Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 2 — 1973

УДК 537.311

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

К ТЕОРИИ АДИАБАТИЧЕСКИХ И НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ I. РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДА

В работе исследуется выражение для вероятности перехода в системе двух одномерных линейных термов, имеющих наклоны разных знаков, в весьма широкой области параметров задачи (возмущения V, приводящего к переходам, и энергии системы E).

При исследовании многих электронных процессов в полярных кристаллах и жидкостях, а также атомно-молекулярных столкновений в газовой фазе необходимо вычислить вероятности неадиабатических переходов между термами системы. Подавляющее большинство работ, посвященных рассмотрению таких процессов, выполнено в рамках полуклассического приближения, когда движение вдоль координат медленной подсистемы описывается классическим образом. Однако такое приближение является оправданным лишь для достаточно больших положительных энергий системы, когда точки поворота на всех термах лежат вне области неадиабатичности, где происходят переходы между термами. В настоящей работе исследуются выражения для вероятности перехода в более широкой области энергий, а также получены формулы для усредненной вероятности перехода как при высоких, так и при низких температурах.

В двухуровневом приближении, когда волновая функция системы $\psi(r, q)$ дается в виде линейной комбинации двух канальных электронных волновых функций [1]:

$$\psi(r, q) = \chi(q)\varphi(r, q) + \chi'(q)\varphi'(r, q), \tag{1}$$

для волновых функций медленной подсистемы $\chi(q)$, $\chi'(q)$ получается связанная система уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi}{dq^2} + [E - U(q)]\chi + V\chi' = 0,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\chi'}{dq^2} + [E - U'(q)]\chi' + V\chi = 0,$$

где U (U') — канальные термы для медленной подсистемы, E — полная энергия системы, отсчитанная от точки пересечения термов U, U'; V — матричный элемент возмущения, приводящего к переходам с терма $U(q)$ на терм $U'(q)$, между электронными функциями $\varphi(r, q)$ и $\varphi'(r, q)$. Исследование выражений для вероятностей перехода проведем в простейшем случае одномерных линейных термов $U=Fq$, $U'=-F'q$ $(F, F'>0)$ и постоянного матричного элемента V. В работах [2, 3] показано, что в этом случае для нахождения вероятностей перехода p, Q достаточно решить формальную систему двух уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} 2i \frac{dg}{d\xi} &= (\xi^2 - \nu) g + sg', \\ -2i \frac{dg'}{d\xi} &= (\xi^2 - \nu) g' + sg \end{aligned} \tag{2}$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \xi \to -\infty \quad & |g| \to 1; \; g' \to 0, \\ \xi \to +\infty \quad & Q = \frac{1}{|g|^2}; \; p = \left|\frac{g'}{g}\right|^2. \end{aligned} \tag{3}$$

Вероятность перехода p в электронное состояние $\varphi'(r, q)$ зависит от двух безразмерных параметров, которые удобно выбрать в следующем виде:

$$s = \frac{V}{\Delta E} \cdot \frac{2\sqrt{FF'}}{F+F'}, \; \nu = \frac{E}{\Delta E}, \; \Delta E = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{1/3} \cdot (F^{-1} + F'^{-1})^{-2/3}. \tag{4}$$

В весьма широкой области значений параметров s, ν можно получить аналитические формулы для вероятности p.

Теория возмущений

При достаточно малых значениях параметра s вероятность p равна

$$p = p_0 + p_1 + \ldots, \; p_0 = \pi s^2 \Phi^2(-\nu), \tag{5}$$

$$p_1 = \pi s^4 \Phi(-\nu) \left\{ \int_0^\infty dx \Phi(2x - \nu) K_0(2x^{3/2}) - \pi \Phi^3(-\nu) \right\},$$

где $\Phi(z)$ — функция Эйри [4], $K_0(z)$ — функция Макдональда [5]. Поэтому формула $p \simeq p_0$, полученная в [4], может использоваться при выполнении следующих условий:

$$\begin{aligned} & s \ll 1 \text{ при } |\nu| \lesssim 1, \\ & \gamma \ln|\nu| \equiv \frac{s^2}{8\sqrt{|\nu|}} \ln|\nu| \ll 1 \text{ при } |\nu| \gg 1. \end{aligned} \tag{6}$$

Таким образом, при достаточно больших положительных или отрицательных значениях энергии E формула $p \simeq p_0$, полученная в рамках теории возмущений, справедлива даже при немалых значениях возмущения $V (s \gtrsim 1)$.

При достаточно больших положительных значениях энергии E, когда выполняются условия

$$\nu \gg s, \; \nu \gg 1 \tag{7}$$

для вероятности перехода p получается (после усреднения по большой квазиклассической фазе) формула [3]:

$$p = \frac{1 - e^{-2\pi\gamma}}{1 - \frac{1}{2} e^{-2\pi\gamma}}, \tag{8}$$

где параметр $\gamma = s^2/8\sqrt{|\nu|}$ переходит в параметр теории Ландау — Зинера [4] $V^2/\hbar v(F+F')$, если скорость медленной подсистемы v определить как $\sqrt{\frac{2E}{m}}$. Формула (8) может быть получена (см., например, работу [6]) в рамках классического описания движения медленной подсистемы с учетом точек поворота на обоих термах, если при каждом прохождении точки пересечения термов использовать формулу Ландау—Зинера [4] $p = 1 - e^{-2\pi\gamma}$ и $q = e^{-2\pi\gamma}$.

При $\gamma \ll 1$, $\nu \gg 1$ формулы (5), (8) переходят в формулу Ландау [4] $p \simeq 4\pi\gamma$. В обратном случае при выполнении условия $\gamma \gg 1$, а также (7) вероятность перехода p близка к единице.

При достаточно больших отрицательных значениях энергии E, когда выполняются условия

$$-\nu \gg s; \; -\nu \gg 1, \tag{9}$$

вероятность перехода p экспоненциально мала [3]:

$$p = B(\gamma)\, e^{-\sigma_{\text{ад}}}; \; B(\gamma) = \frac{2\pi}{\gamma\,[\Gamma(\gamma)]^2}\, e^{-2\gamma + 2\gamma \ln \gamma}, \tag{10}$$

$$\sigma_{\text{ад}} = \int \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [U_{\text{ад}}(q) - E] \right\}^{1/2} dq = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \sqrt{s}\, |\nu + s|\, F\left(-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 2; \frac{\nu + s}{s}\right),$$

$$U_{\text{ад}}(q) = \frac{F - F'}{2} q - \sqrt{\frac{(F + F')^2}{4} q^2 + V^2}. \tag{11}$$

В области $\gamma \ll 1$, $-\nu \gg 1$ формула (10) совпадает с формулой теории возмущений (5):

$$p = 2\pi\gamma e^{-\sigma_{\text{неад}}}; \; \sigma_{\text{неад}} = \int \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\min(Fq; -F'q) - E] \right\}^{1/2} dq = \frac{4}{3} |\nu|^{3/2}. \tag{12}$$

При больших значениях параметра $\gamma (\gamma \gg 1)$ для вероятности получается формула Гамова $p = e^{-\sigma_{\text{ад}}}$.

При достаточно больших значениях возмущения V $(s \gg 1)$ можно вычислить вероятность перехода p при любых значениях энергии E. Рассмотрим сначала случай

$$s \gg 1, \; \nu - s > 0, \; \gamma = \frac{s^2}{8\sqrt{|\nu|}} \gg 1. \tag{13}$$

При этом нули адиабатической частоты для системы уравнений (2), определяющиеся при решении уравнения

$$(\xi^2 - \nu)^2 - s^2 = 0 \; (\xi_k = \pm\sqrt{\nu \pm s}), \tag{14}$$

лежат на вещественной оси. В данном случае вычисление вероятности p оказывается эквивалентным расчету коэффициента отражения от одномерного потенциального барьера с минимумом в средней части для энергий ниже вершины барьера. В результате вероятность p близка к единице всюду, за исключением узких областей энергий, близких к резонансным уровням для верхнего «адиабатического» терма

$$U_{\text{ад}}^{+}(q) = \frac{F-F'}{2}q + \sqrt{\frac{(F+F')^2}{4}q^2 + V^2},$$

так что после усреднения по небольшому интервалу энергий E получаем $p \simeq 1$.

Аналогичным образом с экспоненциальной точностью $p=1$ также в области

$$s \gg 1, \ s > \nu > -s, \tag{15}$$

если только ν не слишком близко к $(-s)$, так что выполняется условие $\nu + s \gg \frac{1}{\sqrt{s}}$.

В области достаточно больших отрицательных значений энергии, когда выполняются условия

$$s \gg 1, \ \nu + s < 0, \tag{16}$$

причем $|\nu + s| \gg \frac{1}{\sqrt{s}}$, все нули адиабатической частоты (14) лежат на мнимой оси и $\xi_k = \pm i\sqrt{|\nu \pm s|}$. При выполнении условий (16) $\gamma \gg 1$ можно воспользоваться методом Покровского и Халатникова [7], учитывая лишь ближайшую к оси точку поворота $-i\sqrt{|s+\nu|}$; при этом ситуация оказывается эквивалентной надбарьерному отражению от одномерного потенциального барьера, и вероятность перехода p определяется формулой Гамова

$$p = e^{-\sigma_{\text{ад}}}, \tag{17}$$

где $\sigma_{\text{ад}}$ дается (11).

В узкой области энергий, когда

$$|\nu + s| \leqslant \frac{1}{\sqrt{s}} \ (\ll 1), \tag{18}$$

вероятность перехода p быстро изменяется от $p=1$ до $p=e^{-\sigma_{\text{ад}}}$:

$$p = \frac{1}{1+e^{\sigma_{\text{ад}}}}, \ \sigma_{\text{ад}} \simeq -\pi\sqrt{\frac{s}{2}}(\nu + s). \tag{19}$$

Приведенные выше выражения для вероятности перехода p показывают, что имеются две характерные области значений параметров: область достаточно малых значений возмущения («неадиабатическая» область), в которой применима формула теории возмущений (5) и область больших возмущений («адиабатическая» область), где применимы формулы $p=1$ и (17). В первой области связь V канальных термов $U(q)$ и $U'(q)$ достаточно мала, так что вероятность перехода, зависящая от V степенным образом, мала по сравнению с единицей. В «адиабатической» области, напротив, связь канальных термов велика, что отвечает многократным переходам электронной подсистемы из состояния φ в φ' и обратно. В то же время при переходе к адиабатическим термам $U_{\text{ад}}(q) = \frac{F-F'}{2}q \pm \sqrt{\frac{(F+F')^2}{4}q^2 + V^2}$ ситуация оказывается противоположной. Например, в последнем случае неадибатические переходы между термами $U_{\text{ад}}$ происходят с очень малой (экспоненциальной по возмущению) вероятностью, так, что при вычислении вероятности перехода p можно фактически учитывать лишь нижний адиабатический терм. В области, лежащей между указанными областями, взаимодействие как между канальными термами U, U', так и между адиабатическими термами $U_{ад}$ оказывается немалым, вследствие чего формулы оказываются более громоздкими (см. формулы (8) и (10)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. М., «Мир», 1969.
2. Быховский В. К., Никитин Е. Е., Овчинникова М. Я. ЖЭТФ, **47**, 750, 1964.
3. Овчинникова М. Я. ДАН СССР, **161**, 641, 1965.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
5. Бейтман Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции, т. 2. М., «Наука», 1966.
6. Holstein T. «Ann. Phys.», **8**, 325, 1959.
7. Покровский В. Л., Халатников И. М. ЖЭТФ, **40**, 1713, 1961.

Поступила в редакцию
24.11 1971 г.

Кафедра
химической механики