

иона $\sim 1/r^2$, то энергия этого взаимодействия пропорциональна $1/r^4$. Она выражается через поляризуемость атома α (в S -состоянии) согласно

$$U = -\frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (89,5)$$

Если атом находится в своем нормальном состоянии, то эта энергия (как и всякая поправка к энергии основного состояния) отрицательна, т. е. между атомом и ионом действует сила притяжения ¹⁾.

Задача

Для двух одинаковых атомов, находящихся в S -состояниях, получить формулу, определяющую ван-дер-ваальсовы силы по матричным элементам их дипольных моментов.

Решение. Ответ получается из общей формулы теории возмущений (38,10), примененной к оператору (89,1). Ввиду изотропии атомов в S -состоянии заранее очевидно, что при суммировании по всем промежуточным состояниям квадраты матричных элементов трех компонент каждого из векторов \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 дают одинаковые вклады, а члены, содержащие произведения различных компонент, обращаются в нуль.

В результате получим

$$U(r) = -\frac{6}{r^6} \sum_{n, n'} \frac{\langle n | d_z | 0 \rangle^2 \langle n' | d_z | 0 \rangle^2}{E_n + E_{n'} - 2E_0},$$

где E_0, E_n — невозмущенные значения энергии основного и возбужденных состояний атома. Поскольку, по предположению, в основном состоянии $L = 0$, матричные элементы $(d_z)_{0n}$ отличны от нуля только для переходов в P -состояния ($L = 1$). С помощью формул (29,7) перепишем $U(r)$ в окончательном виде:

$$U(r) = -\frac{2}{3r^6} \sum_{n, n'} \frac{\langle n1 \| d \| 00 \rangle^2 \langle n'1 \| d \| 00 \rangle^2}{E_{n1} + E_{n'1} - 2E_{00}},$$

где в индексах nL уровней энергии и приведенных матричных элементов второе число дает значение L , а первое представляет собой совокупность остальных квантовых чисел, определяющих уровень энергии.

§ 90. Предиссоциация

Основным предположением изложенной в этой главе теории двухатомных молекул является допущение, что волновая функция молекулы разбивается на произведение электронной волновой функции (зависящей от расстояния между ядрами, как от пара-

¹⁾ Такое же притяжение имеет место на больших расстояниях между атомом и электроном. Это притяжение является причиной способности атомов образовывать отрицательные ионы, присоединяя к себе электрон (с энергией связи от долей до нескольких электрон-вольт). Этим свойством, однако, обладают не все атомы. Дело в том, что в поле, убывающем на больших расстояниях как $1/r^4$ (или $1/r^3$), число уровней (отвечающих связанным состояниям электрона) во всяком случае конечно и, в частных случаях, их может не оказаться вовсе.

метра) и волновой функции движения ядер. Такое предположение эквивалентно пренебрежению в точном гамильтониане молекулы некоторыми малыми членами, соответствующими взаимодействию ядерного движения с электронным.

Учет этих членов приводит, при применении теории возмущений, к появлению переходов между различными электронными состояниями. Физически в особенности существенны переходы между состояниями, из которых по крайней мере одно относится к непрерывному спектру.

На рис. 30 изображены кривые потенциальной энергии для двух электронных термов (точнее, эффективной потенциальной энергии U_j в данных вращательных состояниях молекулы).

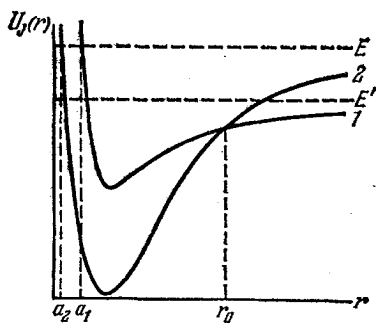


Рис. 30

энергии U_j в данных вращательных состояниях молекулы). Энергия E' (нижняя штриховая прямая) есть энергия некоторого колебательного уровня устойчивой молекулы в электронном состоянии 2. В состоянии 1 эта энергия попадает в область непрерывного спектра. Другими словами, при переходе из состояния 2 в состояние 1 произойдет самопроизвольный распад молекулы; это явление называют *преддиссоциацией*¹⁾. В результате преддиссоциации состояние дискретного спектра, соответствующее кривой 2, обладает в действительности конечной продолжительностью жизни.

Это значит, что дискретный уровень энергии размывается — приобретает некоторую ширину (см. конец § 44).

Если же полная энергия E лежит выше предела диссоциации в обоих состояниях (верхняя штриховая прямая на рис. 30), то переход из одного состояния в другое соответствует так называемому *столкновению второго рода*. Так, переход $1 \rightarrow 2$ означает столкновение двух атомов, в результате которого атомы переходят в возбужденные состояния и расходятся с уменьшенной кинетической энергией (при $r \rightarrow \infty$ кривая 1 проходит ниже кривой 2; разность $U_2(\infty) - U_1(\infty)$ есть энергия возбуждения атомов).

Ввиду большой величины массы ядер их движение квазиклассично. Поэтому задача об определении вероятности рассматриваемых переходов относится к категории задач, о которых шла речь в § 52. В свете изложенных там общих соображений можно утверждать, что определяющую роль для вероятности перехода будет играть точка, в которой переход мог бы осуще-

¹⁾ Кривая 1 может и не иметь минимума вовсе, если она отвечает чисто отталкивательным силам между атомами.

ствиться классическим образом ¹⁾. Поскольку полная энергия системы двух атомов (молекулы) при данном переходе сохраняется, условие его «классической осуществимости» требует равенства эффективных потенциальных энергий: $U_{J_1}(r) = U_{J_2}(r)$. Ввиду сохранения также и полного момента молекулы центробежные энергии в обоих состояниях одинаковы, и потому написанное условие сводится к равенству потенциальных энергий:

$$U_1(r) = U_2(r), \quad (90,1)$$

не содержащему вовсе величины момента.

Если уравнение (90,1) не имеет вещественных корней в классически доступной области (область, где $E > U_{J_1}, U_{J_2}$), то вероятность перехода, согласно § 52, экспоненциально мала ²⁾. Переходы будут происходить с заметной вероятностью, лишь если кривые потенциальной энергии пересекаются в классически доступной области (как это и изображено на рис. 30). В таком случае экспонента в формуле (52,1) обращается в нуль (так что эта формула, разумеется, неприменима), соответственно чему вероятность перехода определяется неэкспоненциальным выражением (которое будет получено ниже). Условие (90,1) можно при этом истолковать наглядно следующим образом. При одинаковой потенциальной (и полной) энергии одинаковы также и импульсы. Поэтому вместо (90,1) можно написать

$$r_1 = r_2, \quad p_1 = p_2, \quad (90,2)$$

где p — импульс относительного радиального движения ядер, а индексы 1 и 2 относятся к двум электронным состояниям. Таким образом, можно сказать, что в момент перехода взаимное расстояние и импульс ядер остаются неизменными (так называемый принцип Франка — Кондона). Физически это связано с тем, что электронные скорости велики по сравнению с ядерными и «в течение электронного перехода» ядра не успевают заметно изменить своего положения и скорости.

Не представляет труда установить правила отбора для рассматриваемых переходов. Прежде всего имеют место два очевидных точных правила. При переходе не должны меняться полный момент J и знак (положительность или отрицательность, см. § 86) терма. Это следует непосредственно из того, что сохранение полного момента и сохранение характера волновой функции по

¹⁾ Либо точка $r = 0$, в которой потенциальная энергия обращается в бесконечность.

²⁾ Своеобразная ситуация имеет место в случае перехода с участием молекулярного терма, который может быть осуществлен из двух различных пар атомных состояний (см. конец § 85), т. е. когда кривая потенциальной энергии как бы расщепляется в сторону возрастающих расстояний на две ветви. В такой ситуации вероятность перехода существенно возрастает; пример такого случая — см. А. И. Воронин, Е. Е. Никитин, Оптика и спектр. 25, 803 (1968).

отношению к инверсии системы координат — точные законы для любой (замкнутой) системы частиц.

Далее, с большой точностью имеет место правило, запрещающее (у молекулы из одинаковых атомов) переходы между состояниями различной четности. Действительно, четность состояния однозначно определяется ядерным спином и знаком терма. Но сохранение знака терма есть точный закон, а ядерный спин сохраняется с большой точностью ввиду слабости его взаимодействия с электронами.

Требование наличия точки пересечения кривых потенциальной энергии означает, что термы должны обладать различной симметрией (см. § 79). Рассмотрим переходы, возникающие уже в первом приближении теории возмущений (вероятность переходов, возникающих в высших приближениях, относительно мала). Предварительно замечаем, что члены в гамильтониане, приводящие к рассматриваемым переходам, — как раз те, которые обуславливают Λ -удвоение уровней. Среди них имеются прежде всего члены, изображающие взаимодействие спин — орбита. Они представляют собой произведение двух аксиальных векторов, из которых один имеет спиновый характер (т. е. составляется из операторов спинов электронов), а другой — координатный; подчеркнем, однако, что эти векторы отнюдь не являются просто векторами \hat{S} и \hat{L} . Поэтому они имеют отличные от нуля матричные элементы для переходов, при которых S и Λ меняются на $0, \pm 1$.

Случай, когда одновременно $\Delta S = \Delta \Lambda = 0$ (причем $\Lambda \neq 0$), должен быть отброшен, так как в таком случае симметрия терма при переходе вообще не менялась бы. Переход между двумя Σ -термами возможен, если один из них есть Σ^+ -терм, а другой — Σ^- -терм (аксиальный вектор имеет матричные элементы только для переходов между Σ^+ и Σ^- , см. § 87).

Член в гамильтониане, соответствующий взаимодействию вращения молекулы с орбитальным моментом, пропорционален $\hat{J}\hat{L}$. Его матричные элементы отличны от нуля для переходов с $\Delta \Lambda = \pm 1$ без изменения спина (матричные же элементы с $\Delta \Lambda = 0$ имеет только ζ -компонента вектора, т. е. L_ζ ; но L_ζ диагонально по электронным состояниям).

Наряду с рассмотренными членами существует еще возмущение, обязанное тому, что оператор кинетической энергии ядер (дифференцирование по координатам ядер) действует не только на волновую функцию ядер, но и на электронную функцию, зависящую от r , как от параметра. Соответствующие члены в гамильтониане имеют ту же симметрию, что и невозмущенный гамильтониан. Поэтому они могут привести лишь к переходам между электронными термами одинаковой симметрии, вероятность которых ничтожна ввиду отсутствия пересечения термов.

Перейдем к конкретному вычислению вероятности перехода. Для определенности будем говорить о столкновении второго рода. Согласно общей формуле (43,1) искомая вероятность определяется выражением

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_{\text{яд}2}^* V(r) \chi_{\text{яд}1} dr \right|^2, \quad (90,3)$$

где $\chi_{\text{яд}} = r\psi_{\text{яд}}$ ($\psi_{\text{яд}}$ — волновая функция радиального движения ядер), а $V(r)$ — возмущающая энергия (в качестве величины v в (43,1) выбираем энергию E и производим интегрирование по ней). Конечная волновая функция $\chi_{\text{яд}2}$ должна быть нормирована на δ -функцию от энергии. Нормированная таким образом квазиклассическая функция (47,5) имеет вид

$$\chi_{\text{яд}2} = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^r p_2 dr - \frac{\pi}{4} \right) \quad (90,4)$$

(нормировочный множитель определяется по правилу, указанному в конце § 21). Волновую же функцию начального состояния пишем в виде

$$\chi_{\text{яд}1} = \frac{2}{\sqrt{v_1}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 dr - \frac{\pi}{4} \right). \quad (90,5)$$

Она нормирована таким образом, чтобы была равна единице плотность потока в каждой из двух бегущих волн, на которые разлагается стоячая волна (90,5); v_1 и v_2 — скорости радиального относительного движения ядер. При подстановке этих функций в (90,3) получается безразмерная вероятность перехода ω . Ее можно рассматривать как вероятность перехода при двукратном прохождении ядрами точки $r = r_0$ (точки пересечения уровней); надо иметь в виду, что волновая функция (90,5) в некотором смысле соответствует двукратному прохождению этой точки, так как она содержит как падающую, так и отраженную бегущие волны.

Матричный элемент от $V(r)$, вычисляемый с помощью функций (90,4), (90,5), содержит в подынтегральном выражении произведение косинусов, которое можно разложить на косинусы суммы и разности аргументов. При интегрировании вокруг точки $r = r_0$ существен только второй косинус, так что получается:

$$\omega = \frac{4}{\hbar^2} \left| \int \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 d\bar{r} - \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^r p_2 dr \right) \frac{V(r) dr}{\sqrt{v_1 v_2}} \right|^2.$$

Интеграл быстро сходится при удалении от точки пересечения. Поэтому можно разложить аргумент косинуса по степеням $\xi = r - r_0$ и производить интегрирование по $d\xi$ в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (заменив при этом медленно меняющийся множитель при

косинусе его значением при $r = r_0$). Имея в виду, что в точке пересечения $p_1 = p_2$, находим

$$\int_{a_1}^r p_1 dr - \int_{a_2}^r p_2 dr \approx S_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{dp_1}{dr_0} - \frac{dp_2}{dr_0} \right) \xi^2,$$

где S_0 — значение разности интегралов в точке $r = r_0$. Производную от импульса можно выразить через силу $F = -dU/dr$; дифференцируя равенство $p_1^2/2\mu + U_1 = p_2^2/2\mu + U_2$ (μ — приведенная масса ядер), получим

$$v_1 \frac{dp_1}{dr} - v_2 \frac{dp_2}{dr} = F_1 - F_2.$$

Таким образом,

$$\int_{a_1}^r p_1 dr - \int_{a_2}^r p_2 dr \approx S_0 + \frac{F_1 - F_2}{2v} \xi^2$$

(v — общее значение v_1 и v_2 в точке пересечения). Интегрирование производится с помощью известной формулы

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\alpha + \beta \xi^2) d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \cos\left(\alpha + \frac{\pi}{4}\right),$$

и в результате получаем

$$\omega = \frac{8\pi V^2}{\hbar v |F_2 - F_1|} \cos^2\left(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{\pi}{4}\right). \quad (90,6)$$

Величина S_0/\hbar велика и быстро меняется при изменении энергии E . Поэтому при усреднении уже по небольшому интервалу энергий квадрат косинуса можно заменить его средним значением. В результате получается формула

$$\omega = \frac{4\pi V^2}{\hbar v |F_2 - F_1|} \quad (90,7)$$

(Л. Д. Ландау, 1932). Все величины в правой стороне равенства берутся в точке пересечения кривых потенциальной энергии.

В применении к преддиссоциации нас интересует вероятность распада молекулы в течение единицы времени. В единицу времени ядра при своих колебаниях $2 \cdot \omega/2\pi$ раз проходят через точку $r = r_0$. Поэтому вероятность преддиссоциации получится умножением ω (вероятность при двукратном прохождении) на $\omega/2\pi$, т. е. она равна

$$\frac{2V^2\omega}{\hbar v |F_2 - F_1|}. \quad (90,8)$$

По поводу произведенных вычислений необходимо сделать следующее замечание. Говоря о пересечении термов, мы имели

в виду собственные значения «невозмущенного» гамильтониана \widehat{H}_0 электронного движения в молекуле, в котором не учитываются члены \widehat{V} , приводящие к рассматриваемым переходам. Если же включить эти члены в гамильтониан, то пересечение термов будет невозможно, и кривые несколько раз разойдутся (как это показано на рис. 31). Это следует из результатов § 79, рассматриваемых с несколько иной точки зрения.

Пусть $U_{J_1}(r)$ и $U_{J_2}(r)$ — два собственных значения гамильтониана \widehat{H}_0 (в котором r рассматривается как параметр). В области, близкой к точке r_0 пересечения кривых $U_{J_1}(r)$ и $U_{J_2}(r)$, для определения собственных значений $U(r)$ возмущенного оператора $\widehat{H}_0 + \widehat{V}$ надо воспользоваться изложенным в § 79 методом, в результате чего получится формула

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J_1} + U_{J_2} + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(U_{J_1} - U_{J_2} + V_{11} - V_{22})^2 + V_{12}^2},$$

где все величины — функции r ; функция $U_b(r)$ (верхний знак в формуле) отвечает верхней ($1'2$), а функция $U_a(r)$ — нижней ($2'1$) сплошной кривой на рис. 31. Матричные элементы V_{11} и V_{22} можно включить в определение соответственно функций U_{J_1} и U_{J_2} ; элемент же V_{12} обозначим просто так $V(r)$. Тогда формула запишется в виде

$$U_{b,a}(r) = \frac{1}{2}(U_{J_1} + U_{J_2}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(U_{J_1} - U_{J_2})^2 + 4V^2}. \quad (90,9)$$

Интервал между двумя уровнями теперь равен

$$\Delta U = \sqrt{(U_{J_1} - U_{J_2})^2 + 4V^2}. \quad (90,10)$$

Таким образом, если между обоими состояниями есть переходы ($V \neq 0$), то пересечение уровней исчезает. Минимальное расстояние между кривыми достигается в точке $r = r_0$, где $U_{J_1} = U_{J_2}$

$$(\Delta U)_{\min} = 2|V(r_0)|. \quad (90,11)$$

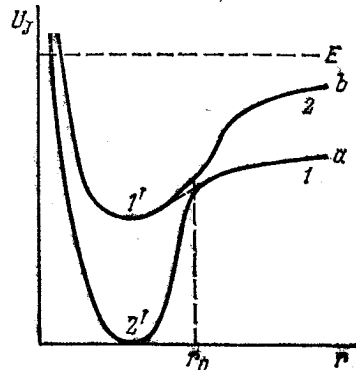


Рис. 31

Вблизи этой точки можно разложить разность $U_{J_1} - U_{J_2}$ по степеням малой разности $\xi = r - r_0$, написав

$$U_{J_1} - U_{J_2} = U_1 - U_2 \approx \xi (F_2 - F_1),$$

где $F = -(dV/dr)_{r_0}$. Тогда

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2 \xi^2 + 4V^2(r_0)}. \quad (90,12)$$

Для справедливости формул (90,11) и (90,12), полученных при учете лишь двух состояний, необходима малость $(\Delta U)_{\min}$ по сравнению с расстоянием до других термов. Справедливость же формулы (90,7) для вероятности перехода требует выполнения указанного ниже условия (90,19), — вообще говоря, более жесткого. Если это условие не выполняется, то допустимо по-прежнему рассматривать только два терма, но для вычисления вероятности перехода обычная теория возмущений неприменима. В таком случае требуется более общее рассмотрение.

Ограничиваясь окрестностью точки пересечения и рассматривая движение ядер квазиклассическим образом, можно заменить в гамильтониане системы оператор скорости ядер постоянной величиной v , а координату r — функцией времени, определяемой классическим уравнением $dr/dt = v$, т. е. $\xi = r - r_0 = vt$. После этого задача о вычислении вероятности перехода сводится к решению волнового уравнения для электронных волновых функций с гамильтонианом, явно зависящим от времени:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [\hat{H}_0(t) + \hat{V}(t)] \Psi. \quad (90,13)$$

Пусть ψ_a и ψ_b — волновые функции электронных состояний, соответствующих кривым a и b ; они являются решениями уравнений

$$(\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi_{a,b} = U_{a,b}(t) \psi_{a,b},$$

в котором t играет роль параметра. Решение же уравнения (90,13) ищем в виде

$$\Psi = a(t) \psi_a + b(t) \psi_b. \quad (90,14)$$

Если решать уравнение с граничным условием $a = 1$, $b = 0$ при $t \rightarrow -\infty$, то $|b(\infty)|^2$ определит вероятность того, что при прохождении ядер через точку $r = r_0$ молекула перейдет в состояние ψ_b , что означает переход с кривой a на кривую b . Аналогично, $|a(\infty)|^2 = 1 - |b(\infty)|^2$ есть вероятность молекуле остаться на кривой a . Переход же с кривой a на кривую b при двукратном прохождении через точку r_0 (при сближении и последующем расхождении ядер) может быть осуществлен двумя способами: либо путем $a \rightarrow b \rightarrow b$ (при сближении происходит переход $1 \rightarrow 1'$, а при расхождении молекула остается на кривой $1' 2$), либо путем

$a \rightarrow a \rightarrow b$ ($1 \rightarrow 2'$ при сближении и $2' \rightarrow 2$ при расхождении). Поэтому искомая вероятность такого перехода есть

$$w = 2 |b(\infty)|^2 [1 - |b(\infty)|^2] \quad (90,15)$$

(здесь учтено, что вероятность перехода при прохождении точки $r = r_0$ не зависит, очевидно, от направления движения).

Значение $b(\infty)$ можно определить изложенным в § 53 способом, не прибегая непосредственно к уравнению (90,13)¹⁾.

Для этого замечаем, что кривые $U_a(t)$ и $U_b(t)$ пересекаются в мнимых точках

$$t_0^{(\pm)} = \pm i \frac{2|V|}{|F_2 - F_1|v} \equiv \pm i\tau_0. \quad (90,16)$$

При больших по абсолютной величине отрицательных значениях t коэффициент $a(t)$ в (90,14) имеет «квазиклассический по времени» вид

$$a(t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t U_a(t) dt \right\}.$$

Перейдем теперь с левой вещественной полуоси в плоскости комплексной переменной t на правую полуось по контуру, на котором условие «квазиклассичности» выполняется везде; поскольку $U_a < U_b$, то переход должен совершаться в верхней полуплоскости, обходя точку $t_0^{(+)}$ (ср. § 53). После обхода функция $a(t)$ перейдет в $b(t)$, причем

$$\begin{aligned} |b(\infty)|^2 &= \exp \left\{ \frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \left[\int_{t_1}^{i\tau_0} U_a(t) dt + \int_{i\tau_0}^{t_1} U_b(t) dt \right] \right\} = \\ &= \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \int_{t_1}^{i\tau_0} \Delta U dt \right\}, \end{aligned}$$

где в качестве t_1 можно выбрать любую точку на вещественной оси, например $t_1 = 0$. Согласно (90,12) имеем

$$\Delta U = \sqrt{(F_2 - F_1)^2 v^2 t^2 + 4V^2} \quad (90,17)$$

и требуемый интеграл (с подстановкой $t = i\tau$)

$$i \int_0^{\tau_0} \sqrt{4V^2 - (F_2 - F_1)^2 v^2 \tau^2} d\tau = i \frac{\pi V^2}{v |F_2 - F_1|}.$$

¹⁾ В § 53 процесс предполагался целиком адиабатическим, соответственно чему его вероятность оказывалась экспоненциально малой. В данном же случае это условие может нарушаться при прохождении ядер в непосредственной близости точки r_0 (если их скорость v недостаточно мала). Однако из изложенного в § 52, 53 вывода ясно, что для применимости самого метода существенны лишь адиабатичность при больших $|t|$ и возможность ограничиться только двумя уровнями системы.

Таким образом, находим окончательно следующее выражение для вероятности перехода:

$$\omega = 2 \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v |F_2 - F_1|}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi V^2}{\hbar v |F_2 - F_1|}\right)\right] \quad (90,18)$$

(С. Zener, 1932). Мы видим, что вероятность перехода становится малой в обоих предельных случаях. При $V^2 \gg \hbar v |F_2 - F_1|$ она экспоненциально мала (адиабатический случай), а при

$$V^2 \ll \hbar v |F_2 - F_1| \quad (90,19)$$

формула (90,18) переходит в (90,7). Из (90,17) видно, что $\tau \sim \sim |V|/|F_2 - F_1|v$ есть «время прохождения ядер» мимо точки пересечения; соответствующая частота $\omega_\tau \sim 1/\tau$. Поэтому соотношение двух указанных предельных случаев определяется соотношением между $\hbar\omega_\tau$ и характерной энергией задачи $|V|$.

Наконец, остановимся на родственном предиссоциации явлению так называемых возмущений в спектре двухатомных молекул. Если два дискретных молекулярных уровня E_1 и E_2 , соответствующих двум пересекающимся электронным термам, близки друг к другу, то возможность перехода между обоими электронными состояниями приводит к смещению уровней. Согласно общей формуле теории возмущений (79,4) имеем для смещенных уровней выражение

$$\frac{E_1 + E_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_1 - E_2}{2}\right)^2 + |V_{12\text{яд}}|^2}, \quad (90,20)$$

где $V_{12\text{яд}}$ — матричный элемент возмущения для перехода между молекулярными состояниями 1 и 2 (матричные же элементы $V_{11\text{яд}}$ и $V_{22\text{яд}}$ должны, очевидно, быть включены в E_1 и E_2). Из этой формулы видно, что оба уровня раздвигаются, смещаясь в противоположные стороны (большой уровень увеличивается, а меньший — уменьшается). Величина раздвижения тем больше, чем меньше разность $|E_1 - E_2|$.

Матричный элемент $V_{12\text{яд}}$ вычисляется в точности так, как это было сделано выше при определении вероятности столкновения второго рода. Разница заключается лишь в том, что волновые функции $\chi_{\text{яд}1}$ и $\chi_{\text{яд}2}$ относятся к дискретному спектру и потому должны быть нормированы на единицу. Согласно (48,3) имеем

$$\chi_{\text{яд}1} = \sqrt{\frac{2\omega_1}{\pi v_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 dr - \frac{\pi}{4}\right)$$

и аналогично для $\chi_{\text{яд}2}$. Сравнение с формулами (90,3)—(90,5) показывает, что рассматриваемый теперь матричный элемент $V_{12\text{яд}}$ связан с вероятностью ω перехода при двукратном прохождении через точку пересечения соотношением

$$|V_{12\text{яд}}|^2 = \omega \frac{\hbar\omega_1}{2\pi} \frac{\hbar\omega_2}{2\pi}. \quad (90,21)$$

Задачи

1. Определить полное сечение столкновений второго рода как функцию от кинетической энергии E сталкивающихся атомов для переходов, связанных со взаимодействием спин—орбита (Л. Д. Ландау, 1932).

Решение. Ввиду квазиклассичности движения ядер можно ввести понятие о прицельном расстоянии ρ (расстояние, на котором ядра прошли бы друг мимо друга при отсутствии взаимодействия между ними) и определить сечение $d\sigma$ как произведение прицельной площади $2\pi\rho d\rho$ на вероятность перехода $\omega(\rho)$ при одном столкновении (ср. I, § 18). Полное сечение σ получается интегрированием по ρ .

Для взаимодействия спин—орбита матричный элемент $V(r)$ не зависит от момента импульса M сталкивающихся атомов. Пишем скорость v в точке $r = r_0$ пересечения кривых в виде

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left(E - U - \frac{M^2}{2\mu r_0^2} \right)} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2} \right)}.$$

Здесь U — общее значение U_1 и U_2 в точке пересечения, μ — приведенная масса атомов, а момент $M = \mu r v_\infty$ (v_∞ — относительная скорость атомов на бесконечности). Начало отсчета энергии выбираем так, чтобы энергия взаимодействия атомов в исходном состоянии была равна нулю на бесконечности; тогда $E = \mu v_\infty^2/2$. Подставляя в (90,7), находим

$$d\sigma = 2\pi\rho d\rho \cdot \omega = \frac{8\pi^2 V^2}{\hbar |F_2 - F_1|} \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\frac{2}{\mu} \left(E - U - \frac{\rho^2 E}{r_0^2} \right)}}.$$

Интегрирование по $d\rho$ надо производить в пределах от нуля до значения, при котором скорость v обращается в нуль. В результате получим

$$\sigma = \frac{4\sqrt{2\mu} \pi^2 V^2 r_0^2}{\hbar |F_2 - F_1|} \frac{\sqrt{E - U}}{E}.$$

2. То же для переходов, связанных со взаимодействием вращения молекулы с орбитальным моментом (Л. Д. Ландау, 1932).

Решение. Матричный элемент V имеет вид $V(r) = MD/\mu r^2$, где $D(r)$ — матричный элемент электронного орбитального момента. Тем же способом, что и в задаче 1, получим

$$\sigma = \frac{16\sqrt{2} \pi^2 D^2}{3\hbar\mu^{1/2} |F_2 - F_1|} \frac{(E - U)^{3/2}}{E}.$$

3. Определить вероятность перехода для энергий E , близких к значению U_J потенциальной энергии в точке пересечения.

Решение. При малых значениях $E - U_J$ формула (90,7) неприменима, так как скорость ядер v нельзя считать постоянной вблизи точки пересечения и поэтому нельзя выносить ее из-под знака интеграла, как это было сделано при выводе (90,7).

Вблизи точки пересечения заменяем кривые U_{J_1} , U_{J_2} прямыми

$$U_{J_1} = U_J - F_{J_1} \xi, \quad U_{J_2} = U_J - F_{J_2} \xi, \quad \xi = r - r_0.$$

Волновые функции $\chi_{\text{яд}1}$ и $\chi_{\text{яд}2}$ в этой области совпадают с волновыми функциями одномерного движения в однородном поле (§ 24). Вычисления удобно про-

изводить с помощью волновых функций в импульсном представлении. Волновая функция, нормированная на δ -функцию от энергии, имеет вид (см. задачу к § 24)

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar |F_{J_2}|}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar F_{J_2}} \left[(E - U_J) p - \frac{p^3}{6\mu} \right] \right\},$$

а функция, нормированная на равную единице плотность потока в падающей и отраженной волнах, получается умножением на $\sqrt{2\pi\hbar}$:

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{|F_{J_1}|}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar F_{J_1}} \left[(E - U_J) p - \frac{p^3}{6\mu} \right] \right\}.$$

При интегрировании возмущающую энергию (матричный элемент) V можно снова вынести из-под знака интеграла, заменив ее значением в точке пересечения:

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 a_2^* dp \right|^2.$$

В результате получим

$$\omega = \frac{4\pi V^2 (2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3} (F_{J_1} F_{J_2})^{1/3} (F_{J_2} - F_{J_1})^{2/3}} \times \\ \times \Phi^2 \left[-(E - U_J) \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{F_{J_2}} - \frac{1}{F_{J_1}} \right)^{2/3} \right],$$

где $\Phi(\xi)$ — функция Эйри (см. § b математических дополнений). При больших $E - U_J$ эта формула переходит в (90,7).

4. Определить вероятность перезарядки при далеком медленном (относительная скорость $v \ll 1$) столкновении атома водорода с ионом водорода — протоном (О. Б. Фирсов, 1951)¹⁾.

Решение. Будем рассматривать систему $H + H^+$ как молекулярный ион водорода (см. задачу к § 81). Перезарядка состоит в переходе электрона из состояния ψ_1 , локализованного на первом ядре, в состояние ψ_2 вблизи второго ядра. Эти состояния не являются стационарными даже при неподвижных ядрах: стационарны состояния

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2).$$

Их энергии как функции расстояния R между ядрами: $U_{g,u}(R)$. Когда ядра совершают заданное медленное движение (которое рассматриваем как классическое), эти энергии являются медленно меняющимися функциями времени, а временная зависимость волновых функций дается «квазиклассическими по времени» множителями

$$\exp \left(-i \int U_{g,u}(t) dt \right)$$

(ср. § 53). Суперпозиция обоих состояний, совпадающая при $t = -\infty$ с ψ_1 , есть

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_g \exp \left(-i \int_{-\infty}^t U_g dt \right) + \psi_u \exp \left(-i \int_{-\infty}^t U_u dt \right) \right].$$

¹⁾ В этой задаче пользуемся атомными единицами.

При $t \rightarrow \infty$ эта функция представляет собой линейную комбинацию вида $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, а вероятность перезарядки $\omega = |c_2|^2$. Простое вычисление дает

$$\omega = \sin^2 \eta, \quad \eta = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (U_u - U_g) dt.$$

При столкновениях с большими прицельными расстояниями ρ (существенными при достаточно малой скорости v) движение ядер можно считать прямолинейным, т. е. положить $R = \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}$. Разность же $U_u - U_g$ при $R \gg 1$ дается формулой (4) из задачи к § 81. Тогда

$$\eta = \frac{4}{v} \int_{\rho}^{\infty} \frac{R^2 e^{-R-1}}{\sqrt{R^2 - \rho^2}} dR.$$

При $\rho \gg 1$ в интеграле существенна область значений R вблизи нижнего предела; положив $R = \rho(1+x)$, получим

$$\eta \approx \frac{2\sqrt{2}}{ev} \rho^2 e^{-\rho} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho x}}{\sqrt{x}} dx = \frac{2\sqrt{2\pi}}{ev} \rho^{3/2} e^{-\rho}.$$