

00

## Столкновения атомов лития в основном состоянии. Комплексные сечения спинового обмена

© В.А. Картошкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: victor.kart@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

В окончательной редакции 22.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Рассмотрено взаимодействие двух поляризованных атомов лития ( ${}^7\text{Li}$ ). При столкновении таких атомов наряду с упругим рассеянием имеет место процесс спинового обмена, т.е. обмен электронной поляризацией между сталкивающимися атомами. Одновременно с переносом поляризации процесс спинового обмена приводит к сдвигу частоты магнитного резонанса сталкивающихся атомов. На основании данных по потенциалам взаимодействия между двумя атомами лития впервые проведен расчет энергетических зависимостей сечений спинового обмена и сдвига частоты магнитного резонанса.

**Ключевые слова:** спиновый обмен, поперечные сечения, сдвиги частоты.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50881.311-20

### Введение

Димер лития — одна из наиболее изученных двух-атомных молекул, причем как экспериментально, так и теоретически. Это связано с тем, что атом лития и соответственно димер лития являются наиболее простыми объектами исследований, если не принимать во внимание изотопы водорода. В связи с этим в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных потенциалам взаимодействия димера  $\text{Li}_2$ , как теоретических [1–3], так и основанных на данных, полученных в результате различных экспериментальных исследований [4–6].

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие с участием двух атомов изотопа  ${}^7\text{Li}$ , находящихся в основном состоянии  $1s^2 2s$ . Рассматриваемые атомы лития в основном состоянии имеют нескомпенсированный электронный спин  $S = 1/2$ , соответственно при столкновении двух атомов лития образуется димер с полным спином  $S = 1, 0$ .

В работе рассмотрено взаимодействие двух поляризованных атомов лития, находящихся в основном состоянии. В этом случае при столкновении атомов происходит обмен электронной поляризацией между сталкивающимися атомами (так называемый спиновый обмен) [7,8]. Таким образом, если перед столкновением один из атомов был поляризован, то он может передать имеющуюся у него поляризацию партнеру по столкновению [9]. Это позволяет осуществлять непрямую [10] поляризацию атомных частиц в случаях, когда осуществить прямую поляризацию (например, поляризованным оптическим излучением) оказывается невозможно. Подобный процесс характеризуется сечением спинового обмена  $q_{\text{se}}$ . Вместе с передачей поляризации при спин-обменном столкновении имеет место также и сдвиг частоты маг-

нитного резонанса поляризованных атомов [11]. Сдвиг частоты магнитного резонанса может быть описан с помощью сечения сдвига  $q_{\text{sh}}$ .

В работе на основании данных по потенциалам взаимодействия двух атомов лития в основном состоянии рассчитаны комплексные сечения спинового обмена в интервале энергий столкновения от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-2}$  а.е.

### 1. Потенциалы взаимодействия сталкивающихся атомов лития

Как уже отмечалось выше, взаимодействие двух атомов лития ( ${}^7\text{Li}$ ) исследуется достаточно давно. Это обусловлено тем, что атомы лития имеют самую простую (если не принимать во внимание атомы изотопов водорода) электронную структуру. Основное состояние атома  ${}^7\text{Li}$  имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s$ . Таким образом, у атома лития в основном состоянии имеется электронный спин  $S = 1/2$ . Также атом  ${}^7\text{Li}$  имеет ядерный спин  $I = 3/2$ . При столкновении двух атомов лития образуется молекула  $\text{Li}_2$ . Поскольку время столкновения атомов (порядка  $10^{-12}$  с) существенно меньше времени сверхтонкого взаимодействия в атоме лития (порядка  $10^{-9}$  с [12]), то в процессе столкновения происходит взаимодействие только между электронами, а дальнейшее перераспределение поляризации между электронными и ядерными степенями свободы происходит между столкновениями за счет сверхтонкого взаимодействия. При столкновении атомов лития образуется димер с полным спином  $S = 1, 0$ . Эти состояния могут быть описаны с помощью двух потенциалов — триплетного, соответствующего полному спину  $S = 1$  ( $a^3\Sigma_u^+$ ), и синглетного, соответствующего полному спину  $S = 0$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ).

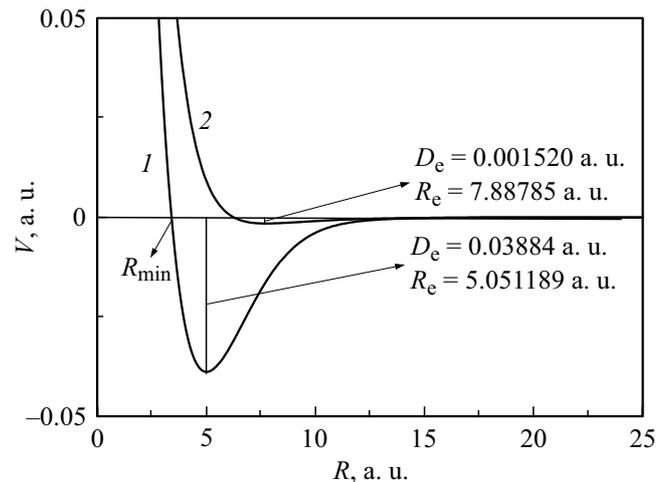
Исследованию вышеприведенных молекулярных термов в литературе уделялось большое внимание. В частности, синглетный терм исследовался в работах [2,3,6], а триплетный — в [1,13,14].

В настоящей работе исследовано взаимодействие двух атомов изотопа  ${}^7\text{Li}$ , которое может быть описано с помощью синглетного и триплетного термов. При столкновении атомов друг с другом возможен процесс упругого рассеяния. Если сталкивающиеся атомы обладают нескомпенсированным электронным спином, то возможен также и процесс спинового обмена, т.е. обмен электронными степенями свободы между сталкивающимися атомами.

### 1.1. Синглетный потенциал взаимодействия двух атомов лития в основном состоянии

Для расчета интересующих нас комплексных сечений спинового обмена был использован синглетный потенциал, рассчитанный в работе [6]. В работе методом фурье-спектроскопии исследовались вращательные переходы в  $A-X$ -системе для атомов изотопа  ${}^7\text{Li}$ . На основании полученных экспериментальных данных были определены параметры синглетного потенциала взаимодействия в интервале межъядерных расстояний от  $R_{\min} = 2.516948 \text{ \AA}$  (соответствующего колебательному уровню  $v = 0$ , в атомных единицах длины  $R_{\min} = 4.756317 \text{ a.u.}$ ) до  $R_{\max} = 12.492700 \text{ \AA}$  (соответствующего колебательному уровню  $v = 40$ , в атомных единицах длины  $R_{\max} = 23.607657 \text{ a.u.}$ ). Для проведения расчетов необходимо знать часть потенциала взаимодействия на межъядерных расстояниях меньше  $R_{\min}$ . Для расчета этой части потенциала воспользуемся методикой, предложенной, в частности, в [15]. Потенциальная энергия  $V_{\text{SR}}$  для межъядерных расстояний, меньших  $R_{\min} = 2.516948 \text{ \AA}$ , представляется обычно в виде  $V_{\text{SR}} = A + B/R^{N_s}$ . Подбор параметров  $A$ ,  $B$  и  $N_s$  производится таким образом, чтобы осуществить сшивку потенциальных кривых до и после  $R_{\min}$ . На рис. 1 представлен синглетный потенциал взаимодействия, построенный на основании табличных данных [6], с короткодействующей частью, рассчитанной в настоящей работе по методике, предложенной в [15]. На рисунке потенциал взаимодействия приведен в атомных единицах. Параметры короткодействующей части синглетного потенциала взаимодействия ( $R \leq R_{\min}$ ), представленной на рис. 1, имеют следующие значения (в обратных сантиметрах и ангстремах):  $A = -12044.87509 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 80490.77484 \text{ cm}^{-1} \text{ \AA}^{2.27468}$ ,  $N_s = 2.27468$ .

Представленный синглетный потенциал характеризуется энергией диссоциации  $D_e = 8516.61 \text{ cm}^{-1}$  (в атомных единицах энергии  $D_e = 0.03884 \text{ a.u.}$ ) и равновесным расстоянием  $R_e = 2.67299391 \text{ \AA}$  (в атомных единицах длины  $R_e = 5.0511199 \text{ a.u.}$ ).



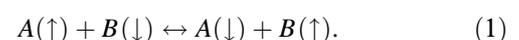
**Рис. 1.** Синглетный (1) [6] и триплетный (2) [1] потенциалы взаимодействия димера  ${}^7\text{Li}-{}^7\text{Li}$  (атомная система единиц). Короткодействующая часть синглетного потенциала при  $R \leq R_{\min}$  построена в настоящей работе. Для синглетного потенциала  $D_e = 8516.61 \text{ cm}^{-1}$  (в атомной системе единиц  $D_e = 0.03884 \text{ a.u.}$ ),  $R_e = 2.67299391 \text{ \AA}$  (в атомной системе единиц  $R_e = 5.0511199 \text{ a.u.}$ ); для триплетного терма  $D_e = 333.69 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_e = 0.001520 \text{ a.u.}$ ),  $R_e = 0.4173 \text{ nm}$  ( $R_e = 7.885785 \text{ a.u.}$ ).

### 1.2. Триплетный потенциал взаимодействия двух атомов лития в основном состоянии

В настоящей работе для расчета сечений использовался триплетный потенциал взаимодействия, рассчитанный в работе [1]. Расчет данного потенциала проведен в интервале межъядерных расстояний от  $R_{\min} = 3.05 \text{ a.u.}$  до  $R_{\max} = 37.05 \text{ a.u.}$  Представленный триплетный потенциал характеризуется энергией диссоциации  $D_e = 333.69 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_e = 0.001520 \text{ a.u.}$ ) и равновесным расстоянием  $R_e = 0.4173 \text{ nm}$  ( $R_e = 7.885785 \text{ a.u.}$ ) [16]. На рис. 1 этот потенциал представлен в атомной системе единиц.

## 2. Комплексные сечения спинового обмена

Ниже приводится методика расчета комплексного сечения спинового обмена, которая аналогична представленной в [7,8]. Как известно, при столкновении двух атомных частиц, обладающих электронными спинами, кроме процесса упругого рассеяния, возможен также процесс обмена электронами, а если одна из частиц была предварительно поляризована, то и обмен электронной поляризацией. Подобный процесс условно представляется следующим образом:



Здесь стрелками показана возможная электронная поляризация частиц.

Процесс спинового обмена можно описать с помощью комплексного сечения спинового обмена вида [7,8]:

$$q^{AB} = \bar{q}^{AB} + i\bar{\bar{q}}^{AB}. \quad (2)$$

Действительная часть комплексного сечения ( $\bar{q}^{AB}$ ) определяет перенос поляризации при столкновении частиц, релаксацию, образование высших поляризационных моментов (выстраивание, сверхтонкая поляризация). Мнимая часть сечения ( $\bar{\bar{q}}^{AB}$ ) определяет сдвиги частоты магнитного резонанса в системе как зеемановских, так и сверхтонких уровней атомов лития. Следовательно, зная комплексное сечение спинового обмена, можно полностью описать процессы, происходящие при спин-обменных столкновениях. Следует отметить, что сдвиги частоты магнитного резонанса существенно влияют на точностные характеристики приборов квантовой электроники, либо построенных с использованием явления спинового обмена, либо в случаях, когда спиновый обмен является „паразитным процессом“ (квантовые магнитометры с оптической накачкой на щелочных атомах [17], квантовые стандарты частоты и времени [18] и т.д.)

Комплексное сечение спинового обмена можно представить стандартным образом через матрицу рассеяния [19]:

$$q^{AB} = \frac{\pi}{k_{AB}^2} (2l + 1) [1 - T_0^{AB}(l) T_1^{AB}(l)^*]. \quad (3)$$

Здесь  $k_{AB}^2 = \mu_{AB} v_{AB} / \hbar$  — волновой вектор,  $\mu_{AB}$  — приведенная масса сталкивающихся частиц A и B,  $v_{AB}$  — средняя относительная скорость сталкивающихся атомов, символ \* указывает на комплексное сопряжение. Матрица рассеяния выражается через фазы рассеяния ( $\delta_S^{AB}(l)$ ) в канале с полным спином S следующим образом:

$$T_S^{AB}(l) = \exp(2i\delta_S^{AB}(l)), \quad (4)$$

где l — орбитальное квантовое число.

Из выражений (3) и (4) следует, что действительная и мнимая части комплексного сечения имеют вид

$$\bar{q}^{AB} = \frac{\pi}{k_{AB}^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2[\delta_1^{AB}(l) - \delta_0^{AB}(l)], \quad (5)$$

$$\bar{\bar{q}}^{AB} = \frac{\pi}{k_{AB}^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2[\delta_1^{AB}(l) - \delta_0^{AB}(l)]. \quad (6)$$

Таким образом, для расчета интересующих нас сечений необходимо рассчитать фазы рассеяния на синглетном и триплетном термах. Расчет фаз рассеяния проведен в квазиклассическом приближении в интервале энергий  $10^{-4} - 10^{-2}$  а.е., что соответствует интервалу температур от 30 до 3000 К. Применение квазиклассического приближения обусловлено тем, что вклад в сечения вносит большое количество парциальных волн l даже при низких энергиях столкновения.

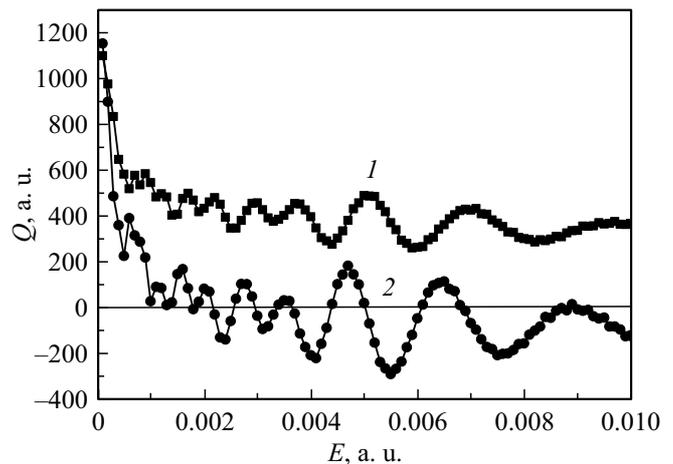


Рис. 2. Зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей комплексного сечения спинового обмена при столкновении атомов  ${}^7\text{Li}$  в основном состоянии от энергии столкновения.

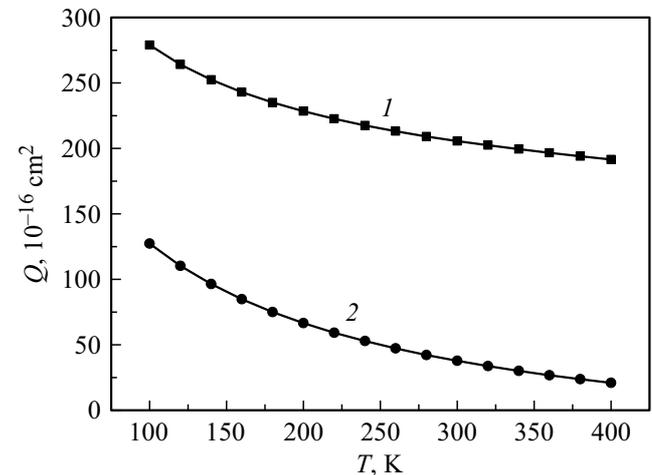


Рис. 3. Зависимость от температуры действительной (1) и мнимой (2) частей комплексного сечения спинового обмена при столкновении атомов  ${}^7\text{Li}$  в основном состоянии.

На рис. 2 приведены полученные в результате расчета зависимости действительной и мнимой частей комплексного сечения спинового обмена для системы  ${}^7\text{Li}-{}^7\text{Li}$ . Как видно из рисунка, сечение сдвига  $\bar{\bar{q}}^{AB}$  (кривая 2) в исследуемом интервале энергий стремится в сторону отрицательных значений, сечение обмена остается в области положительных значений. Для использования полученных в работе сечений при обработке экспериментальных данных необходимо перейти от энергетических к температурным зависимостям сечений. С этой целью необходимо было провести максвелловское усреднение сечений по скоростям. На рис. 3 представлены результаты такого усреднения. Из рисунка видно, что как сечение сдвига частоты, так и сечение спинового обмена положительны во всем интервале исследуемых температур.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания, тема 0040-2019-0017.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Shi De-Heng, Sun Jin-Feng, Zhu Zun-Lue, Liu Yu-Fang* // Chinese Phys. 2007. V. 16. N 9. P. 2701.
- [2] *Konowalowa D.D., Olson M.L.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 1. P. 450. doi 10.1063/1.438090
- [3] *Le Roy J., Dattani N.S., Coxon J.A., Ross A.J., Crozet P., Linton C.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 204309. doi 10.1063/1.3264688
- [4] *Wang X., Yang J., Qi J., Lyuira A.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 191. N 2. P. 295.
- [5] *Wang X., Magnes J., Lyuira A.M., Ross A.J., Martin F., Dove P.M., Le Roy R.J.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N 20. P. 9339. doi 10.1063/1.1514670
- [6] *Coxon J.A., Melville T.C.* // J. Mol. Spectrosc. 2006. V. 235. N 2. P. 235. doi 10.1016/j.jms.2005.11.009
- [7] *Картошкин В.А.* // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 1. С. 196; *Kartoshkin V.A.* // Opt. Spectrosc. 1998. V. 85. N 1. P. 177.
- [8] *Дмитриев С.П., Доватор Н.А., Картошкин В.А.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 6. С. 40; *Dmitriev S.P., Dovator N.A., Kartoshkin V.A.* Technical Physics. 2015. V. 60. N 6. P. 826. doi 10.1134/S1063784215060079
- [9] *Картошкин В.А.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 5. С. 734; *Kartoshkin V.A.* // Opt. Spectrosc. 2010. V. 109. N 5. P. 674. doi 10.1134/S0030400X10110056
- [10] *Клементьев Г.В., Мельников В.Д., Картошкин В.А.* // Химическая физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 37.
- [11] *Картошкин В.А.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 6. С. 914; *Kartoshkin V.A.* // Opt. Spectrosc. 2010. V. 108. N 6. P. 866. doi 10.1134/S0030400X1006007X
- [12] *Puchalski M., Pachucki K.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 243001. doi 10.1103/PhysRevLett.111.243001
- [13] *Linton C., Murphy T.L., Martin F., Bacis R., Verges J.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. N 10. P. 6036. doi 10.1063/1.457421
- [14] *Konowalow D.D., Regan R.M., Rosenkrantz M.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 10. P. 4534. doi 10.1063/1.447424
- [15] *Steinke M., Knöckel H., Tiemann E.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 042720. doi 10.1103/PhysRevA.85.042720
- [16] *Linton C., Martin F.J., Ross A., Russier I., Crozet P., Yiannopoulou A., Li L., Lyuira A.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 196. N 1. P. 20.
- [17] *Александров Е.Б., Вершовский А.К.* // УФН. 2009. Т. 179. № 6. С. 605-637; *Aleksandrov E.B., Vershovsky A.K.* // Phys. Usp. 2009. V. 52. N 6. P. 573. doi 10.3367/UFNe.0179.200906f.0605
- [18] *Affolderbach C., Droz F., Mileti G.* // IEEE Trans. Instr. Measur. 2006. V. 55. N 2. P. 429. doi 10.1109/TIM.2006.870331
- [19] *Mott H., Messu G.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969. 756 с.