

01; 02

© 1990 г.

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ОБМЕННАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

A. A. Румянцев, Е. В. Орленко

Рассмотрен общий метод нестационарной теории возмущений с учетом принципа неразличимости взаимодействующих электронов. Этот метод актуален для приложений в современной атомной физике. Полученные в работе амплитуды квантовых процессов с учетом обмена прилагаются для расчета сечений спиновых переориентаций электронов, происходящих при столкновении атомов. Показано, что обменные вклады существенны при столкновении, например, атомов щелочной группы с атомами благородных газов и именно они определяют соответствующее сечение спинового переброса.

Введение

В перелятивистской квантовой механике разработана и широко используется нестационарная теория возмущений (НТВ), не учитывающая принципа неразличимости одинаковых частиц [1]. Такая теория составляет основу для описания самых разнообразных квантовых процессов в атомных и молекулярных системах, происходящих в нестационарных полях. Общая направленность современной квантовой физики, однако, такова, что все более значимыми и актуальными становятся явления, определяемые многочастичным характером квантовых взаимодействий, связанные с взаимными корреляциями в состоянии систем из многих одинаковых частиц [2]. Такого рода корреляции существенны в теории атомных и молекулярных столкновений и, как это показано в настоящей работе, они определяются прежде всего обменными эффектами, возникающими в многоэлектронных системах.

В так называемой обменной теории возмущений требование симметризации волновой функции системы электронов, вытекающее из принципа неразличности или принципа Паули, выполняется в каждом порядке этой теории по степени перекрытия волновых функций взаимодействующих атомов [3, 4]. Указанная теория разработана применительно к стационарным состояниям системы. Нестационарная теория возмущений с учетом эффектов перекрытий (НТВО) построена в настоящей работе. Здесь же эта теория прилагается к физическим ситуациям, возникающим в явлениях спинового переброса и дезориентации электронного углового момента, которые имеют место при атомных столкновениях. Если в графической технике расчета в качестве исходных параметров теории используются амплитуды рассеяния, которые имеют, как правило, феноменологическое происхождение, то в рассматриваемой теории последние рассчитываются непосредственно. Обменная теория возмущений «схватывает» основные стороны процесса спиновой релаксации, поэтому расчетная схема позволяет ограничиться первыми членами ряда НТВ, так что расчет существенно упрощается. Кроме того, результаты расчета сечения как процесса спиновой деполяризации, так и процесса дезориентации углового момента щелочных атомов при их столкновениях с буферными атомами благородных атомов оказываются в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными. Спиновый переброс рассматривается применительно к столкновениям атомов, находящихся в основном состоянии, тогда как переориентация момента импульса при столкновениях имеет место в возбужденных состояниях

щелочных атомов. Сечения указанных процессов различаются примерно на шесть порядков. В настоящей работе показано, что последовательный учет обменных перекрытий при взаимодействии атомов может объяснить столь значительное изменение.

1. Расчет амплитуды перехода между квантовыми состояниями по методу НТВ

При рассмотрении сил, действующих между атомами обычно предполагаются, что часть электронов из их общего числа принадлежит первому атому (центру), часть — второму и т. д. Соответственно и волновая функция системы в нулевом приближении, т. е. в пренебрежении взаимодействием между атомами, записывается как простое произведение волновых функций изолированных атомов. Такое произведение здесь обозначается символом Φ^0 или в дираковских обозначениях скобкой $|\Phi^0\rangle$. Симметризованный относительно перестановок вектор состояния равен $\Psi^0 \hat{A}\Phi^0$, где \hat{A} — оператор антисимметризации. В дираковских обозначениях запишем этот вектор, используя угловую скобку $|\Psi^0\rangle$. Введем далее оператор проектирования Λ_1 согласно соотношению $\Lambda_1 |\Psi^0\rangle = |\Phi^0\rangle$. Индекс 1 указывает на определенное (исходное) распределение нумерованных электронов по атомам. Этому распределению отвечает возмущение V_1 .

Симметризованный вектор состояния первого приближения удовлетворяет уравнению

$$i\hbar |\dot{\Psi}^1\rangle = H_0 |\Psi^1\rangle + \hat{V} |\Psi_c^0\rangle, \quad (1)$$

здесь индекс c отмечает начальное состояние; $H_0 = \sum_{i=1}^p H_{0i} \Lambda_i$ — симметризованный относительно перестановок электронов, невозмущенный гамильтониан; индекс i отмечает одно из возможных распределений электронов по атомным центрам; H_{0i} — невозмущенный гамильтониан системы, отвечающий i -распределению; аналогично оператор $\hat{V} = \sum_{(i)}^p V_i \Lambda_i$, p — число перестановок. Введен также оператор

$$\hat{P} = 1 - \frac{|\Psi_c^0\rangle \langle \Phi_c^0|}{\langle \Psi_c^0 | \Phi_c^0 \rangle}, \quad (2)$$

при действии которого на начальный вектор состояния получается нуль $\hat{P} |\Psi_c^0\rangle = 0$. Запишем решение уравнения (1) в виде ряда

$$|\Psi^1\rangle = \sum_a c_a(t) \exp(-iE_a t/\hbar) |\Psi_a^0\rangle. \quad (3)$$

Посредством применения оператора \hat{P} к обеим сторонам уравнения (1) можно выделить в них слагаемые в разложениях вида (2), содержащие индексы $a \neq c$. Дальнейшая процедура решения (1) аналогична той, которая проведена в [3]. В результате для коэффициентов разложения получаем (опуская индекс нуль) следующее соотношение:

$$c_e(t) = (i\hbar p f_e)^{-1} \int_0^t \exp(i\omega_{ee} t') (\Phi_e | \hat{P} \hat{V} | \Psi_c^0 \rangle) dt', \quad (4)$$

где $\omega_{ee} = (E_e - E_c)/\hbar$ — частота перехода, f_p — нормировочный фактор в разложении симметризованного вектора состояния по состояниям $|\Phi_i\rangle$. Для вероятности перехода $c \rightarrow e$, рассчитанного на единицу времени, получим формулу

$$W_{ee} = 2\pi\hbar^{-1} (pf_e)^{-2} |\langle \Phi_e | \hat{P} \hat{V} | \Psi_c^0 \rangle|^2 \delta(E_e - E_c), \quad (5)$$

которая в пренебрежении обменом ($P \rightarrow 1$, $\Psi \rightarrow \Phi$) переходит в обычную формулу стандартной теории возмущений. В общем же случае в матричные элементы входят интегралы перекрытия, которые учитывают обменное взаимодействие между сталкивающимися атомами.

2. Спиновая релаксация

Процессы спиновой дезориентации атомов, или спинового разрушения, актуальны для приборов и устройств, в которых используются электронные возбуждения энергетических подуровней сверхтонкой структуры. Атомы щелочной группы, такие как рубидий, цезий, образуют при этом активную среду, генерирующую мазерное излучение в резонаторе или излучение заданной частоты в квантовых стандартах [5]. Так называемую буферную среду образуют благородные газы или молекулярный азот, спиновые моменты электронных оболочек которых равны нулю, так что спиновые излучательные переходы в них отсутствуют. Роль буферной среды сводится к тому, чтобы столкновения между атомами-буферами и активными атомами уменьшали за счет эффекта Дике ширину спектральной линии последних. Учет вклада обменных перекрытий электронных волновых функций Φ_A и Φ_B сталкивающихся атомов A и B позволяет получить правильное значение спинового разрушения.

В качестве оператора возмущения выбираем оператор магнитного дополнительного взаимодействия двух электронов, принадлежащих валентным оболочкам сталкивающихся атомов. Этот оператор в случае столкновения щелочных атомов имеет вид

$$\hat{V} = \mu_0^2 r_{12}^{-3} \{ \sigma_1 \cdot \sigma_2 - 3(\sigma_1 \cdot \mathbf{e})(\sigma_2 \cdot \mathbf{e}) \}, \quad (6)$$

где σ_i — операторы Паули, μ_0 — магнетон Бора, r_{12} — расстояние между электронами, $\mathbf{e} = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$ — орт радиус-вектора.

Применяя соотношение (4), получим следующее выражение для амплитуды спинового переброса:

$$c_e(t) = (i\hbar p f_e)^{-1} \int_0^t dt' \exp(i\omega_{ee} t') \left\{ (\Phi_e | \hat{V} | \Psi_e) - \frac{(\Phi_e | \Psi_e) (\Phi_e | \hat{V} | \Psi_e)}{(\Phi_e | \Psi_e)} \right\}. \quad (7)$$

Здесь $\hat{V} = V_e(\Lambda + \Lambda')$; Λ, Λ' — операторы проектирования на одноэлектронные состояния, причем действие последнего из них приводит к состоянию $|\Phi_e\rangle$ с переставленными электронами. Интегралы перекрытия $(\Phi_e | \Phi_e') = J^2(R)$ являются функциями расстояния между атомами, которое в свою очередь зависит от времени $R = vt$, где v — средняя относительная скорость сближения атомов. Скобка $(\Phi_e | \Psi_e)$ может быть представлена в симметризованном виде, она равна $(pf_e)^{-1} \langle \Psi_e | \Psi_e \rangle$, и если спиновые векторы в начальном и конечном состояниях различаются, то последняя скобка обращается в нуль, соответственно равно нулю и второе слагаемое в (7).

Частота перехода ω_{ee} определяется сверхтонким расщеплением энергетических уровней степеней. В типичных ситуациях длительность столкновения такова, что выполняется первенство $\omega_{ee} \tau \ll 1$. С учетом сказанного выражение для искомой амплитуды спинового перехода существенно упрощается

$$c_e(t) = (i\hbar p f_e)^{-1} \int_0^t dt' (\Phi_e | \hat{V} | \Psi_e). \quad (8)$$

Если радиусы атомов различны, как это имеет место, например, в случае столкновений активных атомов (щелочной группы) с буферными атомами благородных газов, то зона перекрытия электронных оболочек представляет собой в модели атомных сфер «менисковую» область типа изображенной на прилагаемом рисунке; здесь $R = OO'$ — минимальное расстояние между атомами при их столкновении, $\cos v_0 = 1 - b$, величина $b(r_0 + r'_0)$ — толщина «мениска». Именно эта зона определяет то взаимодействие спинов активного атома и валентной оболочки буферного атома, которое приводит к перебросу спинового момента первого.

Действительно, пусть спиновые моменты электронов изображаются схемой 1 (\uparrow); 2 (\uparrow); 3 (\downarrow), причем 2 (\downarrow) и 3 (\downarrow) — группа электронов, принадлежащих S -оболочке благородного атома. Соответствующий вектор состояния, включающий спиновые переменные, обозначим $|\Phi\rangle$. Если переставить пару электронов, то получим, например, схему 2 (\uparrow); 1 (\uparrow); 3 (\downarrow), которой соот-

ветствует вектор состояния $|\Phi'\rangle$. Матрица взаимодействия $-3(\hat{p}_{1z}n_{1z}) \times \times (\hat{p}_{2x}n_{2x})/r_1^3$ как раз реализует требуемый переход с переворачиванием спина щелочного атома. При интегрировании по переменным электронов этот оператор переходит в интеграл

$$J' = \mu_0^2 \oint_{(S')} n_{2x} dS_2 \oint_{(S')} n_{1z} dS_1 / r_{12},$$

интегрирование производится по поверхности S' , ограничивающей область перекрытия C' , имеющей толщину в атомных единицах. В приложении указанного интеграл вычислен и при параметре перекрытия $b \ll 1$ равен приблизительно $2\pi b R \mu_0^2 (r_0^2 - (r'_0)^2)$. Соответствующий матричный элемент перехода по прямому взаимодействию (т. е. без учета перестановок), как нетрудно видеть, оказывается равным нулю.

Если ось квантования z и плоскость xy наклонены под некоторым углом α к оси ориентации, которая соединяет ядра сталкивающихся атомов, то матричный элемент перехода умножается на $(1/2) \sin 2\alpha$.

Сечение содержит этот множитель в квадрате, так что усреднение по углу ориентации приводит к численному множителю, равному $2/15$.

Вероятность спинового переброса активного атома равна квадрату модуля амплитуды рассеяния (8). Квантовые частоты перехода ω , входящие при этом в интегралы для амплитуды c , определяются энергией сверхтонкого расщепления. Однако длительности столкновения атомов порядка $\tau = R/v$ таковы, что выполняется неравенство $\omega\tau < 1$. Зависимость от расстояния сближения $R(t)$ в подынтегральных выражениях относительно слабая, поэтому интегрирование по времени можно заменить на умножение на τ , положив $R(t) = R$ (R — минимальное расстояние при сближении атомов). Сечение спинового разрушения можно записать в виде $\sigma_s = \sigma_a |c|^2$, где

$\sigma_a \approx \pi R^2$ — атомное сечение упругого рассеяния. Итак, искомое сечение спиновой деструкции определяется следующими выражениями, относящимися соответственно к случаям столкновений одинаковых (щелочных) атомов и различных атомов, один из которых принадлежит благородному газу:

$$\sigma_s = \sigma_a \left(\frac{\tau}{p f_p} \right)^2 \begin{cases} |I + J|^2, \\ |J'|^2. \end{cases} \quad (9)$$

Численные оценки отнесем к случаям соударений атомов цезия друг с другом и атомов цезия и аргона. В обоих случаях фактор $f_p = 1$ вследствие ортогональности спиновых функций, фактор $p = 2$.

Используя выражение для матричных элементов, полученных в приложении, приходим к следующей формуле для сечения спинового переброса при столкновении двух щелочных атомов:

$$\sigma_s = \sigma_a (4 \cdot \pi^2 \cdot r_0^3 \cdot \mu_0^2 \cdot |\Psi|^4 \cdot \tau \cdot \hbar^{-1})^2. \quad (10)$$

Аналогичным образом для сечения спинового переброса при столкновении щелочного атома с атомом благородного газа получаем

$$\sigma'_s = \sigma_s b^3 \cdot \left(\frac{5 \Delta r_0}{3R} \right)^2, \quad (11)$$

где $\Delta r_0 = r_0 - r'_0 \approx 0.5 r_0$ — разность радиусов атомов.

Полагая для оценок $r_0 = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $\tau = 2 \cdot 10^{-12}$ с, $R = 2r_0$, $b = 0.2$ [6], получим соответственно $\sigma_s = 0.5 \cdot 10^{-17}$ см², $\sigma'_s = 10^{-20}$ см². Значения полученных сечений

спинового разрушения согласуются с теоретической оценкой сечения σ_s , полученной на основе использования графической техники в работе [7]. Полученные нами результаты численно согласуются и с оценками сечений спиновых процессов, в которых учитываются взаимодействия типа спин-орбита для сталкивающихся атомов [8]. Рассмотренный нами метод нестационарной теории возмущений, последовательно учитывающий требование антисимметризации волновых векторов состояния, позволяет непосредственно рассчитывать сечения спиновых процессов, в которых учет указанного требования особенно необходим.

Экспериментальные значения сечений спиновой дезориентации атомов цезия приведены в работе [9] и равны соответственно $0.8 \cdot 10^{-17}$ см², $0.7 \cdot 10^{-20}$ см². Эти значения находятся в пределах разумного согласия с теоретически вычисленными. Приведены также некоторые другие из имеющихся в литературе сведения относительно сечения спинового переброса. В системе рубидий—аргон $\sigma_s = 0.6 \cdot 10^{-21}$ см² [10], в случае спиновой деполяризации атомарного водорода при столкновениях с атомами натрия сечение равно $0.33 \cdot 10^{-17}$ см² [11]. Диапазон изменений сечений для случая столкновений щелочных атомов с атомами благородных газов $10^{-20} - 10^{-22}$ см², для тяжелых атомов примерно на порядок меньше в случае легких атомов. Увеличение сечения при переходе к тяжелым атомам связано как с увеличением диаметра сталкивающихся частиц, так и с ростом толщины в зоны перекрытия электронных волновых функций.

На экспериментах изучена также столкновительная релаксация проекции полного момента импульса J_z , которая есть сумма проекций спинового и орбитального моментов валентного электрона щелочного атома. Последний при этом находится в возбужденном P_1 , состоянии. Сечение деполяризации полного момента оказалось аномально большим — порядка $10^{-14} - 10^{-15}$ см² [10], т. е. примерно на 6 порядков выше сечений спинового переброса. Прямое электрическое взаимодействие не может объяснить этот эффект. В то же время оценки соответствующих обменных вкладов в рамках рассматриваемого здесь метода приводят к правильным по порядку величины значениям сечений. Действительно, в выражение (6) для операторов взаимодействия вместо операторов магнитных моментов войдут теперь операторы электрических дипольных моментов электронов с номерами 1; 2.

В обменный матричный элемент входят в качестве начального вектора состояния первого электрона, центрированного на щелочном атоме, имеющем проекцию орбитального момента $l_z = -1$, а также вектора состояния второго электрона, центрированного на атоме благородного газа. При этом проекции спинов обоих электронов совпадают и равны, например, $+(1/2)$. В конечном состоянии все проекции $l_z = 0$ направления спинов сохраняются, однако вследствие обмена электрон 2 оказывается центрирован на щелочном атоме, так что электроны 1 и 2 меняются местами. Вклад в интеграл перекрытия определяется узкой менисковой зоной рассмотренного выше типа, находящейся примерно посередине между атомами, объем которой пропорционален в атомных единицах θ^2 . По порядку величины матричный элемент перехода (в тех же единицах) равен $(d \cdot b^2)/R^3$, где $d \sim R/2$, порядок значения дипольного момента. Отношение амплитуд электрического и магнитного взаимодействий сказывается порядка $(R/2\lambda_e)^2 b^{5/2}$, где $\lambda_e = 3 \cdot 10^{-11}$ см — комптоновская длина волны электрона. Типичные расстояния взаимодействия $R \sim 2 \cdot 10^{-8}$ см, относительная толщина зоны перекрытия $b = 0.2$. Отсюда для отношения амплитуд получим величину $\sim 2 \cdot 10^{-3}$, а квадрат этого отношения определяет фактор аномального изменения сечения орбитальной деполяризации. Порядок сечения совпадает с экспериментально измеренным. Укажем, например, на работы [10, 12], содержащие обзор экспериментальных данных. В этой работе мы ограничимся лишь качественной интерпретацией аномальной эффективности релаксационных процессов, происходящих при столкновениях возбужденных щелочных атомов. Уже приведенный качественный анализ отмечает определяющую роль обменных явлений, сопровождающих тесное сближение атомов.

Вычисление интегралов в модели атомных сфер

Оператор взаимодействия \hat{V} можно записать в виде

$$\hat{V} = -(\hat{\mu}_1 \cdot \nabla_1)(\hat{\mu}_2 \cdot \nabla_2) r_{12}^{-1},$$

где ∇_i — оператор градиента, примененный соответственно к функциям радиус-вектора 1-го и 2-го электронов.

В рассматриваемой модели щелочных атомов волновая функция $\Psi := (\frac{3}{4}\pi r_0^3)^{1/2}$ внутри сферы радиуса r_0 и равна нулю вне этой сферы.

При выполнении матричных элементов, определяемых формулой (8), встречаются два типа интегралов: интеграл $I = \iint_{(C_0)} \hat{V} \Psi^4 d1d2$, который берется по

объему двух атомных сфер отдельно, и интеграл $J = \iint_{(C_1)} \hat{V} \Psi^4 d1d2$, в котором

интегрирование производится по переменным 1-го и 2-го электронов внутри области C_1 перекрытия атомных сфер. Используя известные интегральные соотношения, преобразуем указанные интегралы к поверхностям следующего вида:

$$I, J = \oint \oint (\hat{\mu}_1 \cdot \mathbf{n}_1)(\hat{\mu}_2 \cdot \mathbf{n}_2) \Psi^4 r_{12}^{-1} dS_1 dS_2, \quad (P1)$$

причем интегралы берутся по поверхности, ограничивающей соответствующие объемы, в случае I — по поверхностям атомных сфер с нормалями n_1, n_2 , в случае J — по поверхности области пересечения сфер, имеющего вид сегмента, толщиной $2br_0$. Для проведения оценок этот сегмент мы заменим эквивалентной сферой того же объема с центром, совпадающим с центром сегмента. Отсюда для радиуса эквивалентной сферы находим

$$r_1 = r_0 [2\pi b^2 (1 - b/3)]^{1/3}.$$

Вычисление интегралов можно выполнить, если рассмотреть тот или иной конкретный спиновой переход. В случае, например, синглет-синглетного перехода с переворачиванием спинов обоих электронов взаимодействующих атомов

$$J = \mu_0^2 \Psi^4 \oint \oint \cos \vartheta_1 (1 - \cos \vartheta_2) \frac{dS_1 dS_2}{r_{12}},$$

где ϑ_1 — угол между текущими нормалями, а ϑ_2 — угол между нормалями n_2 и осью квантования z .

Вычисления дают

$$J = \frac{16}{3} r_0^3 (\pi \mu_0 \Psi^2)^2. \quad (P2)$$

Аналогичный расчет величины «прямого» интеграла приводит к следующему выражению:

$$I = 16\pi^2 r_0^3 \mu_0^2 \Psi^4 \left(1 - \frac{r_0}{R}\right) \left(1 - \frac{1}{4} \ln \left| \frac{r_0 + R}{r_0 - R} \right| \right), \quad (P3)$$

где R — расстояние между центрами атомных сфер.

Обратимся также к случаю столкновения атомных сфер неравных радиусов r_0 и r'_0 (например, столкновение щелочного атома и атома благородного газа). В этом случае область пересечения атомных сфер представляет собой линзовидную область с неравными радиусами кривизны и максимальной толщиной b ($r_0 + r'_0$), по которой можно определить расстояние между центрами $R = (1 - b) \times (r_0 + r'_0)$; при этом интеграл перекрытия

$$J' = \mu_0^2 \Psi^4 \oint \oint dS'_1 dS'_2 n_{2x} n_{1x} r_{12}^{-1},$$

где S' — поверхность «мениска» (см. рисунок).

Если ось квантования расположена так, как это указано на рисунке, то интеграл вычисляется с использованием теоремы о среднем и равен

$$J' = (\pi \mu_0 \Psi^2)^2 \cdot R (r_0 - r'_0)^2 [\arccos(1 - b) - (1 - b)(1 - \sqrt{1 - b^2})]. \quad (\text{П}4)$$

Если параметр $b \ll 1$, то в пренебрежении малыми величинами порядка b квадратная скобка в последнем соотношении равна $5b^3/3$.

Список литературы

- [1] Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Квантовая механика М.: Наука, 1974. 725 с.
- [2] Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах. М.: Мир, 1987. 304 с.
- [3] Румянцев А. А. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. Вып. 3. С. 926—932.
- [4] Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1979.
- [5] Ярик А. Квантовая электроника. М.: Сов. Радио, 1980. 300 с.
- [6] Аллен К. Ч. Астрофизические величины. М.: Мир, 1977. 430 с.
- [7] Батыгин В. В., Куприянов Д. В. // Хим. физ. 1983. № 3. С. 308—315.
- [8] Дащевская Е. И. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. Вып. 1. С. 71—76.
- [9] Bhaskar N. D. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 44. P. 930—936.
- [10] Franz F. A., Volk C. // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 14. N 5. P. 1711—1728.
- [11] Uena Akira, Ogure Koichi, Wanute Yoshise // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1988. Vol. 271. P. 343—353.
- [12] Gordeev E. P., Nikitin E. F., Ovchinnikova M. Ya. // Can. J. Phys. 1969. Vol. 47. P. 1819—1827.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступило в Редакцию
27 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
22 июня 1989 г.