

02

© 1991 г.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ $\text{He}(1s3l)$ —Ne. НЕУПРУГИЕ ПЕРЕХОДЫ, ДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ И ИОНИЗАЦИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ $\text{He}(3^1P)+\text{Ne}$

А. Л. Загребин, С. И. Церковный

В рамках одноэлектронного метода псевдопотенциала вычислены синглетные и триплетные термы квазимолекулы $\text{He}(1s3l)$ —Ne. Показано сильное влияние взаимодействия конфигураций на адиабатические термы квазимолекулы $\text{He}(1s3l)$ —Ne (при расчете учитывались конфигурации $\text{He}(1snl)$ —Ne с $n=2, 3, 4$). Полученные потенциалы взаимодействия используются для анализа элементарных процессов при столкновениях $\text{He}(1s3p^1P)+\text{Ne}$. Вычислены усредненные по максвелловскому распределению сечения деполаризации состояния 3^1P и сечения неупругих переходов 3^1P-3^1D при столкновениях He^++Ne . Для столкновений $\text{He}(3^1P)+\text{Ne}$ в пересекающихся пучках с лазерным возбуждением установлена сильная зависимость величины сечения перехода 3^1P-3^1D от начальной поляризации атомов He^+ . Учет характера вычисленных потенциалов взаимодействия $\text{He}(3^1P)+\text{Ne}$ позволил уточнить результаты имеющегося в литературе расчета сечения ионизации при столкновениях $\text{He}(3^1P)+\text{Ne}$, что привело к существенному улучшению согласия вычисленных сечений с экспериментальными данными.

Введение

К настоящему времени получено достаточно много экспериментальных данных по ионизации при медленных столкновениях возбужденных атомов $\text{He}(1s3l^1, ^3L_j)$ с атомами $\text{Ne}(^1S_0)$ [1, 2]. Асимптотическая теория автоионизации высоковозбужденных квазимолекул типа $\text{He}(1s3l^1, ^3L_j)$ —Ne предложена в [3]. При расчете сечений ионизации в реакциях $\text{He}(1s3l^1, ^3L_j)+\text{Ne}$ в [3] для взаимодействия возбужденного атома гелия с атомом неона использовался поляризационный потенциал ион-атомного (He^++Ne) взаимодействия и в качестве оценки сечения ионизации принято сечение захвата в потенциале $U \sim -1/R^4$. Недостатком такого приближения, как отмечено в [3], является возможное наличие потенциальных барьеров на квазимолекулярных термах. Эти барьеры обусловлены взаимодействием возбужденного электрона и атома Ne. Кроме того, как было установлено в более поздней работе [4], потенциал взаимодействия He^++Ne имеет достаточно мелкую потенциальную яму глубиной $U_0 = -1.33 \cdot 10^{-3}$ а. е. ($U_0/k = 420$ К), так что приближение поляризационного захвата может быть справедливо (при отсутствии потенциальных барьеров) лишь при температурах $T \lesssim 100$ К. В то же время предложенная в работе [3] оценка сечения ионизации соответствует температуре $T = 600$ К.

В [2] также вычислено сечение ионизации при столкновениях $\text{He}(3^1P)+\text{Ne}$. При расчете учитывался вклад прямого и обменного механизмов в автоионизационные ширины исходных квазимолекулярных состояний. Для прямого механизма использовалось диполь-дипольное приближение [5-8], а для обменного — асимптотическая формула [3]. В качестве потенциалов взаимодействия для исходных квазимолекулярных состояний использовался экспериментальный потенциал [4] ион-атомного взаимодействия He^++Ne . Этот потенциал может послужить реалистичной оценкой для потенциала взаимодействия $\text{He}(1s3l^1, ^3L_j)$ —Ne в состояниях с ненулевой проекцией углового орбитального

момента L на межъядерную ось. тогда как Σ -состояния могут иметь потенциальные барьеры. Более того, на основании имеющихся в литературе расчетов возбужденных квазимолекул типа $M^*(3L)$ —Не можно ожидать, что диабатическое Σ -состояние, коррелирующее с нижним атомным $3d$ -состоянием, соответствует сильному отталкиванию (в масштабе тепловых энергий $U \sim 1 \cdot 10^{-3}$ а. е.) уже при больших межъядерных расстояниях $R \sim 10 a_0$. Таким образом, последовательный теоретический анализ реакции ионизации при столкновениях $He(1s3l^1, {}^3L_J) + Ne$ требует расчета квазимолекулярных термов.

Процессы ионизации при столкновениях $He(1s3l^1, {}^3L_J) + Ne$ могут сопровождаться неадиабатическими переходами между квазимолекулярными состояниями. Наиболее вероятны переходы между состояниями, коррелирующими с атомными уровнями 3^1P и 3^1D , для которых дефект реакции минимален. Оценка вероятностей и сечений таких переходов необходима для анализа реакций ионизации.

В последние годы существенно возрос интерес к реакциям поляризованных атомов в пересекающихся пучках [9, 10]. Такой эксперимент может быть поставлен и для столкновений $He(3^1P) + Ne$, так как состояние 3^1P может быть возбуждено из метастабильного состояния 2^1S поляризованным лазерным излучением в области пересечения пучков атомов He и атомов $Ne(2^1S)$. Поэтому представляют интерес анализ процессов при столкновениях поляризованных атомов $He(3^1P)$ с атомами Ne и оценка сечений деполаризации состояния 3^1P .

В данной работе выполнен расчет термов квазимолекулы $He(1s3l) - Ne$ и рассмотрены неупругие переходы и деполаризация при столкновениях $He(3^1P) + Ne$. Обсуждается влияние учета структуры квазимолекулярных термов на результаты расчетов сечений ионизации при столкновениях $He(3^1P) + Ne$.

Квазимолекулярные термы

Расчет термов квазимолекулы $He^* - Ne$ выполнен в рамках одноэлектронного метода псевдопотенциала [11, 12] в формулировке [13, 14]. Слабое спин-орбитальное взаимодействие в атоме He , а также связь синглетных и триплетных состояний не учитывались. Матричные элементы гамильтониана возбужденной квазимолекулы $He^* - Ne$ в синглетном или триплетном состоянии в моле-

Т а б л и ц а 6

Координаты и глубины (R_{\min} , U_{\min})
потенциальных ям
при малых межъядерных расстояниях,
координаты и величины
(R_{\max} , U_{\max}) потенциальных барьеров
для взаимодействия $He(1s3l^1, {}^3L) - Ne$
в различных состояниях $1, {}^3\Lambda(3^1, {}^3L)$

Состояние	R_{\min}	$U_{\min} \cdot 10^3$	R_{\max}	$U_{\max} \cdot 10^4$
${}^3\Sigma(3^3S)$	4.9	3.0	10.0	2.9
${}^3\Sigma(3^3P)$	4.8	3.8	11.5	5.1
${}^3\Sigma(3^3D)$	—	—	—	—
${}^3\Pi(3^3P)$	5.0	1.6	—	—
${}^3\Pi(3^3D)$	4.9	3.3	—	—
${}^3\Delta(3^3D)$	5.0	1.5	—	—
${}^1\Sigma(3^1S)$	5.0	2.7	11.5	1.7
${}^1\Sigma(3^1P)$	—	—	—	—
${}^1\Sigma(3^1D)$	4.8	3.2	12.0	1.7
${}^1\Pi(3^1P)$	5.0	1.6	—	—
${}^1\Pi(3^1D)$	4.9	3.3	—	—
${}^1\Delta(3^1D)$	5.0	1.5	—	—
$B^2\Sigma_{1/2}^+$	5.00	1.66	—	—

Примечание. Нижняя строка — параметры [4, 12] ион-атомного взаимодействия $He^+ - Ne$ в состояниях $B^2\Sigma_{1/2}^+$. Значения даны в атомных единицах.

кулярном базисе из произведений невозмущенных атомных волновых функций $1, {}^3\varphi_{nlm} = 1, {}^3\Psi_{\text{He}}(nlm) \Psi_{\text{Ne}}$ с квантованием на межъядерную ось представляются в виде

$$1, {}^3H_{nlm, n'l'm'} = 1, {}^3U_{nlm, n'l'm'} \delta_{mm'} + (V_{\text{ion}} + 1, {}^3E_{nl}) \delta_{nl} \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (1)$$

где $1, {}^3E_{nl}$ — энергия синглетного или триплетного атомного термина He ($1snl^1, {}^3L$), V_{ion} — потенциал ион-атомного взаимодействия He*—Ne (использовалась аппроксимация [15] экспериментального потенциала [4]).

Матричные элементы межатомного взаимодействия $1, {}^3U_{nlm, n'l'm'}(R) = 1, {}^3U_{nlm, n'l'm'}^{\text{ex}} + 1, {}^3U_{nlm, n'l'm'}^{\text{sc}}$ в синглетных или триплетных состояниях вычислялись по формулам [14, 15] с использованием атомных волновых функций кулоновского

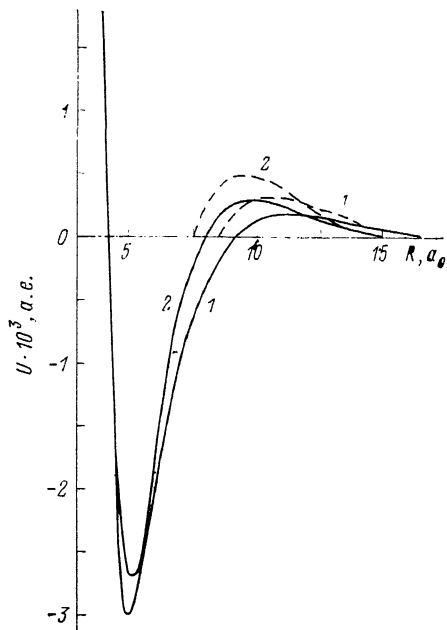


Рис. 1. Потенциалы взаимодействия He(3^1S)—Ne (1) и He(3^3S)—Ne (2).

Сплошные кривые — результат расчета с учетом взаимодействия конфигураций, штриховые кривые — величины $1, {}^3H_{3s0, 3s0}(R) - H_{3s0, 3s0}(R \rightarrow \infty)$, $1, {}^3H_{3s0, 3s0}(R) - H_{3s0, 3s0}(R \rightarrow \infty)$ (расчет в одноконфигурационном приближении).

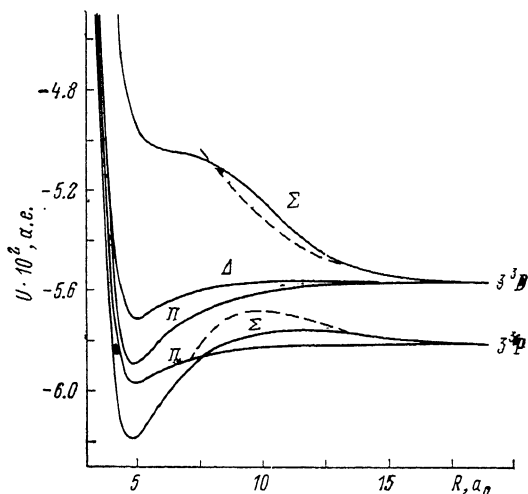


Рис. 2. Триплетные термы квазимолекулы He($1s3l$)+Ne.

Сплошные кривые — результат многоконфигурационного расчета. штриховые кривые — матричные элементы $1, {}^3H_{3s0, 3d0}$ и $1, {}^3H_{3p0, 3p0}$ (расчет ${}^3\Sigma$ -состояний в одноконфигурационном приближении). Энергия отсчитывается от состояния He*—Ne при $R \rightarrow \infty$.

приближении эффективного орбитального квантового числа [16]. Отметим, что в определяющей величину матричных элементов $1, {}^3U_{nlm, n'l'm}$ области вне атомного остова He⁺ волновые функции [16] хорошо согласуются с волновыми функциями [17], полученными в приближении Хартри—Фока.

Представленные на рис. 1—3 термы квазимолекулы He($1s3l$)—Ne получены диагонализацией матриц $1, {}^3H$ (1) в базисе молекулярных волновых функций $1, {}^3\varphi_{nlm}$, включающем все возбужденные конфигурации с $n=2, 3, 4$. Характеристики потенциальных ям при малых межъядерных расстояниях (при больших расстояниях Σ -состояния имеют дополнительные неглубокие потенциальные ямы) и потенциальных барьеров приводятся в табл. 1. Отметим, что параметры потенциальных ям (глубина и равновесное межъядерное расстояние) для состояний $1, {}^3\Pi$ ($3^1, {}^3P$) и $1, {}^3\Delta$ ($3^1, {}^3D$) близки к параметрам [4, 15] для потенциальной ямы ионного состояния $B^2 \Sigma_{1/2}^+$, соответствующего взаимодействию He⁺—Ne (табл. 1). Состояния $1, {}^3\Sigma$ ($3^1, {}^3S$), ${}^3\Sigma$ (3^3P) и ${}^1\Sigma$ (3^1D) имеют более

глубокие потенциальные ямы, чем ионное состояние $B^2 \Sigma_{1/2}^+$. Состояния $^1\Sigma (3^1P)$ и $^3\Sigma (3^3D)$ потенциальных ям в области малых межъядерных расстояний ($R \sim 5a_0$) не имеют. Отметим, что в этой области адиабатические потенциалы взаимодействия в состояниях $^1\Sigma (3^1D)$ и $^1\Sigma (3^1P)$ определяются диабатическими состояниями $^1\Sigma (3^1P)$ и $^1\Sigma (3^1D)$ соответственно. Диабатические потенциалы взаимодействия в Σ -состояниях (диагональные матричные элементы $^1, ^3H_{310, 310}$) приводятся на рис. 1—3 штриховыми кривыми. Сопоставление адиабатических и диабатических потенциалов взаимодействия в состояниях $^1, ^3\Sigma$ позволяет сделать вывод о важной роли взаимодействия конфигураций в формировании структуры $^1, ^3\Sigma$ -термов квазимолекулы $\text{He} (1snl) - \text{Ne}$ при $n \geq 3$. В частности, диабатические потенциалы $^1H_{3d0, 3d0}$ и $^1H_{3p0, 3p0}$ взаимодействия $\text{He} (3^1D) - \text{Ne}$ и $\text{He} (3^1P) - \text{Ne}$ в Σ -состояниях пересекаются при $R = 11.5 a_0$, но при еще больших расстояниях $R \sim 15a_0$ эти состояния сильно (экспоненциально) расталкиваются вследствие межконфигурационного взаимодействия $^1H_{3d0, 3p0}$. Взаимодействие диабатических $^1, ^3\Pi$ -состояний ($^1, ^3H_{3d1, 3d1}$, $^1, ^3H_{3p1, 3p1}$) становится существенным лишь в области отталкивания при малых межъядерных расстояниях ($R \leq 5 a_0$).

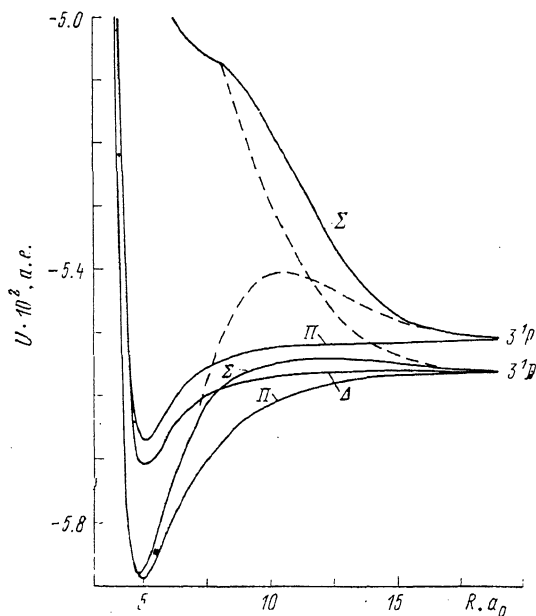


Рис. 3. Синглетные термы квазимолекулы $\text{He} (1s3l) + \text{Ne}$.

Сплошные кривые — результат многоконфигурационного расчета, штриховые кривые — матричные элементы $^1H_{3d0, 3d0}$ и $^1H_{3p0, 3p0}$ (расчет Σ -состояний в одноконфигурационном приближении). Энергия отсчитывается от состояния $\text{He} - \text{Ne}$ при $R \rightarrow \infty$.

Деполяризация атомов $\text{He} (3^1P)$ при столкновениях с атомами Ne

Приведенные в табл. 2 усредненные по максвелловскому распределению при температуре T сечения разрушения ориентации $\langle \sigma^{(1)}(T) \rangle$ и выстраивания $\langle \sigma^{(2)}(T) \rangle$ атомов $\text{He} (3^1P)$ при столкновениях с атомами Ne вычислены в приближении внезапного изменения типа связи по формуле [18]

$$\langle \dot{\sigma}^{(k)}(T) \rangle = \nu_k \pi R_d^2, \quad (2)$$

Таблица 2

Усредненные по максвелловскому распределению сечения разрушения ориентации $\langle \sigma^{(1)}(T) \rangle$, разрушения выстраивания $\langle \sigma^{(2)}(T) \rangle$ и сечения $\langle \sigma_{pd} \rangle$ неупругих переходов $3^1P - 3^1D$ при столкновениях $\text{He} (3^1P) + \text{Ne}$

Т, К	$\langle \sigma^{(1)} \rangle, \text{Å}^2$	$\langle \sigma^{(2)} \rangle, \text{Å}^2$	$\langle \sigma_{pd} \rangle, \text{Å}^2$	Т, К	$\langle \sigma^{(1)} \rangle, \text{Å}^2$	$\langle \sigma^{(2)} \rangle, \text{Å}^2$	$\langle \sigma_{pd} \rangle, \text{Å}^2$
150	295	255	—	900	250	215	4.7
300	280	240	1.0	1050	245	210	5.5
450	265	230	1.9	1200	240	210	6.3
600	260	225	2.9	1350	240	205	6.8
750	255	220	3.8	1500	235	205	7.7

где радиус деполяризации R_d определяется условием

$$|U_{\Sigma}(R_d) - U_{\Pi}(R_d)| = \frac{2\bar{v}}{R_d^2}, \quad (3)$$

$\bar{v} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$, μ — приведенная масса, k — постоянная Больцмана, U_{Σ} и U_{Π} — адиабатические потенциалы взаимодействия He (3^1P)—Ne в 1^{Σ} - и 1^{Π} -состояниях, $\kappa_1=1$, $\kappa_2=13/15$.

Слабая температурная зависимость сечений $\langle\sigma^{(k)}\rangle$ связана с быстрым (экспоненциальным) изменением величины $|U_{\Sigma}-U_{\Pi}|$, так как в области деполяризации $|U_{\Sigma}| \gg |U_{\Pi}|$ и величина U_{Σ} определяется обменным взаимодействием атомов. Поэтому радиус R_d медленно убывает с ростом \bar{v} . Отметим, что сечения деполяризации в несколько раз превышают сечения ионизации при столкновениях He (3^1P)+Ne [$1^{\cdot}, 2^{\cdot}$].

Переходы 3^1P-3^1D при столкновениях He*+Ne в условиях газовой ячейки

Неупругие переходы 3^1P-3^1D обусловлены неадиабатической связью 1^{Σ} -состояний (рис. 3), причем в данном случае переходы между квазимолекулярными Σ -состояниями происходят не в области пересечения адиабатических термов при $R=11.5 a_0$, а в окрестности межъядерного расстояния $R_p=15.2 a_0$, где выполняется условие ${}^1H_{3p0, 3p0} - {}^1H_{3d0, 3d0} = 2{}^1H_{3p0, 3d0}$ [1^{\cdot}]. В окрестности R_p матрица гамильтониана \hat{H} (1) в базисе адиабатических квазимолекулярных волновых функций ${}^1\varphi_{3p0}$ и ${}^1\varphi_{3d0}$ аппроксимируется матрицей двухуровневого гамильтониана экспоненциальной модели Демкова [$8^{\cdot}, 20^{\cdot}$]

$$H_{11} - H_{22} = \Delta\varepsilon, \quad (4)$$

$$H_{12} = \frac{A}{2} \exp(-\alpha R), \quad (5)$$

$\Delta\varepsilon=5.2 \cdot 10^{-4}$ а. е., $A=0.75$ а. е., $\alpha=0.525 a_0^{-1}$.

Отметим, что параметр модели $\Delta\varepsilon$ превосходит расщепление $\Delta E=4.76 \times 10^{-4}$ а. е. между атомными уровнями 3^1P и 3^1D . Средний терм в области перехода $U_p = ({}^1H_{3p0, 3p0}(R_p) - {}^1H_{3d0, 3d0}(R_p))/2 - {}^1H_{3p0, 3p0}(R \rightarrow \infty) \ll \Delta E$. При тепловых энергиях столкновения $E \sim 10^{-3}$ а. е. величина $U_p \ll E$.

Усредненное по максвелловскому распределению сталкивающихся атомов сечение $\langle\sigma_{pd}(T)\rangle$ перехода $3^1P \rightarrow 3^1D$ представляется в виде [21^{\cdot}]

$$\langle\sigma_{pd}(T)\rangle = \frac{1}{3} \frac{\pi R_p^2}{T^*} \int_1^{\infty} \text{ch}^{-2}(x) \exp(-(T^*x)^{-1}) \frac{dx}{x^3}, \quad (6)$$

где приведенная температура $T^*=kT\xi^{-2}$,

$$\xi = \frac{\pi\Delta\varepsilon}{2x} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2}, \quad (7)$$

$\xi=0.086$ а. е.

Вычисленные по формуле (6) сечения $\langle\sigma_{pd}\rangle$ (табл. 2) переходов $3^1P \rightarrow 3^1D$ при тепловых столкновениях ($T \leq 1000$ К) на порядок меньше экспериментальных сечений ионизации $\langle\sigma_i\rangle \sim 50 \text{ \AA}^2$ [$1^{\cdot}, 2^{\cdot}$]. Достаточно сильная зависимость сечения $\langle\sigma_{pd}\rangle$ от температуры связана с большими значениями параметра Мессе ξ/\sqrt{kT} .

Приведенные в табл. 2 сечения $\langle\sigma_{pd}\rangle$ (6) не учитывают автоионизацию квазимолекулы в области $R < R_p$. При тепловых столкновениях ($T \sim 300$ К) вероятность автоионизационного распада адиабатического состояния $1^{\Sigma}(3^1P)$ мала, так как в этом случае малые межъядерные расстояния недоступны (рис. 3). В то же время вероятность автоионизационного распада адиабатического состояния $1^{\Sigma}(3^1D)$, которое заселяется в результате неадиабатического

перехода ${}^1\Sigma(3^1P) \rightarrow {}^1\Sigma(3^1D)$ в окрестности R_p , близка к единице. Дело в том, что в этом случае достигаются малые межъядерные расстояния $R \sim 5 a_0$, поскольку величина сечения $\langle \sigma_{pd} \rangle$ (6) вследствие большого параметра Мессии ξ/\sqrt{kT} определяется столкновениями с малыми параметрами удара $\rho \sim 5a_0$. Поэтому более реалистичной оценкой сечения перехода 3^1P-3^1D является величина $\langle \sigma_{pd} \rangle/2$.

Другой механизм перехода 3^1P-3^1D при столкновениях $\text{He}^* + \text{He}$ связан с взаимодействием ${}^1\Pi$ -состояний (рис. 3). В области больших и средних межъядерных расстояний $R > 5 a_0$ переходы ${}^1\Pi(3^1P) \rightarrow {}^1\Pi(3^1D)$ маловероятны вследствие достаточно большого расщепления между диабатическими термами ($\Delta\epsilon \sim 1 \cdot 10^{-3}$ а. е.) и медленного изменения достаточно малого недиагонального матричного элемента ${}^1H_{3p1, 3d1} \leq 2 \cdot 10^{-4}$ а. е. В области $R \leq 5 a_0$ величина ${}^1H_{3p1, 3d1}$ достаточно быстро возрастает с уменьшением R и вероятность перехода ${}^1\Pi(3^1P) \rightarrow {}^1\Pi(3^1D)$ при малых R сопоставима с вероятностью перехода ${}^1\Sigma(3^1P) \rightarrow {}^1\Sigma(3^1D)$ при больших R , однако область $R \leq 5 a_0$ практически недостижима для столкновений $\text{He}(3^1P) + \text{He}$ вследствие автоионизации квазимолекулы при больших межъядерных расстояниях с практически единичной вероятностью [2]. Таким образом, вклад переходов ${}^1\Pi(3^1P) \rightarrow {}^1\Pi(3^1D)$ в сечение $\langle \sigma_{pd} \rangle$ существенно меньше вычисленного вклада переходов ${}^1\Sigma(3^1P) \rightarrow {}^1\Sigma(3^1D)$.

Еще один механизм перехода 3^1P-3^1D связан с кориолисовым взаимодействием состояний ${}^1\Pi(3^1P)$ и ${}^1\Delta(3^1D)$. Кориолисова связь состояний ${}^1\Pi(3^1P)$ и ${}^1\Delta(3^1D)$ обусловлена перемешиванием диабатических волновых функций ${}^1\zeta_{3p1}$ и ${}^1\zeta_{3d1}$ межкатомным взаимодействием. Малость вклада переходов ${}^1\Pi(3^1P) \rightarrow {}^1\Delta(3^1D)$ в сечение $\langle \sigma_{pd} \rangle$ определяется как малостью угла поворота межъядерной оси квазимолекулы в области сближения адиабатических термов ${}^1\Pi(3^1P)$ и ${}^1\Delta(3^1D)$, где также велико перемешивание диабатических функций ${}^1\zeta_{3p1}$ и ${}^1\zeta_{3d1}$, так и автоионизацией квазимолекулы в области больших межъядерных расстояний.

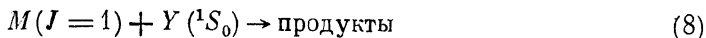
Таким образом, при тепловых энергиях сечение $\langle \sigma_{pd} \rangle$ пренебрежимо мало по сравнению с сечением ионизации $\langle \sigma_i \rangle$ и неадиабатический переход $3^1P \rightarrow 3^1D$ можно не учитывать при исследовании процесса ионизации атомов He атомами $\text{He}(3^1P)$.

Аналогичный анализ показал, что сечение перехода $3^3D \rightarrow 3^3P$ также пренебрежимо мало по сравнению с сечением ионизации при столкновениях $\text{He}(3^3D) + \text{He}$. Дело в том, что сечение перехода $3^3D \rightarrow 3^3P$ существенно меньше сечения перехода $3^1P \rightarrow 3^1D$ из-за большего расщепления между квазимолекулярными термами (рис. 2, 3), тогда как сечения ионизации при столкновениях $\text{He}(3^1, 3^3L) + \text{He}$ для $L=S, P, D$ отличаются незначительно [1, 2].

Переходы 3^1P-3^1D при столкновениях поляризованных атомов He^* с атомами He

Рассмотрим переходы 3^1P-3^1D при столкновениях в пересекающихся атомных пучках. Атомы $\text{He}(3^1P)$ создаются в области пересечения пучков возбуждением из основного состояния $\text{He}(1^1S_0)$ или метастабильного состояния $\text{He}(2^1S_0)$ поляризованным лазерным излучением.

Полуклассический анализ влияния поляризации атомов M в состоянии с полным электронным моментом $J=1$ на сечения реакций типа



выполнен в [22, 23] с использованием приближения внезапного изменения типа связи [8, 18]. Случай произвольных значений J рассмотрен в [24, 25]. Результаты [22-25] справедливы, если при определяющих сечении реакции (8) параметрах удара ρ существенные для процесса (8) переходы происходят в области $R < R_{ec}(\rho)$, где R_{ec} — межъядерное расстояние, в окрестности которого в процессе столкновения происходит изменение типа связи $e \rightarrow c$ [8]. Такая

ситуация характерна для многих реакций типа (1), в том числе и для переходов $3^1P_1 \rightarrow 3^1D_2$ при столкновениях $\text{He}^* + \text{Ne}$. В этом случае сечение σ перехода $3^1P \rightarrow 3^1D$ для произвольной поляризации атомов He (3^1P) выражается через две характеризующие реакцию величины σ_0 и σ_1 , а также параметры, характеризующие поляризацию атомов. Величины σ_0 и σ_1 (σ_z и σ_{\parallel} в обозначениях [22, 23]) представляют собой сечения для столкновений He (3^1P_1) + Ne с нулевой и единичной проекциями полного электронного углового момента J на направление начальной относительной скорости атомов.

Для определяющих величину сечения перехода $3^1P \rightarrow 3^1D$ параметров удара ρ в области $R \geq R_{ec}(\rho)$ справедливо приближение прямолинейного пролета. Рассматриваемые переходы $3^1P \rightarrow 3^1D$ эффективны только в случае заселения в области $R < R_{ec}$ исходного квазимолекулярного состояния $^1\Sigma$ (3^1P), так как вклад других возможных переходов $^1\Pi$ (3^1P) \rightarrow $^1\Pi$ (3^1D) и $^1\Pi$ (3^1P) \rightarrow $^1\Delta$ (3^1D) в сечение реакции мал (см. выше). Поэтому в приближении внезапного изменения типа связи сечения σ_0 и σ_1 представляются в виде [22-25]

$$\sigma_0 = 3\bar{\sigma} - \Delta\sigma, \quad (9)$$

$$\sigma_1 = \Delta\sigma/2, \quad (10)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} 2\pi \int_0^{\rho_m} P(\rho) \rho d\rho, \quad (11)$$

$$\Delta\sigma = 2\pi \int_0^{\rho_m} P(\rho) \frac{\rho^2}{R_{ec}^2(\rho)} \rho d\rho, \quad (12)$$

где ρ_m — максимальный параметр удара, при котором еще возможна реакция в рамках используемой полуклассической модели Демкова.

Для рассматриваемого случая $U_p \ll \Delta\varepsilon$ и $U_p \ll E$, так что $\rho_m = R_p$. В приближении модифицированного волнового числа вероятность перехода $P(E, \rho)$ при двукратном прохождении области неадиабатичности определяется формулой [8, 20]

$$P(E, \rho) = \frac{1}{2 \text{ch}^2(\xi/\sqrt{E(1-\rho^2/R_p^2)})}. \quad (13)$$

Радиус изменения типа связи $R_{ec}(E, \rho)$ является корнем уравнения [18, 23]

$$\Delta U(R_{ec}) = \frac{2\nu\rho}{R_{ec}^2}, \quad (14)$$

Таблица 3

Энергетические зависимости сечений переходов 3^1P-3^1D при столкновениях $\text{He}^* + \text{Ne}$ для неполяризованных ($\bar{\sigma}$) и поляризованных атомов He^* с нулевой (σ_0)

и единичной (σ_1) проекциями полного электронного углового момента атома He^* на направление начальной относительной скорости атомов

$E, \text{эВ}$	$\bar{\sigma}, \text{Å}^2$	$\sigma_0, \text{Å}^2$	$\sigma_1, \text{Å}^2$	$\bar{\eta}$	$E, \text{эВ}$	$\bar{\sigma}, \text{Å}^2$	$\sigma_0, \text{Å}^2$	$\sigma_1, \text{Å}^2$	$\bar{\eta}$
0.025	0.11	0.30	0.019	15.5	0.080	1.90	4.65	0.495	9.4
0.030	0.20	0.51	0.036	14.0	0.090	2.30	5.70	0.635	9.0
0.035	0.30	0.79	0.059	13.5	0.100	2.75	6.70	0.780	8.6
0.040	0.43	1.10	0.088	12.5	0.125	3.80	9.15	1.15	7.8
0.045	0.57	1.45	0.120	12.0	0.150	5.10	12.0	1.65	7.2
0.050	0.73	1.85	0.160	11.5	0.200	6.85	15.5	2.45	6.4
0.060	1.10	2.75	0.260	10.5	0.250	8.55	19.0	3.25	5.8
0.070	1.50	3.70	0.370	10.0	0.300	10.0	22.0	4.05	5.4

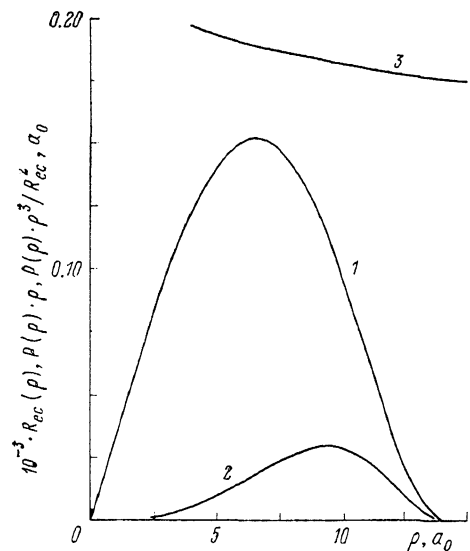
Примечание. Величина $\bar{\eta} = \sigma_0/\sigma_1$ — отношение максимального и минимального сечений при вариации поляризационных параметров.

где $\Delta U(R)$ — расщепление между адиабатическими термами ${}^1\Sigma(3^1P)$ и ${}^1\Pi(3^1P)$, $v = (2E/\mu)^{1/2}$.

Вычисленные по формулам (9)—(14) сечения для поляризованных атомов σ_0 и σ_1 , а также сечения

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_0 + 2\sigma_1) \quad (15)$$

для неполяризованных атомов приводятся в табл. 3. Полученные сечения σ_0 , σ_1 , $\bar{\sigma}$, как и сечения $\langle\sigma\rangle$ (табл. 2), завышены почти вдвое, так как в формулах (9)—(13) не учитывается автоионизационный распад состояния ${}^1\Pi(3^1D)$ в области $R < R_p$ (см. выше).



Связь сечения σ для произвольной поляризации атомов He(3^1P) с сечениями σ_0 и σ_1 дана в [23].¹ При вариации поляризационных параметров максимальное значение сечения совпадает с величиной σ_0 , а минимальное — с величиной σ_1 . Отношения $\tilde{\eta} = \sigma_0/\sigma_1$ при различных энергиях столкновения приводятся в табл. 3.

Для переходов 3^1P-3^1D при низких энергиях столкновения ($E \sim 0.05$ эВ)

Рис. 4. Зависимость радиуса изменения типа связи ($3 - 10^{-3} R_{0c}$) и подынтегральных выражений $P(r) r$ (1) и $P(r) r^3/R_{0c}^2$ (2) формул (11), (12) от параметра удара ρ для столкновений He (3^1P) + Ne при энергии 0.05 эВ.

характерен сильный поляризационный эффект ($\tilde{\eta} \sim 10$), что связано с большим значением параметра Мессе ξ/\sqrt{E} и участием в процессе только одного состояния (${}^1\Sigma$) исходной квазимолекулы He (3^1P) + Ne [25]. В этом случае сечение реакции определяется столкновениями с достаточно малыми ρ (рис. 4), что и определяет малость множителя ρ^2/R_{0c}^2 в (12) и сечения σ_1 . С ростом энергии отношение $\tilde{\eta}$ убывает. Отметим, что для экспериментально исследованных к настоящему времени процессов типа (8) сечение при вариации поляризационных параметров меняется не более чем в два раза.

Большие значения параметра Мессе определяют также малость и сильную энергетическую зависимость сечений σ_0 , σ_1 , $\bar{\sigma}$ (табл. 3).

Ионизация при столкновениях He(3^1P) + Ne

Вычисленные квазимолекулярные термы позволяют уточнить результаты выполненного в [2] расчета сечения ионизации при столкновениях He (3^1P) + Ne. В [2] предполагалось, что потенциалы взаимодействия в состояниях ${}^1\Sigma(3^1P)$ и ${}^1\Pi(3^1P)$ равны между собой и совпадают с потенциалом взаимодействия иона He⁺ и атома Ne. В этом случае при тепловых ($T \sim 300$ К) столкновениях He (3^1P) + Ne с параметром удара $\rho \leq 5 a_0$ всегда (в пренебрежении автоионизацией) достигаются межъядерные расстояния $R \leq 5 a_0$, где автоионизация происходит с почти единичной вероятностью, так как автоионизационная ширина в области $R \leq 5 a_0$ велика [2].

На основании выполненных расчетов квазимолекулярных термов (рис. 3) можно заключить, что для квазимолекулы в состоянии ${}^1\Sigma(3^1P)$ область $R \leq 8 a_0$ при тепловых энергиях не достигается. Автоионизационная ширина в области $R > 8 a_0$ мала [2]. Поэтому квазимолекулярное состояние ${}^1\Sigma(3^1P)$ практически не распадается и не дает вклада в процесс ионизации.

¹ В формуле (18) работы [23] имеется опечатка. Следует читать $\sigma_{\perp} = 1/2(\sigma_{\Sigma} + \sigma_{\Pi}) \sin^2 \beta + \sigma_{\pi} \cos^2 \beta$.

Для состояния $^1\Pi(3^1P)$ потенциал взаимодействия аналогичен потенциалу взаимодействия иона He^+ и атома He . Поэтому вероятность автоионизации квазимолекулы в состоянии $^1\Pi(3^1P)$ близка к вычисленной в [2] (при использовании полученной в [2] автоионизационной ширины).

Таким образом, при тепловых ($T < 1000$ К) столкновениях $He(3^1P) + He$ в процессе ионизации участвует только квазимолекулярное состояние $^1\Pi(3^1P)$. Поэтому в результате расчета [2] следует ввести дополнительный множитель $2/3$, что приводит к существенному улучшению согласия вычисленных сечений ионизации с экспериментальными значениями (см. рис. 3 работы [2]).

Отметим, что для процесса ионизации при столкновениях $He(3^1P) + He$ характерен обратный поляризационный эффект по сравнению с неупругими переходами $3^1P \rightarrow 3^1D$. Дело в том, что процесс автоионизации квазимолекулы эффективен при заселении в области $R < R_{ec}$ состояния $^1\Pi(3^1P)$, тогда как неупругие переходы происходят при заселении состояния $^1\Sigma(3^1P)$. Поэтому для процесса ионизации сечение $\sigma_1 > \sigma_0$.

Вычисленные потенциалы взаимодействия (рис. 1—3) позволяют также заключить, что при тепловых столкновениях $He(3^3D) + He$ состояние $^3\Sigma(3^3D)$ практически не дает вклада в автоионизацию квазимолекулы, а при анализе ионизации в столкновениях $He(3^3S)$, $He(3^1S)$, $He(3^3P)$, $He(3^1D) + He$ приближение поляризационного захвата неприменимо, так как Σ -состояния имеют потенциальные барьеры.

Авторы благодарны А. З. Девдариани за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] *Pesnelle A., Runge S.* // Electronic and Atomic Collisions. Invited Papers XIII ICPEAC. Berlin, 1984. P. 559—567.
- [2] *Pesnelle A., Runge S.* // J. Phys. B. 1984. Vol. 17. N 23. P. 4689—4700.
- [3] *Жданов В. П., Чубисов М. И.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 6. С. 2087—2097.
- [4] *Dabrowski I., Herzberg G.* // J. Mol. Spectr. 1978. Vol. 73. N 2. P. 183—214.
- [5] *Смирнов Б. М., Фирсов О. Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1965. Т. 2. Вып. 10. С. 478—482.
- [6] *Katsuura K.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 42. N 11. P. 3774—3774.
- [7] *Watanabe T., Katsuura K.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. N 2. P. 800—810.
- [8] *Галлицкий В. М., Никитин Е. Е., Смирнов Б. М.* Теория столкновения атомных частиц. М.: Наука, 1981.
- [9] *Andersen N., Callagher J. W., Hertel I. V.* // Phys. Rep. 1988. Vol. 165. N 1, 2. P. 1—188.
- [10] *Campbell E. E. V., Smidt H., Hertel I. V.* // Adv. Chem. Phys. 1988. Vol. 72. P. 37—115.
- [11] *Иванов Г. К.* // Опт. и спектр. 1975. Т. 39. Вып. 5. С. 834—838.
- [12] *Иванов Г. К.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 610—616.
- [13] *Беляев А. К., Загребин А. Л., Церковный С. И.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 4. С. 435—442.
- [14] *Загребин А. Л., Церковный С. И.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 6. С. 729—734.
- [15] *Siska P. E.* // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. N 5. P. 2372—2378.
- [16] *Груздев П. Ф., Шерстюк А. И.* // Опт. и спектр. 1976. Т. 40. Вып. 4. С. 617—621.
- [17] *Братцев В. Ф.* Таблицы атомных волновых функций. Л.: Наука, 1970.
- [18] *Дашевская Е. И., Мохова Н. А.* // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. Вып. 5. С. 817—824.
- [19] *Spalburg M. R., Los J., Devdariani A. Z.* // Chem. Phys. 1986. Vol. 103. N 2. P. 253—263.
- [20] *Демков Ю. Н.* // ЖЭТФ. 1963. Т. 45. Вып. 2. С. 195—200.
- [21] *Беляев А. К., Девдариани А. З., Загребин А. Л.* // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. Вып. 5. С. 807—811.
- [22] *Devdariani A. Z., Zagrebini A. L.* // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 131. N 3. P. 197—200.
- [23] *Девдариани А. З., Загребин А. Л.* // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 5. С. 563—572.
- [24] *Загребин А. Л.* // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. Вып. 1. С. 114—126.
- [25] *Загребин А. Л.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 4. С. 575—576.