

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1972

УДК 537.311

М. А. ВОРОТЫНЦЕВ, А. А. ГРАНОВСКИЙ, Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, А. М. КУЗНЕЦОВ

## ВЕРОЯТНОСТЬ НЕАДИАБАТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА В СИСТЕМЕ ТРЕХ ТЕРМОВ

В рамках классического описания движения ядер без использования теории возмущений по взаимодействию между термами решена система зинеровских уравнений и найдены вероятности неадиабатических переходов в системе трех пересекающихся линейных термов для случая, когда взаимодействие между одной парой термов отсутствует.

При рассмотрении безызлучательных переходов в полярных средах обычно используемое двухуровневое приближение в ряде случаев является недостаточным (см., например, [1]). Простейшим примером системы, для которой можно исследовать влияние других термов на вероятность неадиабатического перехода между данной парой термов, является система из трех термов. (Необходимость расчета вероятностей перехода в такой системе возникает, например, при рассмотрении безызлучательного перехода в примесном центре с терма основного состояния на два близко расположенных терма возбужденных электронных состояний.) При этом в двух предельных случаях удастся найти точные формулы для вероятностей перехода (см. [1]), а также формулу (25) настоящей работы). В работе [2] было проведено исследование пределов применимости этих формул в рамках теории возмущений по взаимодействию  $V$  между термами. В настоящей работе исследуются выражения для вероятностей неадиабатических переходов при произвольных значениях возмущения  $V$ .

### Основное уравнение

Расчет будем проводить для пересекающихся одномерных линейных электронных термов нулевого приближения, наиболее часто используемых в качестве модели

$$U_0 = F_0q, U_1 = F_1q, U_2 = F_2q + \varepsilon. \quad (1)$$

Здесь для конкретности силы  $F_k$  ( $k=0, 1, 2$ ) выбраны таким образом, чтобы  $F_0 > F_2 > F_1$ ;  $q$  — координата медленной подсистемы;  $\varepsilon (> 0)$  — расстояние между термами  $U_1$  и  $U_2$  в точке пересечения термов  $U_0$  и

$U_1$ <sup>1</sup>. Будем считать, что ядра совершают классическое движение с постоянной в области пересечения термов скоростью  $v$  ( $q=vt$ ), а матричные элементы  $V_{kl}$ , осуществляющие связь между термами  $U_l$  и  $U_k$  ( $l, k=0, 1, 2$ ), не зависят от  $q$ . Для простоты полагаем, что связь между термами  $U_1$  и  $U_2$  отсутствует ( $V_{12}=0$ ). Тогда соответствующая система зинеровских уравнений [3] для коэффициентов разложения  $C_l$  электронной волновой функции по функциям нулевого приближения примет вид:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_0}{dt} &= F_0 vt C_0 + V_{01} C_1 + V_{02} C_2, \\ i\hbar \frac{dC_1}{dt} &= F_1 vt C_1 + V_{10} C_0, \\ i\hbar \frac{dC_2}{dt} &= (F_2 vt + \varepsilon) C_2 + V_{20} C_0. \end{aligned} \quad (2)$$

Будем считать, что в исходном состоянии при  $t \rightarrow -\infty$  система находилась на терме  $U_0$ :

$$|C_0(-\infty)| = 1; \quad C_1(-\infty) = C_2(-\infty) = 0. \quad (3)$$

Для отыскания вероятностей переходов  $W_k$  системы на термы  $U_k$  ( $k=0, 1, 2$ ) достаточно найти значения коэффициентов  $C_k(t)$  при  $t \rightarrow +\infty$ :  $W_k = |C_k(+\infty)|^2$ . Асимптотические выражения для  $C_k(t)$  при  $|t| \rightarrow \infty$  можно получить, применяя метод итераций [4] к системе уравнений (2). Так, для  $C_0(t)$  получаем

$$\begin{aligned} C_0(t) &\approx A_0 \exp \left\{ \frac{F_0 vt^2}{2i\hbar} - i(\gamma_1 + \gamma_2) \ln |t| \right\} + \\ &+ \sum_{k=1}^2 \frac{A_k}{t} \exp \left\{ \frac{F_k vt^2}{2i\hbar} + \frac{\varepsilon t}{i\hbar} \delta_{k,2} + i\gamma_k \ln |t| \right\} \quad \text{при } |t| \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\delta_{k,2}$  —  $\delta$ -символ Кронекера,

$$\gamma_k = \frac{V_{0k} V_{k0}}{\hbar v (F_0 - F_k)}. \quad (5)$$

Величина коэффициентов  $A_k$  ( $k=0, 1, 2$ ) является различной при  $t \rightarrow \pm \infty$  ( $A_k^\pm$ ). Из граничного условия (3) при  $t \rightarrow -\infty$  следует, что  $|A_0^-| = 1$ ,  $A_1^- = A_2^- = 0$ . Из асимптотического разложения (4) и системы уравнений (2) нетрудно найти связь между вероятностью перехода  $W_k$  на терм  $U_k$  и коэффициентом  $A_k$  при  $t \rightarrow +\infty$ :

$$W_0 = |A_0^+|^2; \quad W_k = |A_k^+|^2 \frac{v^2 (F_0 - F_k)^2}{V_{0k} V_{k0}} \quad (k=1, 2). \quad (6)$$

Для исследования системы уравнений (2) используем метод, предложенный в [5]. Будем искать решение в виде

$$C_k(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{F_1 vt^2}{2i\hbar} - i\frac{\pi}{4}} \int_L dz e^{itz} b_k(z), \quad k=0, 1, 2, \quad (7)$$

<sup>1</sup> Линейные термы являются аппроксимацией термов системы в небольшой области вблизи точек их пересечения, оказывающей существенное влияние на переход [3]. Для  $U_0$  используется одна и та же линейная аппроксимация вблизи точек пересечения его с термами  $U_1$  и  $U_2$ , поскольку считается, что термы  $U_1$  и  $U_2$  расположены достаточно близко друг к другу.

где  $L$  — некоторый контур в плоскости комплексного переменного  $z$ , на концах которого подынтегральное выражение обращается в нуль. Преобразование (7) понижает порядок системы дифференциальных уравнений (2) на единицу:

$$-z \hbar b_1(z) = V_{10} b_0(z); \quad (8)$$

$$-z \hbar b_0(z) = i(F_0 - F_1) v \frac{db_0}{dz} + V_{01} b_1 + V_{02} b_2,$$

$$-z \hbar b_2(z) = i(F_2 - F_1) v \frac{db_2}{dz} + \varepsilon b_2 + V_{20} b_0. \quad (9)$$

Из (9) видно, что функция  $b_0(z)$  имеет единственную особую точку [6] при  $z=0$  (точка ветвления) и ее асимптотики при  $|z| \rightarrow \infty$  и  $z \rightarrow 0$  имеют вид

$$b_0(z) \approx B_0 \exp \left\{ \frac{i \hbar z^2}{2(F_0 - F_1)z} - i(\gamma_1 + \gamma_2) \ln z \right\} + B_2 \frac{1}{z} \exp \left\{ \frac{i \hbar z^2}{2(F_2 - F_1)v} + \frac{i \varepsilon z}{(F_2 - F_1)v} + i \gamma_2 \ln z \right\} \quad \text{при } |z| \rightarrow \infty, \quad (10)$$

$$b_0(z) \approx B_1 \exp(-i \gamma_1 \ln z) [1 + O(z)] + B_1' z [1 + O(z)] \quad \text{при } z \rightarrow 0. \quad (11)$$

Для того чтобы выразить вероятности  $W_k$  через коэффициенты  $B_k$ , найдем связь между коэффициентами  $B_k$  в (10), (11) и  $A_k$  в (4). Для этого вычислим интеграл (7) методом перевала с использованием асимптотик (10), (11) для функции  $b_0(z)$ . После подстановки асимптотики (10) подынтегральное выражение в (7) распадается на два слагаемых, каждое из которых при  $|t| \rightarrow \infty$  обладает перевальной точкой, лежащей в области больших  $|z|$ , так что использование асимптотики (10) оправдано. В частности при  $t \rightarrow -\infty$  перевальными точками являются  $z_1 = (F_0 - F_1) v |t| / \hbar$  и  $z_2 = [(F_2 - F_1) v |t| - \varepsilon] / \hbar$  ( $z_1, z_2 \rightarrow +\infty$ ), так что вычисление интеграла (7) при  $t \rightarrow -\infty$  дает граничное условие для  $b_0(z)$  при  $z \rightarrow +\infty$ . Выбирая в качестве контура  $L$  любую из линий

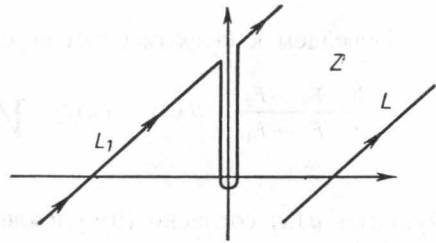


Рис.

$$z = (F_0 - F_1) v |t| / \hbar + \tau e^{i \frac{\pi}{4}}$$

или

$$z = [(F_2 - F_1) v |t| - \varepsilon] / \hbar + \tau e^{i \frac{\pi}{4}} \quad (-\infty < \tau < \infty)$$

(рис.), вычисляя интеграл (7) и используя условие (3), получаем в качестве граничного условия для  $b_0(z)$  при  $z \rightarrow +\infty$  выражение (10) с коэффициентами

$$|B_0^+| = [\hbar / (F_0 - F_1) v]^{1/2}, \quad B_2^+ = 0. \quad (12)$$

Коэффициенты  $A_k^+$  ( $k \geq 0$ ), а следовательно, и вероятности  $W_k$ , можно связать с коэффициентами  $B_0^-, B_2^-$  и  $B_1$ . Для этого достаточно

найти асимптотику  $C_0(t)$  при  $t \rightarrow +\infty$  с помощью интеграла (7). При этом в качестве контура интегрирования удобно выбрать контур  $L_1$  (см. рис.). Вычисление интеграла дает

$$C_0(t) \approx B_0^- \sqrt{\frac{(F_0 - F_1)v}{\hbar}} \exp\left\{\frac{F_0 vt^2}{2i\hbar} - i(\gamma_1 + \gamma_2) \ln[(F_0 - F_1)vt e^{-i\pi}/\hbar]\right\} - \\ - \frac{B_2^-}{t} \sqrt{\frac{\hbar}{(F_2 - F_1)v}} \exp\left\{\frac{F_2 vt^2}{2i\hbar} + \frac{\varepsilon t}{i\hbar} + i\gamma_2 \ln[(F_2 - F_1)vt e^{-i\pi}/\hbar]\right\} + \\ + \frac{B_1}{t} \Gamma(1 - i\gamma_1) \frac{i}{\sqrt{2\pi}} (1 - e^{-2\pi\gamma_1}) \exp\left\{-\frac{F_1 vt^2}{2i\hbar} + i\gamma_1 \ln t - i\frac{\pi}{4} + \frac{\pi\gamma_1}{2}\right\}. \quad (13)$$

Первые два члена в (13) соответствуют вкладу в интеграл от перепетальных точек, последний — вкладу от интеграла по контуру, огибающему точку  $z=0$ .

Сравнивая (13) с (4), находим

$$W_0 = |B_0^-|^2 \exp[-2\pi(\gamma_1 + \gamma_2)] \frac{(F_0 - F_1)v}{\hbar}, \\ W_1 = |B_1|^2 (1 - e^{-2\pi\gamma_1}) \frac{(F_0 - F_1)v}{i\hbar}, \quad (14) \\ W_2 = |B_2^-|^2 \frac{(F_0 - F_2)}{\gamma_2(F_2 - F_1)} \exp 2\pi\gamma_2.$$

Перейдем к безразмерным переменным:

$$x = z \frac{\hbar}{\varepsilon} \frac{F_0 - F_2}{F_0 - F_1}; \quad y(x) = b_0(z) \cdot \sqrt{\frac{(F_0 - F_1)v}{\hbar}} \exp\left[-\frac{i\hbar z^2}{2(F_0 - F_1)v} + i\gamma_1 \ln z\right]. \quad (15)$$

Функция  $y(x)$  согласно (9) удовлетворяет уравнению

$$v \frac{d^2 y}{dx^2} - i \left( x + 1 + \frac{v\gamma_1}{x} \right) \frac{dy}{dx} + \gamma_2 y = 0, \quad (16)$$

где

$$v = \frac{(F_2 - F_1)(F_0 - F_2)\hbar v}{(F_0 - F_1)\varepsilon^2}. \quad (17)$$

Согласно (15), (10) и (12) при  $x \rightarrow +\infty$

$$y(x) \approx \exp(-i\gamma_2 \ln x)$$

(здесь и в дальнейшем опускаем в  $y(x)$  постоянные множители, по модулю равные единице). При  $x \rightarrow -\infty$  и  $x \rightarrow 0$  имеем согласно (15), (10), (11):

$$y(x) \approx b e^{-i\gamma_2 \ln x} + \frac{c}{x} e^{\frac{ix^2}{2v} + \frac{ix}{v} + i(\gamma_1 + \gamma_2) \ln x} \quad \text{при } x \rightarrow -\infty e^{i\pi}, \quad (18)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} y(x) = a, \quad (19)$$

причем коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  связаны с вероятностями перехода (14) соотношениями

$$W_0 = |b|^2 e^{-2\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}; \quad W_1 = |a|^2 (1 - e^{-2\pi\gamma_1}); \quad W_2 = \frac{|c|^2}{v\gamma_2} e^{2\pi\gamma_2}. \quad (20)$$

Вероятность  $W_0$  была вычислена в [2]:

$$W_0 = \exp[-2\pi(\gamma_1 + \gamma_2)]. \quad (21)$$

Поскольку выполняется условие нормировки  $W_0 + W_1 + W_2 = 1$ , для нахождения вероятностей  $W_1$  и  $W_2$  достаточно определить любую из постоянных  $a$  или  $c$  в (18), (19) (для определенности ниже будет вычисляться коэффициент  $a$ ).

Как видно из (16)–(20), вероятности  $W_k$  зависят лишь от трех безразмерных параметров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $v$ , в то время как из входящих в исходную систему уравнений (2) величин можно составить пять независимых безразмерных параметров.

### Точное решение

Точное решение уравнения (16) можно получить в двух предельных случаях, когда параметр  $v$  равен нулю и бесконечности. Первый из этих случаев (термы  $U_1$  и  $U_2$  параллельны) исследован в [1]. Второй предел соответствует пересечению трех термов в одной точке ( $\varepsilon = 0$ ) и будет рассмотрен ниже. При этом удобно сделать замену переменной  $x = \xi \sqrt{v}$ , после чего уравнение (16) принимает вид

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - i \left( \xi + \frac{1}{\sqrt{v}} + \frac{\gamma_1}{\xi} \right) \frac{dy}{d\xi} + \gamma_2 y = 0. \quad (22)$$

Решением этого уравнения при  $v = \infty$ , удовлетворяющим при  $\xi \rightarrow +\infty$  условию  $y(\xi) \approx \exp[-i\gamma_2 \ln \xi]$ , является

$$y(\xi) = e^{-\gamma_2 \frac{\pi}{4}} \Psi \left( \frac{i\gamma_2}{2}, \frac{1 - i\gamma_1}{2}, \frac{\xi^2}{2} \cdot e^{i \frac{\pi}{2}} \right), \quad (23)$$

где  $\Psi(a, \gamma, z)$  — вырожденная гипергеометрическая функция [7]. Учитывая, что  $\lim_{z \rightarrow 0} \Psi(a, \gamma, z) = \Gamma(1 - \gamma) / \Gamma(a - \gamma + 1)$ , находим

$$|a|^2 = [1 + e^{-\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}] / [1 + e^{-\pi\gamma_1}]. \quad (24)$$

Таким образом, для вероятностей  $W_1$  и  $W_2$  имеем

$$W_1 = (1 - e^{-\pi\gamma_1}) (1 + e^{-\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}), \quad W_2 = e^{-\pi\gamma_1} (1 - e^{-\pi\gamma_2}) (1 + e^{-\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}). \quad (25)$$

### Малые и большие $v$

Если параметр  $v$  отличен от нуля и бесконечности, то точное решение уравнения (16) получить не удастся. Однако можно получить приближенные решения в двух случаях, соответствующих малым и большим значениям параметра  $v$ .

Сначала рассмотрим достаточно малые значения  $v$ . Физически этому случаю могут отвечать две возможности: термы  $U_1$  и  $U_2$  расположены далеко друг от друга ( $\varepsilon$  велико) и термы  $U_1$  и  $U_2$  почти параллельны друг другу ( $F_1$  близко к  $F_2$ ). Будем считать, что выполнены условия

$$v \ll 1, \quad v\gamma_1 \ll 1, \quad v\gamma_2 \ll 1. \quad (26)$$

Это дает возможность использовать для решения уравнения (16) метод пограничного слоя. Как при  $x \gg 1$ , так и в области

$$\max(v, v\gamma_2, v\gamma_1) \ll x \ll 1, \quad (27)$$

в качестве нулевого приближения для  $y(x)$  можно использовать

$$y(x) = \exp[-i\gamma_2 \ln(x+1)]. \quad (28)$$

В области  $0 \leq x \ll 1$  можно опустить в уравнении (16) член  $ix \frac{dy}{dx}$ .

Решение получающегося при этом уравнения можно выразить через вырожденные гипергеометрические функции [7]. Определяя произвольные постоянные путем сшивания этого решения с решением (28) в области (27), для  $y(x)$  в области  $0 \leq x \ll 1$  получаем

$$y(x) \approx e^{v\gamma_1\gamma_2 \cdot \frac{\pi}{2} - \frac{ix}{2v} (v\sqrt{1+4v\gamma_2} - 1)} \Psi \left( -iv\gamma_1\gamma_2, -i\gamma_1; \frac{ix}{v} \right). \quad (29)$$

Используя (29) и (19), для  $|a|^2$  находим

$$|a|^2 = 1 - \frac{\exp(2\pi v\gamma_1\gamma_2) - 1}{\exp(2\pi\gamma_1) - 1}. \quad (30)$$

Из (30) следует, что  $1 - |a|^2$  является монотонно убывающей функцией параметра  $\gamma_1$ , так что  $\max(1 - |a|^2) = v\gamma_2$ , т. е. при выполнении неравенств (26)  $|a|^2$  практически совпадает с единицей, и, следовательно,

$$W_1 \approx 1 - \exp(-2\pi\gamma_1). \quad (31)$$

В предельном случае строго параллельных термов ( $v=0$ ) формула (31) становится точной, что согласуется с результатами работы [1]. Отметим, что (31) совпадает с формулой Ландау—Зинера [3], т. е. при выполнении условий (26) переходы с термина  $U_0$  на терм  $U_1$  происходят фактически независимо от присутствия в системе термина  $U_2$ .

Рассмотрим случай достаточно больших  $v$ . Физически этот случай отвечает близко расположенным термам  $U_1$  и  $U_2$  с сильно различающимися наклонами  $F_1$  и  $F_2$ . При выполнении условия

$$v\gamma_1 \gg 1 \quad (32)$$

член  $i \frac{dy}{dx}$  в (16) при всех  $x > 0$  мал по сравнению с  $i \left( x + \frac{v\gamma_1}{x} \right) \frac{dy}{dx}$ , так что при больших  $v\gamma_1$  решение уравнения (16) всюду (при  $x > 0$ ) близко к решению предельного уравнения, соответствующего  $v = \infty$  (см. формулу (23)). Поэтому при достаточно больших значениях параметра  $v\gamma_1$  для вероятности перехода  $W_1$  приближенно справедлива формула (25). Это означает, что точные формулы (25), полученные для случая трех термов, пересекающихся в одной точке, можно использовать для приближенного расчета вероятностей неадиабатических переходов в весьма широкой области значений параметров, когда выполняется условие (32). Следует отметить, что поскольку при  $v$  не равных нулю и бесконечности, выражения (25) и (31) для  $W_1$  являются приближенными, вероятность  $W_2$  можно находить с помощью соотношения  $W_1 + W_2 + W_0 = 1$ , если  $W_1$  не слишком близко к единице. В противном случае ошибка, совершаемая при вычислении  $W_1$ , может оказаться сравнимой с самой величиной вероятности  $W_2$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Демков Ю. Н., Ошеров В. И. ЖЭТФ, 53, 1589, 1967; Ошеров В. И. «Физика твердого тела», 10, 30, 1968.
2. Воротынецев М. А., Догонадзе Р. Р., Кузнецов А. М. «Физика твердого тела», 12, 1605, 1970.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
4. Де Брейн Н. Г. Асимптотические методы в анализе. М., ИЛ, 1961.
5. Быховский В. К., Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я. ЖЭТФ, 47, 750, 1964.
6. Уиттекер Э., Ватсон Г. Курс современного анализа, т. 1. М., Физматгиз, 1961.
7. Бейтман Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции, т. I. М., «Наука», 1965.

Поступила в редакцию  
17.12 1970 г.

Кафедра  
химической механики