никитин, Опт. и спектр. **19**, 191 (1965).
139. Е. Е. Никитин, J. Chem. Phys. **43**, 744 (1965).
140. М. Я. Овчинникова, Е. Е. Никитин, цит. в <sup>66</sup> сборник, p. 226.

141. Е. Р. Gordejev, Е. Е. Nikitin, М. Я. Ovchinnikova, *Can. J. Phys.* **47**, 1819 (1969).
142. J. Callaway, Е. Bauer, *Phys. Rev.* **A140**, 1072 (1965).
143. J. Callaway, А. F. Dugan, *ibid.* **163**, 26 (1967).
144. Е. Е. Никитин, *Опт. и спектр.* **22**, 379 (1967).
145. Е. И. Дашевская, Е. Е. Никитин, *ibid.*, с. 866.
146. L. Kumar, J. Callaway, *Phys. Lett.* **A28**, 385 (1968).
147. F. Masnou-Seeuws, *J. Phys.* **B3**, 1437 (1970).
148. R. H. G. Reid, in: *Proc. of 6th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions*, Boston, Mass., 1969, p. 655.
149. R. H. G. Reid, A. Dalgarno, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1029 (1969).
150. R. H. G. Reid, A. Dalgarno, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 85 (1970).
151. Е. Е. Никитин, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **27**, 996 (1963).
152. Ю. Н. Демков, *ЖЭТФ* **45**, 195 (1963).
153. J. A. Jordan, P. A. Franken, *Phys. Rev.* **142**, 20 (1966).
154. W. Lochte-Holtgreven, *Zs. Phys.* **47**, 363 (1928).
155. R. Seiwert, *Ann. d. Phys.* **18**, 54 (1966).
156. G. D. Chapman, et al., in: *Proc. of 4th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions*, Quebec, Canada, 1965, p. 55.
157. G. D. Chapman, L. Krause, *Can. J. Phys.* **43**, 563 (1965).
158. T. H. Beahn, H. J. Mandelberg, W. J. Condeil, *Bull. Am. Phys. Soc.* **10**, 459 (1965); *Phys. Rev.* **141**, 83 (1966).
159. J. Pitre, L. Krause, *ibid.* **145**, 2671 (1967).
160. M. Stupavsky, L. Krause, *ibid.* **146**, 2127 (1968).
161. D. A. McGillis, L. Krause, *ibid.*, p. 25.
162. J. A. Bellisio, P. Davidovits, P. J. Kindlmann, *J. Chem. Phys.* **48**, 2376 (1968).
163. D. A. McGillis, L. Krause, *Can. J. Phys.* **46**, 1051 (1968).
164. B. Pitre, A. G. A. Rae, L. Krause, *ibid.* **44**, 731 (1966).
165. Е. С. Хрущун, L. Krause, *цит. в* <sup>148</sup> *сборник*, p. 714.
166. M. Gzajkowski, D. A. McGillis, L. Krause, *Can. J. Phys.* **44**, 91 (1966).
167. L. Krause, *Adv. Chem. Phys.* **28**, 267 (1975).
168. J. N. Bardsley, et al., *Phys. Rev.* **A11**, 1911 (1975).
169. S. Sinha, J. N. Bardsley, *ibid.* **A14**, 104 (1976).
170. F. Hund, *Zs. Phys.* **36**, 637 (1926).
171. R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **2**, 60 (1930).
172. E. S. Chang, U. Fano, *Phys. Rev.* **A6**, 173 (1972).
173. Y. Chin, *J. Chem. Phys.* **58**, 722 (1973).
174. W. Hanle, *Zs. Phys.* **30**, 93 (1924).
175. Л. Н. Новиков, Г. В. Скроцкий, Г. Н. Соломахо, *УФН* **113**, 797 (1974).
176. W. W. Smith, A. Gallagher, *Phys. Rev.* **145**, 26 (1966).
177. A. Lirio, R. L. De Zafra, R. J. Goshem, *ibid.* **A134**, 1198 (1964).
178. М. И. Дьяконов, *ЖЭТФ* **47**, 2213 (1964).
179. J. Brossel, F. Bitter, *Phys. Rev.* **86**, 308 (1952).
180. J. N. Dodd, G. W. Series, *Proc. Roy. Soc.* **A263**, 353 (1961).
181. Е. Б. Александров, О. В. Константинов, В. И. Перель, *Опт. и спектр.* **16**, 193 (1964).
182. J. Fricke, J. Naas, E. Luscher, F. A. Franz, *Phys. Rev.* **163**, 45 (1967).
183. Р. А. Житников, П. П. Кулешов, А. И. Окуневич, Б. Н. Севастьянов, *ЖЭТФ* **58**, 831 (1970).
184. J. Fricke, J. Naas, *Zs. Naturforsch* **21a**, 1319 (1966).
185. M. Elbel, F. Naumann, *Zs. Phys.* **204**, 501 (1967).
186. F. A. Franz, *Phys. Rev.* **163**, 45 (1967).
187. М. П. Чайка, *Интерференция вырожденных атомных состояний*, Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
188. В. С. Летохов, В. П. Чеботаев, *Принципы нелинейной спектроскопии*, М., «Наука», 1975.
189. Е. Л. Думан, В. М. Смирнов, М. И. Чибисов, *ЖЭТФ* **53**, 314 (1967).
190. В. М. Ребане, *Опт. и спектр.* **24**, 296 (1968).
191. В. М. Ребане, *ibid.*, с. 309.
192. Е. Л. Думан, *ibid.* **35**, 193 (1973).
193. Е. Р. Гордеев, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, *Can. J. Phys.* **47**, 1819 (1969).
194. Е. П. Гордеев, Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, *Опт. и спектр.* **30**, 189 (1971).
195. J. P. Faroux, J. Brossel, *C.R. Ac. Sci.* **B263**, 612 (1966).

196. А. Г. Петрашень, В. Н. Ребане, Т. К. Ребане, *Опт. и спектр.* 35, 408 (1973).
197. В. А. Анкудинов, С. В. Бобашев, В. И. Перель, *ЖЭТФ* 60, 906 (1971).
198. С. В. Бобашев, В. А. Харченко, *ЖЭТФ* 71, 1327 (1976).
199. Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, А. И. Шушин, *ЖЭТФ* 70, 1243 (1976).
200. Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, *ЖЭТФ* 56, 340 (1969).
201. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, *ТВТ* 9, 513 (1974.)
202. А. В. Елецкий, Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, *Явления переноса в слабоионизованной плазме*, М., Атомиздат, 1975.
203. Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов, *Опт. и спектр.* 29, 425 (1970).
204. Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников, *УФН* 120, 691 (1976).
205. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, М., «Наука», 1971.
206. Е. Е. Никитин, *Усп. хим.* 43, 1905 (1974).
207. Л. А. Палкина, Б. М. Смирнов, *ТВТ* 12, 37 (1974).
208. Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников, *ibid.* 14, 26 (1976).