

ПЛАЗМОННО-ФОНОННЫЙ МЕХАНИЗМ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕХОДА $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ ПРИ СКОЛЬЗЯЩЕМ РАССЕЯНИИ АТОМА ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

И. М. Павличенков*

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 апреля 2012 г.

В рамках полуклассической теории неadiaбатических переходов рассчитана вероятность безызлучательного перехода $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ при скользящем рассеянии атома водорода с энергией порядка 1 кэВ на поверхности Au и LiF. Переходы вызваны взаимодействием атома с полями соответственно поверхностных плазмонов и оптических фононов. Развита формализм, позволяющий выйти за рамки приближения, основанного на методе зеркального изображения зарядов. Значение вероятности для рассеяния на LiF достаточно велико для экспериментального наблюдения эффекта. Найдена вероятность этого перехода при движении атома параллельно поверхности металла.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия атомов с поверхностью твердого тела важно как для прикладных, так и для фундаментальных исследований. Особый интерес представляет процесс рассеяния атомов и ионов, падающих под скользящим углом к поверхности. Такое «скользящее рассеяние» возможно благодаря поверхностному каналированию, когда движение налетающей частицы определяется ее взаимодействием с цепочкой или плоскостью атомов решетки, расположенных на поверхности твердого тела. Для углов падения $\theta < 10^\circ$ налетающая частица при сближении с поверхностью испытывает почти зеркальное отражение. Кроме короткодействующего взаимодействия, определяющего траекторию атомной частицы, на нее действуют силы, возникающие из-за поляризации твердого тела ее зарядами. Это дальнедействующее поляризационное взаимодействие ответственно, в частности, за квантовые переходы в атоме или ионе.

Кинематика скользящего рассеяния быстрых атомных частиц с энергией порядка или больше 1 кэВ характеризуется двумя скоростными режимами: быстрым, для движения параллельно

поверхности, и медленным, для перпендикулярного движения. Соответственно имеются две временные шкалы — обстоятельство, которое приводит к интересным физическим эффектам. Примером могут служить процессы резонансной передачи заряда, хорошо изученные как экспериментально [1], так и теоретически [2]. Упругое скользящее рассеяние легких нейтральных атомов на поверхности LiF и NaCl наблюдалось в недавних работах [3, 4]. При энергии атомов водорода 1 кэВ их длина волны де Бройля порядка 0.01 \AA , что значительно меньше межатомных расстояний в кристалле. Обнаруженную в этих экспериментах дифракцию атомов при угле падения около 1° можно объяснить, используя концепцию двух движений и их слабой связи [5].

Неупругое скользящее рассеяние с возбуждением нейтральных атомов исследовано менее подробно. Из наиболее интересных следует упомянуть серию работ, посвященных резонансному когерентному возбуждению налетающего атома (эффект Окурокова [6]). В настоящей работе рассчитывается вероятность безызлучательного перехода $2s \rightarrow 2p$ при скользящем рассеянии атома водорода на поверхности Au и LiF. Движение атома аппроксимируется классической траекторией, соответствующей зеркальному отражению атома от поверхности. Поляризационное взаимодействие описывается взаимо-

*E-mail: pavlichenkov@yahoo.com, saper@mbslab.kiae.ru

действием атома с полями поверхностных плазмонов для металла и поверхностных оптических фононов для ионного кристалла LiF. Эти моды коллективного движения зарядов наиболее существенны. Взаимодействием с объемными модами можно пренебречь, если атом находится над поверхностью твердого тела. Следует отметить, что предлагаемая динамическая теория поляризационного взаимодействия выгодным образом отличается от широко распространенного приближения, основанного на методе зеркального изображения зарядов. Это приближение, оправданное для малых скоростей и больших расстояний, не позволяет описать ряд интересных физических эффектов.

Квантовые переходы между атомными состояниями вызваны медленным движением. Процесс можно рассматривать в адиабатическом приближении, так как выполняется условие $\Omega\tau \gg 1$, где Ω — частота поверхностных колебаний, τ — характерное время взаимодействия атома с поверхностью. Как известно, переходы происходят в процессе эволюции системы в результате нарушения адиабатичности при некоторых значениях времени t . В рассматриваемой задаче впервые обнаружена специфическая область неадиабатичности с регулярной цепочкой точек ветвления, характерной для точно решаемой модели Демкова [7]. Ранее подобная область наблюдалась при качественной перестройке адиабатических состояний в модельной задаче двух кулоновских центров [8].

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Полный гамильтониан рассматриваемой задачи можно записать следующим образом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 + V_{sr}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + H_{at}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\Omega(k) \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + V_{lr}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Здесь первое слагаемое — кинетическая энергия центра масс налетающего атома, \mathbf{R} — координата центра масс, H_{at} — гамильтониан свободного атома водорода, зависящий от координаты относительного движения \mathbf{r} , V_{sr} — короткодействующий потенциал взаимодействия атома водорода с атомами решетки, а V_{lr} — дальнедействующий поляризационный потенциал, четвертое слагаемое представляет собой гамильтониан поверхностных колебаний твердого тела, $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ и $a_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения

соответствующих возбуждений с частотой Ω и волновым вектором \mathbf{k} .

С гамильтонианом (2.1) задача может быть решена с помощью метода, предложенного Гольдбергером и Ватсоном [9]. Решение можно упростить, считая, что первые два слагаемых гамильтониана, ответственные за каналирование, формируют классическую траекторию

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{v}_{\parallel}t + \hat{z}(Z_0 + v_{\perp}|t|), \quad (2.2)$$

где $\mathbf{v}(\mathbf{v}_{\parallel}, \mathbf{v}_{\perp})$ — скорость налетающего атома, имеющая две составляющие: параллельно поверхности, $v_{\parallel} = v \cos \theta$, и перпендикулярно ей, $v_{\perp} = v \sin \theta$. Время отсчитывается от точки траектории Z_0 , находящейся на кратчайшем расстоянии от поверхности. Эта величина зависит от скорости атома и угла падения [1]. Ось Z перпендикулярна поверхности, а \hat{z} — единичный вектор в направлении этой оси. Условия применимости такого полуклассического подхода будут рассмотрены ниже.

2.1. Поляризационное взаимодействие

Поляризационное взаимодействие, ответственное за квантовые переходы в атоме водорода, возникает благодаря взаимодействию атома с электромагнитным полем поверхностных мод колебаний зарядов: плазмонов в металлах и оптических фононов в ионных кристаллах. Обе моды рассматриваются в модели желе, следуя соответственно работам [10] и [11, 12]. Если пренебречь эффектами запаздывания, то волну электростатического потенциала коротковолновых плазмонов или длинноволновых фононов в точке $\mathbf{r}(\boldsymbol{\rho}, z)$ можно представить, используя трансляционную инвариантность в направлении поверхности распространения, в виде

$$\Phi(\boldsymbol{\rho}, z) = \phi(z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} - i\Omega t), \quad (2.3)$$

где $\phi(z)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} - k^2\phi = 0. \quad (2.4)$$

Для нормального колебания плазмонов, $\Phi_{\mathbf{k}} = \Gamma_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho} - kz)$, частота, определенная из граничных условий, равна

$$\Omega(k) = \frac{1}{2} \left(\beta k + \sqrt{2\omega_p^2 + \beta^2 k^2} \right), \quad (2.5)$$

где $\omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$ — плазменная частота, $\beta = \sqrt{3/5} v_F$ — скорость звука в нейтральной среде,

v_F — скорость электрона у поверхности Ферми. Дисперсией частоты оптических фононов можно пренебречь, и в этом приближении она равна

$$\Omega = (Q_s - Q_\infty) \sqrt{(\omega_L^2 + \omega_T^2)/2}. \quad (2.6)$$

Здесь ω_L и ω_T — частоты объемных продольных и поперечных фононов, а $Q = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1)$, где в качестве ε используется статическая (s) или высокочастотная (∞) диэлектрическая постоянная. Нормировочная постоянная Γ_k определяется при квантовании колебательных возбуждений из условия равенства энергии нулевых колебаний моды величине $\hbar\Omega/2$. Она равна для плазмонов и оптических фононов соответственно

$$\Gamma_k = \left[\frac{\pi \hbar \omega_p^4}{k S \Omega(k) (2\Omega^2(k) + \omega_p^2)} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

и $\Gamma_k = \left(\frac{\pi \hbar \Omega}{k S} \right)^{1/2},$

где S — площадь поверхности твердого тела. В результате квантованный электрический потенциал над поверхностью приобретает вид

$$\Phi(\rho, z) = \sum_{\mathbf{k}} \Gamma_k \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\rho} + a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\rho} \right) e^{-kz}. \quad (2.8)$$

Суммирование по волновому вектору распространяется до величины $k_c = \omega_p/v_F = 0.98 \text{ \AA}^{-1}$ для плазмонов или $k_c = \pi/d = 0.78 \text{ \AA}^{-1}$ (d — постоянная кристаллической решетки) для фононов.

Рассмотрим в качестве примера взаимодействие неподвижного заряда q с поверхностью металла. Используя потенциал взаимодействия $q\Phi(0, Z)$, найдем изменение энергии электрона во втором порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned} \Delta E(Z) &= - \sum_{\mathbf{k}} \frac{q^2 \Gamma_k^2 e^{-2kZ}}{\hbar \Omega(k)} = \\ &= - \frac{S}{2\pi} \int_0^{k_c} \frac{q^2 \Gamma_k^2 e^{-2kZ}}{\hbar \Omega(k)} k dk \approx \\ &\approx - \frac{q^2}{4Z} + 0.27 \frac{\beta q^2}{\omega_p Z^2} + \dots \quad (2.9) \end{aligned}$$

Видно, что разложение при больших Z проводится по параметру $\beta/\omega_p Z$, где $\beta/\omega_p \sim 1 \text{ \AA}$. Поэтому на расстояниях от поверхности, намного больших 1 \AA , дисперсией плазмонов можно пренебречь и выражения для амплитуд Γ_k плазмонов и фононов совпадают. Это приближение используется в дальнейшем.

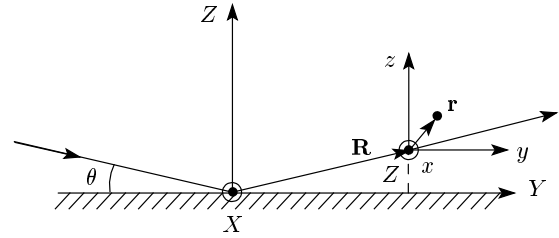


Рис. 1. Системы координат, используемые для описания траектории атома водорода, испытывающего зеркальное отражение от поверхности твердого тела, и движения электрона в атоме

Заметим, что вклад объемных плазмонов в энергию взаимодействия (2.9) порядка $\beta q^2/\omega_p Z^2$.

Аналогичным образом вычисляется энергия взаимодействия заряда с поверхностью ионного кристалла. На больших расстояниях выражение для нее приобретает, в соответствии с классической электродинамикой, дополнительный множитель Q_s .

2.2. Полуклассическая теория перехода $2s-2p$

В классическом приближении для движения атома задача сводится к решению уравнения Шредингера с гамильтонианом, зависящим от времени. Взаимодействие атома водорода с поверхностью металла или ионного кристалла описывается выражением $e\Phi(\mathbf{r}_p) - e\Phi(\mathbf{r}_e)$, где \mathbf{r}_p (\mathbf{r}_e) — радиус-вектор протона (электрона) относительно начала координат (см. рис. 1). Выделяя координату относительного движения \mathbf{r} и координату центра масс (2.2), найдем зависящий от времени гамильтониан задачи

$$\begin{aligned} H(t) &= H_{at}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \Omega(k) \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} e \Gamma_k [g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{||} t) + \text{c.c.}] \times \\ &\times \exp\{-k(Z_0 + v_{\perp}|t|)\}, \quad (2.10) \end{aligned}$$

где выражение $g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1 - \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - kz)$, ответственное за взаимодействие электрона с поверхностью, получено в приближении $m/M \ll 1$.

Решение нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = H(t)\Psi \quad (2.11)$$

представляется в виде разложения

$$\Psi(t) = \sum_{\nu, n} c_{\nu n}(t) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) |\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n\rangle \times \exp\{-i[\omega_{\nu} + \Omega(k_1) + \dots + \Omega(k_n)]t\}, \quad (2.12)$$

где φ_{ν} — волновые функции стационарных состояний атома водорода с энергией $\hbar\omega_{\nu}$, а функция $|\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n\rangle$ описывает систему n плазмонов (фононов) с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n$. Выделив квазивырожденные состояния $a = 2s, 2p$, участвующие в безызлучательном переходе и считая частоту поверхностных колебаний постоянной, найдем в одноквантовом приближении замкнутую систему уравнений:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_{a0} &= \sum_{\nu, \mathbf{k}} c_{\nu\mathbf{k}}(t) V_{a\nu}^*(\mathbf{k}, t) \times \\ &\times \exp\{i[\omega_a - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}]t\}, \\ i\hbar\dot{c}_{\nu\mathbf{k}} &= \sum_b c_{b0}(t) V_{\nu b}(\mathbf{k}, t) \times \\ &\times \exp\{-i[\omega_b - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}]t\}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

где

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = e\Gamma_k g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[-k(Z_0 + v_{\perp}|t|)]$$

— потенциал взаимодействия атома с поверхностью.

Уравнения (2.13) содержат две временные шкалы. Быстрое движение связано с возбуждением поверхностных колебаний с частотой порядка Ω , а медленное определяется характерным временем столкновения атома с поверхностью $\tau \sim (k_c v_{\perp})^{-1}$. Считая параметр $k_c v_{\perp} / \Omega$ малым для двух рассматриваемых поверхностей, интегрируя второе уравнение (2.13) по частям при условии $V_{\nu b}(\mathbf{k}, -\infty) = 0$, можно получить выражение

$$\begin{aligned} c_{\nu\mathbf{k}}(t) &= \frac{1}{\hbar} \sum_b \frac{V_{\nu b}(\mathbf{k}, t) c_{b0}(t)}{\omega_b - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} + i\gamma} \times \\ &\times \exp\{-i[\omega_b - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}]t\}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Подобное приближение использовалось ранее в работе [13]. Мнимое слагаемое в знаменателе учитывает возможность его обращения в нуль за счет доплеровского смещения частоты поверхностных колебаний $\Omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}$. В результате происходит спонтанное излучение плазмонов или фононов (процесс, аналогичный черенковскому излучению), которое приводит к распаду начального и конечного состояний атома и диссипации его кинетической энергии. Нетрудно видеть, что спонтанное излучение отсутствует, когда выполняются условия

$$v_{\parallel} < \begin{cases} (3\epsilon/4 - 1)v_c, & \epsilon < 8/3, \\ v_c, & \epsilon > 8/3, \end{cases} \quad (2.15)$$

где $\epsilon = Ry/\hbar\Omega$, а критическая скорость $v_c = \Omega/k_c$ равна $v_F/\sqrt{2} = 10^8$ см/с для Au и $1.2 \cdot 10^6$ см/с для LiF.

В качестве собственных значений и собственных функций атома водорода используются решения одноэлектронной кулоновской задачи [14], причем ось квантования совпадает с осью Z , перпендикулярной поверхности, как изображено на рис. 1. Подстановка решения (2.14) в первое уравнение (2.13) позволяет получить систему четырех уравнений, описывающих эволюцию состояний $2s$ и $2p$ с $m = 0, \pm 1$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dc_{a0}}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu, b, \mathbf{k}} \frac{V_{a\nu}^*(\mathbf{k}, t) V_{\nu b}(\mathbf{k}, t) c_{b0}(t)}{\omega_b - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}} \times \\ &\times \exp\{i(\omega_a - \omega_b)t\}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Удобно перейти к новым амплитудам:

$$\begin{aligned} a_s &= c_{200} \exp\left(-\frac{i\Delta t}{2}\right), \\ a_x &= \frac{-c_{211} + c_{21-1}}{\sqrt{2}} \exp\frac{i\Delta t}{2}, \\ a_y &= -i \frac{c_{211} + c_{21-1}}{\sqrt{2}} \exp\frac{i\Delta t}{2}, \\ a_z &= c_{210} \exp\frac{i\Delta t}{2}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где $\Delta = \omega_{2s} - \omega_{2p} = 1058$ МГц — дефект резонанса. Амплитуды a_x, a_y, a_z соответствуют базисным функциям $2p$ -состояния с нулевой проекцией углового момента на соответствующие оси. Система уравнений (2.16) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{a}_s &= (U_{ss} + \hbar\Delta/2)a_s - iU_{sy}a_y - U_{sz}a_z, \\ i\hbar\dot{a}_y &= iU_{ys}a_s + (U_{yy} - \hbar\Delta/2)a_y + iU_{yz}a_z, \\ i\hbar\dot{a}_z &= -U_{zs}a_s - iU_{zy}a_y + (U_{zz} - \hbar\Delta/2)a_z, \\ i\hbar\dot{a}_x &= (U_{xx} - \hbar\Delta/2)a_x, \end{aligned} \quad (2.18)$$

где действительные матричные элементы

$$U_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar} \sum_{\nu, \mathbf{k}} \frac{V_{a\nu}^*(\mathbf{k}, t) V_{\nu\beta}(\mathbf{k}, t)}{\omega_{\beta} - \omega_{\nu} - \Omega + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}} = U_{\beta\alpha} \quad (2.19)$$

вычисляются в Приложении А. Нетрудно видеть, что три из них, $U_{x\alpha}$ с $\alpha = s, z, y$, равны нулю из-за инвариантности выражения $g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ относительно отражения в плоскости траектории атома YZ .

К уравнениям (2.18) необходимо добавить начальные условия

$$\begin{aligned} a_s(-\infty) &= 1, & a_z(-\infty) &= 0, \\ a_y(-\infty) &= 0, & a_x(-\infty) &= 0. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Безызлучательный переход в состояние с нулевой проекцией на ось, перпендикулярную плоскости YZ , отсутствует, что является следствием инвариантности гамильтониана (2.10) относительно отражения в этой плоскости. Таким образом, в полуклассическом подходе передача возбуждения осуществляется за счет двух переходов.

3. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Первые три уравнения (2.18) описывают систему двух связанных каналов с возможными переходами $2s \rightarrow 2py$ и $2s \rightarrow 2pz$ при начальных условиях (2.20). Вероятность переходов зависит от параметров твердого тела Ω , k_c , скорости атома v и угла падения θ . Вероятность может быть рассчитана численным интегрированием этих уравнений, поскольку матричные элементы известны. В этой статье мы ограничимся исследованием уравнений и оценкой вероятностей переходов. При этом будет использовано условие адиабатичности медленного движения, перпендикулярного поверхности с характерным временем $\tau \sim (k_c v_\perp)^{-1}$.

Удобно ввести вместо времени t безразмерную переменную

$$\xi = k_c(Z_0 + v_\perp |t|) = k_c Z. \quad (3.1)$$

Тогда систему (2.18) можно преобразовать к виду

$$ip \frac{da_\alpha}{d\xi} = \sum_\beta H_{\alpha\beta}(\xi) a_\beta, \quad (3.2)$$

$$H_{\alpha\beta} = \frac{U_{\alpha\beta}}{U_0} + \frac{\delta_{\alpha\beta}(-1)^{l_\alpha} \delta}{2},$$

где $\delta = \hbar\Delta/U_0$, l_α — угловой момент состояния α , а величина U_0 , имеющая размерность энергии, определена формулами (A.10). Параметр

$$p = \frac{\hbar k_c v_\perp}{U_0} = \begin{cases} \theta v/v_F & \text{для столкновения Н-Ац,} \\ \theta v/v_0 & \text{для столкновения Н-LiF,} \end{cases} \quad (3.3)$$

где v_0 — скорость электрона на боровской орбите, меньше 10^{-2} при энергии атомов водорода приблизительно 1 кэВ (скорость порядка 10^7 см/с) и угле падения $\theta < 1^\circ$. Малость этого параметра гарантирует применимость адиабатического приближения.

Введя явно координаты электрона посредством базисных функций $|\alpha, \mathbf{r}\rangle$ с $\alpha = s, y, z$, преобразуем систему (3.2) в уравнение для функции $\Phi(\mathbf{r}, \xi) = \sum_\alpha a_\alpha(\xi)|\alpha, \mathbf{r}\rangle$:

$$ip \frac{d\Phi}{d\xi} = \hat{H}(\xi)\Phi, \quad \hat{H} = \sum_{\alpha, \beta} |\alpha, \mathbf{r}\rangle H_{\alpha, \beta} \langle \beta, \mathbf{r}|. \quad (3.4)$$

В адиабатическом приближении решение этого уравнения ищется в виде разложения

$$\Phi(\mathbf{r}, \xi) = \sum_j A_j(\xi) \phi_j(\mathbf{r}, \xi) \times \exp \left\{ -\frac{i}{p} \int_0^\xi E_j(\xi') d\xi' \right\} \quad (3.5)$$

по собственным функциям

$$\phi_j(\mathbf{r}, \xi) = \sum_\alpha b_{j\alpha}(\xi) |\alpha, \mathbf{r}\rangle \quad (3.6)$$

гамильтониана $\hat{H}(\xi)$ при фиксированном значении параметра ξ . Собственные значения $E_j(\xi)$ этого гамильтониана в дальнейшем называются адиабатическими термами в отличие от диабатических термов $H_{\alpha\alpha}(\xi)$. При $\xi \rightarrow \infty$ адиабатические и диабатические термы переходят в уровни энергии состояний $2s$ ($E_s = \hbar\Delta/2$) и $2p$ ($E_p = -\hbar\Delta/2$) атома водорода. Как будет видно из дальнейшего, квантовые переходы происходят на определенных расстояниях от поверхности вблизи особых точек адиабатических термов в комплексной плоскости ξ . Это обстоятельство связано с выбором решения уравнения (3.4) в виде (3.5). Собственные значения E_j находятся из условия равенства нулю определителя $\text{Det}\{H_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta} E\}$, который является аналитической функцией ξ , так как матричные элементы $U_{\alpha\beta}$ аналитичны. Поэтому его решением может быть только одна аналитическая функция $E(\xi)$, которая имеет три ветви $E_j(\xi)$ ($j = 1, 2, 3$).

Подставив разложение (3.5) в уравнение (3.4), найдем систему уравнений для амплитуд A_j :

$$i \frac{dA_j}{d\xi} = - \sum_{j' \neq j} \left(\phi_j^* \left| \frac{d}{d\xi} \right| \phi_{j'} \right) A_{j'} \times \exp \left\{ \frac{i}{p} \int_0^\xi [E_j(\xi') - E_{j'}(\xi')] d\xi' \right\}. \quad (3.7)$$

За переходы ответствен матричный элемент неадиабатической связи

$$G_{jj'}(\xi) = \left(\phi_j^* \left| \frac{d}{d\xi} \right| \phi_{j'} \right), \quad (3.8)$$

который характеризует взаимодействие адиабатических состояний. Вблизи особой точки его величина резко возрастает при вещественных ξ [15], что

позволяет выделить области, в которых происходят интересные нас переходы. Как будет видно из дальнейшего изложения, эти области для переходов $2s \rightarrow 2py$ и $2s \rightarrow 2pz$ расположены на разных расстояниях от поверхности. Поэтому можно использовать двухуровневое приближение, в котором матричные элементы (3.8) равны

$$G_{s\alpha}(\xi) = -G_{\alpha s}(\xi) = \frac{1}{2(1 + \eta_{s\alpha}^2)} \frac{d\eta_{s\alpha}}{d\xi}, \quad (3.9)$$

где

$$\eta_{s\alpha} = \frac{U_{ss} - U_{\alpha\alpha} + \hbar\Delta}{2U_{s\alpha}}, \quad \alpha = y, z.$$

Эта величина зависит от расстояния между двумя адиабатическими термами

$$\Delta E = E_1(\xi) - E_2(\xi) = \sqrt{(U_{ss} - U_{\alpha\alpha} + \hbar\Delta)^2 + 4U_{s\alpha}^2}. \quad (3.10)$$

Поэтому полюсы матричного элемента связаны с точками ветвления функции $E(\xi)$ в комплексной плоскости, которые расположены парами симметрично относительно вещественной оси. В простейшем случае матричный элемент (3.9) имеет простой полюс в точках ветвления ξ_0 и ξ_0^* , связывающих термы E_1 и E_2 в единую аналитическую функцию. Вблизи этих точек

$$G_{s\alpha}(\xi) = \frac{i}{4(\xi - \xi_0)}, \quad G_{s\alpha}(\xi) = -\frac{i}{4(\xi - \xi_0^*)}. \quad (3.11)$$

На действительной оси матричный элемент резко возрастает вблизи точки $\text{Re } \xi_0$. Ниже будет показано, что такая особенность для двух переходов наблюдается на больших расстояниях от поверхности, $\xi \sim \delta^{-1/3}$.

Квазирезонансные процессы с малым расщеплением уровней энергии начального и конечного атомных состояний и экспоненциальным взаимодействием между адиабатическими термами могут иметь бесконечную регулярную последовательность точек ветвления. При переходе через эти точки в направлении уменьшения $\text{Re } \xi$ дефектом резонанса можно пренебречь по сравнению с взаимодействием. Примером может служить модель Демкова [7]. В рассматриваемой задаче похожая последовательность точек ветвления существует при малых ξ , когда расщепление адиабатических термов сравнивается с их взаимодействием. Точки ветвления $\xi = \xi_1 + i\xi_2$ для двух переходов, расположенные в верхней полуплоскости, находятся из условия равенства нулю подкоренного выражения (3.10) и удовлетворяют уравнению

Таблица 1. Постоянные, входящие в уравнения (3.13) для двух переходов над поверхностью Au

	a	b	c	α
$2s \rightarrow 2pz$	-93.97	557.55	6.121	1.404
$2s \rightarrow 2py$	185.07	50.18	11.007	0.265

$$|U_{ss} - U_{\alpha\alpha} + \hbar\Delta| \pm 2iU_{s\alpha} = 0, \quad \alpha = y, z, \quad (3.12)$$

из которого следует, что имеются две независимые последовательности точек для каждого перехода. Аналитическое решение этого уравнения можно найти в пределе больших ξ_2 , интегрируя по частям интегралы (A.11), входящие в матричные элементы. В результате получается система уравнений

$$\begin{aligned} \text{tg}(2\xi_2 \pm \alpha) &= -8\xi_2^3\delta/c, \\ \xi_1 &= \frac{1}{2} \ln \left[-\frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{\xi_2\delta} \sin(2\xi_2 \pm \alpha) \right]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Численные значения постоянных a, b и c , содержащих суммы функций $g_{\alpha\beta}(n, l)$, а также угла $\alpha = \arcsin(b/\sqrt{a^2 + b^2})$, представлены в табл. 1. Для не слишком больших ξ_2 , когда $\xi^3\delta \ll 1$, точки ветвления в верхней полуплоскости образуют две эквидистантные последовательности с медленно растущей действительной частью

$$\begin{aligned} \xi_j^\pm &= \xi_{1j} + i(\pi j \mp \alpha/2), \\ \xi_{1j} &= \ln \left(8\pi^2 j^2 \sqrt{a^2 + b^2}/c \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

где j — целое число. Решение уравнений (3.13) в пределе $\xi^3\delta \gg 1$ имеет вид

$$\xi_{2j}^\pm = \pi j - \frac{\pi}{4} \mp \frac{\alpha}{2}, \quad \xi_{1j} = \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{\pi j \delta}. \quad (3.15)$$

В этой области точки ветвления приближаются к мнимой оси и оканчиваются на ней при $\xi_{2max} = \sqrt{a^2 + b^2}/\delta \sim 10^8$.

Точки ветвления для перехода $2s \rightarrow 2pz$, найденные с помощью численного решения уравнения (3.12), представлены на рис. 2 для рассеяния на поверхности LiF. Для рассеяния на поверхности золота картина аналогична. Две последовательности точек ветвления перехода $2s \rightarrow 2py$ расположены практически на одной кривой. Если исключить малые и предельно большие значения ξ_2 , то все точки расположены на прямой, почти перпендикулярной действительной оси. Такая общность поведения точек ветвления для двух каналов позволяет интерпретировать их как границу раздела двух областей.

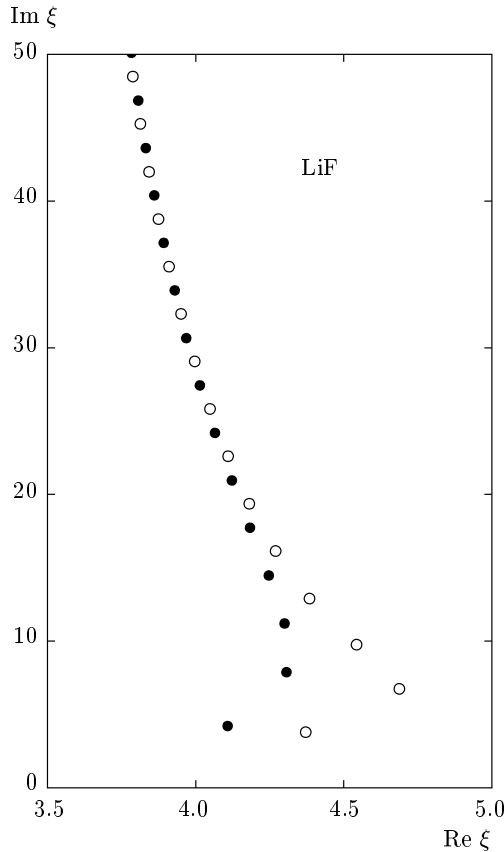


Рис. 2. Точки ветвления для перехода $2s \rightarrow 2pz$ при рассеянии на поверхности LiF, найденные с помощью численного решения уравнения (3.12): точки \circ соответствуют знаку «+», точки \bullet — знаку «-» в уравнении

Слева от этой границы можно пренебречь расщеплением адиабатических термов по сравнению с их взаимодействием для перехода $2s \rightarrow 2pz$ и, наоборот, пренебречь взаимодействием по сравнению с расщеплением для перехода $2s \rightarrow 2py$. В первом случае адиабатические функции (3.6) сводятся к симметричной и антисимметричной комбинациям атомных функций, а во втором вырождаются в атомные функции¹⁾.

При уменьшении дефекта резонанса, как следует из (3.15), цепочка точек ветвления движется как целое влево и приближается к границе, за которой происходит еще одна перестройка адиабатических состояний. Левее этой границы электрон движется в общем потенциале кулоновского центра атома и

¹⁾ Подобная граница, образованная P -точками ветвления, найдена в задаче о квазирезонансной перезарядке при исследовании термов двух кулоновских центров с зарядами $Z_1 = 1$ и $Z_2 = 1.001$ [8].

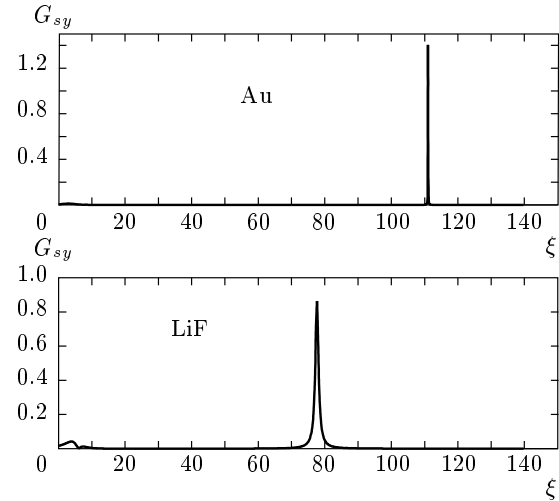


Рис. 3. Области неадиабатичности для перехода $2s \rightarrow 2py$ при рассеянии на двух поверхностях, определяемые формулой (3.9) для матричного элемента G_{sy}

атомов решетки твердого тела. Адиабатический базис (3.6) можно использовать только справа от этой границы, когда расстояние между атомом и поверхностью больше радиуса электронной орбиты, т.е. $\xi > \xi_{at} = k_c \bar{r}_{2s}$, где $\bar{r}_{2s} = 6a_0$ — среднее значение радиуса атома в $2s$ -состоянии (средний радиус атома в $2p$ -состоянии несколько меньше, $\bar{r}_{2p} = 5a_0$).

3.1. Неадиабатические переходы в канале $2s-2py$

Рассмотрим сначала переход $2s \rightarrow 2py$ с изменением магнитного квантового числа. Рассчитанная с помощью формул (3.9), (A.8) и (A.9) величина G_{sy} для рассеяний H-Au и H-LiF представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что переход в обоих случаях происходит в области больших значений действительного параметра $\xi \sim 100$ ($Z \sim 10$ нм), для которых можно использовать асимптотические значения матричных элементов (A.12) и (A.13). В этом приближении матричный элемент (3.9) вблизи точки $\xi_{0y} = [(A_{ss} - A_{yy})/\delta]^{1/3}$ аппроксимируется выражением

$$G_{sy}(\xi) = \frac{\bar{G}_{sy}}{1 + 4\bar{G}_{sy}^2(\xi - \xi_{0y})^2}, \quad (3.16)$$

где

$$\bar{G}_{sy} = \frac{3(A_{ss} - A_{yy})\xi_{0y}}{4uB_{sy}}$$

— его максимальное значение. Площадь, ограниченная кривой (3.16), равна $\pi/2$.

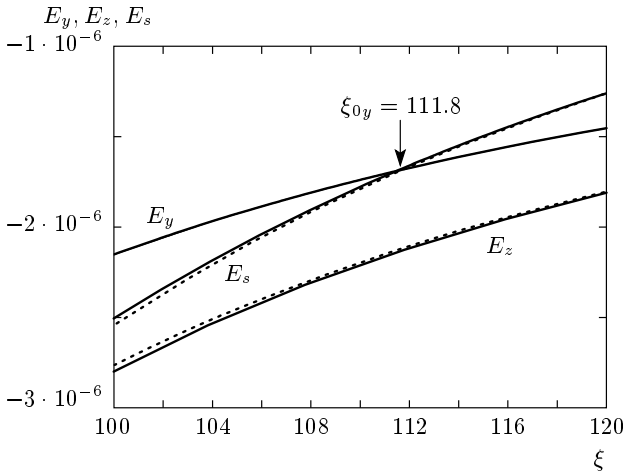


Рис. 4. Энергии (в единицах U_0) адиабатических (сплошные кривые) и диабатических (пунктирные) термов состояний $2s$, $2py$ и $2pz$ вблизи точки ξ_{0y} для поверхности LiF

На рис. 4 изображено поведение диабатических и адиабатических термов вблизи точки ξ_{0y} . Видно, что имеет место пересечение диабатических термов, характерное для модели Ландау–Зинера [14]. Модель можно использовать для вычисления вероятности рассматриваемых переходов, если на ширине области неадиабатической связи диагональные матричные элементы можно аппроксимировать линейными функциями ξ , а недиагональный мало отличается от постоянной величины. Нетрудно видеть, что эти два условия сводятся к неравенству $\Delta\xi/\xi_{0y} = 1/\bar{G}_{sy}\xi_{0y} \ll 1$, которое выполняется для обоих процессов столкновения. Параметр Ландау–Зинера, определяющий вероятность перехода, равен

$$\Lambda_y = \frac{2\pi U_{sy}^2(\xi_{0y})}{\hbar v_{\perp} k_c |U'_{ss} - U'_{yy}|_{\xi_{0y}}} = \frac{2\pi u U_0 B_{sy}^2}{3\hbar\theta\Omega(A_{ss} - A_{yy})\xi_{0y}^6} = \begin{cases} 3.4 \cdot 10^{-11} & \text{для H-Au,} \\ 2.5 \cdot 10^{-6} & \text{для H-LiF,} \end{cases} \quad (3.17)$$

где $u = v_{\parallel}/v_c$. Здесь и в дальнейших численных расчетах угол падения $\theta = 0.6^\circ$. Соответствующие вероятности при двукратном прохождении точки пересечения приблизительно равны удвоенному значению параметра Λ_y . Экстремально малые вероятности объясняются слабой связью двух движений, параллельного и перпендикулярного поверхности твердого тела, за которую ответственно взаимодействие между диабатическими термами, пропорциональное u/ξ^5 .

Таблица 2. Коэффициенты в асимптотических выражениях для матричных элементов

	A_{ss}	A_{yy}	A_{zz}	B_{sy}	B_{sz}	B_{yz}
Au	3.035	1.659	2.270	1.209	9.742	0.225
LiF	2.281	0.609	1.175	2.785	2.991	0.843

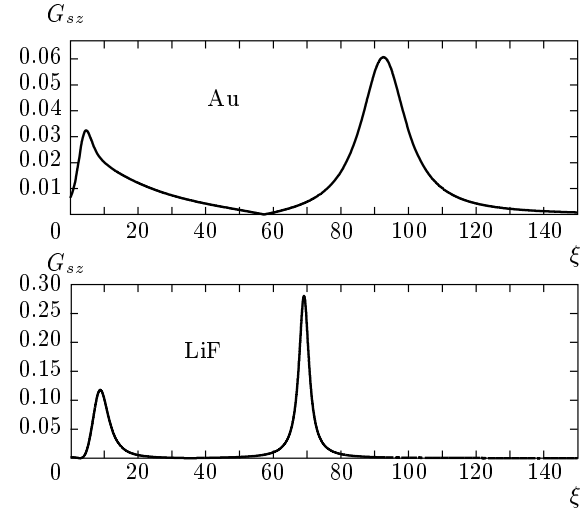


Рис. 5. Области неадиабатичности для перехода $2s \rightarrow 2pz$ при рассеянии на двух поверхностях, определяемые формулой (3.9) для матричного элемента G_{sz}

3.2. Неадиабатические переходы в канале $2s-2pz$

Рассмотрим переходы без изменения магнитного квантового числа. Матричные элементы неадиабатической связи для двух столкновений представлены на рис. 5. Из рисунка следует, что существуют две области возможных переходов. В области больших ξ ситуация аналогична разобранный выше для перехода $2s \rightarrow 2py$. Единственное различие заключено во взаимодействии диабатических термов, которое пропорционально $1/\xi^4$. Точки пересечения термов ξ_{0y} и ξ_{0z} , зависящие от постоянных $A_{\alpha\alpha}$ (см. табл. 2), незначительно различаются для этих переходов. Поэтому расщепление адиабатических термов в области рассматриваемого перехода больше, как это следует из рис. 6. Тем не менее взаимодействие все же недостаточно велико, чтобы обеспечить заметную вероятность перехода, на что указывают значения параметров Ландау–Зинера:

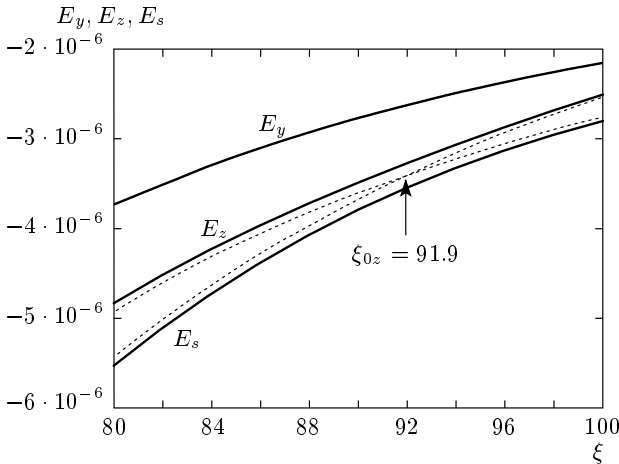


Рис. 6. Энергии (в единицах U_0) адиабатических (сплошные кривые) и диабатических (пунктирные) термов состояний $2s$, $2py$ и $2pz$ вблизи точки ξ_{0z} для поверхности LiF

$$\Lambda_z = \frac{2\pi u U_0 B_{sz}^2}{3\hbar\theta\Omega(A_{ss} - A_{zz})\xi_{0z}^4} = \begin{cases} 4.4 \cdot 10^{-4} & \text{для H-Au,} \\ 4.6 \cdot 10^{-5} & \text{для H-LiF.} \end{cases} \quad (3.18)$$

Наиболее интересной является область малых ξ . Для рассеяния на поверхности LiF центр области неадиабатичности расположен в точке $\xi_0 = 9.89$, в которой выполняется равенство $(U_{zz} - U_{ss})/2 = U_{sz}$. На ширине этой области разность диабатических термов хорошо аппроксимируется постоянной величиной,

$$\frac{U_{zz}(\xi) - U_{ss}(\xi)}{2} \approx w = 2.80 \cdot 10^{-5}.$$

Если на этом интервале взаимодействие U_{sz} аппроксимировать экспоненциальной функцией, то эволюция амплитуд рассматриваемых состояний вблизи точки ξ_0 будет описываться уравнениями Демкова [7]

$$\begin{aligned} i \frac{da_s}{d\eta} &= w(-a_s + a_z e^{-p\varrho\eta}), \\ i \frac{da_z}{d\eta} &= w(a_z + a_s e^{-p\varrho\eta}), \end{aligned} \quad (3.19)$$

где $\eta = (\xi - \xi_0)/p$, $\varrho = 0.509$. Матричный элемент $G_{sz}(\xi)$, вычисленный с использованием интерполяционных параметров w и ϱ , хорошо воспроизводит кривую рис. 5 в области $6.6 < \xi < 13.2$. Следует отметить, что область неадиабатичности расположена вдали от точки поворота, так как ее полуширина $\Delta\xi = 2.6$ меньше ξ_0 . Кроме того, ширина области

значительно больше длины волны атома, соответствующей перпендикулярному к поверхности движению, а энергия этого движения на три порядка больше энергии расщепления адиабатических термов $2\sqrt{2}U_0w$. Два последних обстоятельства оправдывают использование полуклассического приближения.

При однократном прохождении области неадиабатичности вероятность перехода в модели Демкова равна

$$P = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} e^{-jS} = \frac{e^{-S}}{1 + e^{-S}}, \quad (3.20)$$

где $S = 2\pi w/p\varrho = 0.0168$. Следовательно $P = 0.496$, а вероятность при двукратном прохождении области $P = 0.500$. В модели Демкова имеются две независимые последовательности точек ветвления в верхней полуплоскости, $\xi_j = \xi_0 + i\pi(j-1/2)/\varrho$, с четными и нечетными j . Из представления вероятности в виде ряда (3.20) видно, что эти две последовательности дают вклад разных знаков, причем первое слагаемое совпадает с вероятностью перехода, вычисленной по формуле Ландау – Дыхне [14] для ближайшей к действительной оси точки ветвления. Похожая последовательность точек ветвления ξ_j^{\pm} получается при точном решении уравнения (3.12). Поэтому естественно сравнить вероятность перехода, полученную выше путем аппроксимации области неадиабатичности, с вероятностью

$$P = \sum_{j=1}^{j_{max}} (p_j^+ - p_j^-), \quad (3.21)$$

где вероятности p_j^+ и p_j^- для точек ветвления ξ_j^+ и ξ_j^- вычисляются по формуле

$$p_j^{\pm} = \exp \left\{ -\frac{1}{p} \int_0^{\xi_{2j}^{\pm}} [\Delta E(\xi_{1j}^{\pm} + iy) + E(\xi_{1j}^{\pm} - iy)] dy \right\}. \quad (3.22)$$

Парциальные вероятности (3.22) находились с помощью численного интегрирования с использованием точных значений для точек ветвления, полученных из решения уравнений (3.12). Суммирование в (3.21) проводилось до получения желаемой точности. В результате для вероятности перехода $2s \rightarrow 2pz$ при рассеянии на поверхности LiF получаются следующие значения: $P = 0.526$, $P = 0.499$. Аналогичные расчеты для рассеяния на Au дают $P = 0.0967$ и $P = 0.175$.

Полученные в этом разделе результаты показывают, что переходы между адиабатическими состояниями могут происходить на малых и больших расстояниях от поверхности рассеяния. В первом случае это расстояния, на которых расщепление адиабатических термов сравнимо с энергией их взаимодействия, а во втором — расстояния, при которых энергия взаимодействия атома с поверхностью становится сравнимой с дефектом резонанса, $\hbar\Delta \approx U_0/\xi^3$, что дает $\xi \approx \delta^{-1/3}$, где $\delta = \hbar\Delta/U_0 \sim 10^{-6}$ для рассеяния на двух поверхностях. Критерием являются матричные элементы неадиабатической связи, которые, как показано на рис. 3, 5, имеют четко выраженные максимумы на этих расстояниях. На малых расстояниях ситуация близка к модели Демкова, отличаясь от нее только тем, что адиабатические термы не строго параллельны. Поэтому регулярная цепочка точек ветвления не бесконечна, а оканчивается на мнимой оси. На больших расстояниях переходы связаны с пересечением адиабатических термов и описываются стандартной формулой Ландау–Зинера. Их вероятность пренебрежимо мала из-за малости взаимодействия между термами на таких расстояниях.

Следует отметить поразительное сходство в поведении всех матричных элементов для металла и диэлектрика при существенном различии физических параметров этих двух поверхностей. Следствием этого является сходство областей неадиабатической связи и сравнимые величины вероятностей переходов при рассеянии на поверхности металла и диэлектрика. Тем не менее результаты рассеяния должны существенно различаться. Дело в том, что расстояние наибольшего сближения атома водорода с поверхностью золота меньше, чем радиус его электронного облака в $2s$ -состоянии. Кроме того, энергия этого состояния у поверхности Au (как и у поверхности других металлов с работой выхода ~ 5 эВ) резонирует с электронными состояниями незаполненной валентной зоны. Поэтому с переходом $2s \rightarrow 2pz$ будет конкурировать резонансная ионизация $2s$ -состояния. Расстояние наибольшего сближения атома с поверхностью LiF несколько больше радиуса электронного облака, а его энергия у поверхности попадает в запрещенную зону. Поэтому $2s$ - и $2p$ -состояния не будут ионизированы в процессе столкновения, что благоприятствует наблюдению перехода.

4. ТРАЕКТОРИЯ, ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Специфическую ситуацию представляет собой процесс безызлучательного перехода при движении

атома водорода параллельно поверхности. Расстояние траектории от поверхности является независимым параметром задачи, от которого зависят энергии атомных состояний и их взаимодействие. Интерес прежде всего представляет область параметра ξ вблизи резонанса уровней $2s$ и $2pz$, которому соответствует точка пересечения адиабатических термов ξ_{0z} . На таких больших расстояниях спонтанным излучением плазмонов и фононов можно пренебречь в случае, если скорость атома не удовлетворяет условию (2.15). Если время τ взаимодействия атома с поверхностью мало, т. е. $\Omega\tau \gg 1$, то эволюция состояний $2s$ и $2pz$ во времени описывается уравнениями

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{a}_s &= (U_{ss} + \hbar\Delta/2)a_s - U_{sz}a_z, \\ i\hbar\dot{a}_z &= (U_{zz} - \hbar\Delta/2)a_z - U_{zs}a_s, \end{aligned} \quad (4.1)$$

где под $U_{\alpha\beta}$ при больших скоростях надо понимать действительную часть матричных элементов. Уравнения имеют точное решение и вероятность перехода $2s \rightarrow 2pz$ после пролета атома над поверхностью равна

$$P_{sz}(\xi, \tau) = \frac{4U_{sz}^2}{\omega^2} \sin^2 \omega\tau, \quad (4.2)$$

где

$$\omega = \frac{\sqrt{(U_{ss} - U_{zz} + \hbar\Delta)^2 + U_{sz}^2}}{2\hbar}.$$

Вблизи резонанса, $\xi \approx \xi_{0z}$, выражение (4.2) преобразуется с помощью асимптотических значений матричных элементов (A.12) и (A.13) к виду

$$P_{sz}(\xi, \tau) = \frac{\Gamma^2/4}{(\xi - \xi_{0z})^2 + \Gamma^2/4} \sin^2 \omega\tau, \quad (4.3)$$

где ширина резонанса,

$$\Gamma = \frac{4B_{sz}}{3(A_{ss} - A_{zz})} = 17.0, \quad (4.4)$$

равна ширине неадиабатической области для рассматриваемого перехода при скользящем рассеянии атома.

Полученные выше формулы могут иметь отношение к объяснению экспериментов Ю. Л. Соколова [16], в которых наблюдались переходы между состояниями $2S_{1/2}$ и $2P_{1/2}$ в пучке атомов водорода над торцевой поверхностью пластинки, покрытой слоем золота. Расстояние от центра пучка до поверхности варьировалось в пределах от 200 до 700 мкм. Вдали от резонанса $\xi \gg \xi_{0z}$ вероятность (4.2) преобразуется к виду

$$P_{sz} = \frac{9\Gamma^2}{4\xi_{0z}^2} \left(\frac{Z_{res}}{Z} \right)^8 \sin^2 \left(\pi \frac{\Delta L}{v} \right), \quad (4.5)$$

где L — толщина пластинки, а v — скорость атома. Вероятность быстро убывает с удалением от поверхности. Однако в связи с тем, что пучок атомов имеет ореол макроскопических размеров, число атомов N , эффективно взаимодействующих с поверхностью, растёт с удалением от нее. Поэтому выход атомов в состоянии $2P_{1/2}$, пропорциональный NP_{sz} , оказывается максимальным на расстояниях от поверхности, значительно больших, чем $Z_{res} = \xi_{0z}/k_c \sim 0.01$ мкм. При этом следует иметь в виду, что в рассматриваемом механизме не учтены температурные флуктуации электрического поля, приводящие к некогерентному перемешиванию двух близких уровней атома водорода. Теория влияния температурных эффектов на квантовые системы изложена в работах [17, 18]. Температурные эффекты безусловно необходимо учитывать при объяснении этих экспериментов, которые проводились при комнатных температурах.

В заключение следует сказать о двух интересных наблюдениях, относящихся к экспериментам Соколова. Одно из них связано с экспериментом, описанным в работе [16], с двумя пластинами, расположенными по одну и по разные стороны от пучка. Если в интерференции двух состояний участвуют только атомы ореола пучка, то в первом случае интерференция должна наблюдаться, а во втором нет, что и подтверждает эксперимент. Второе наблюдение относится к экспериментам разных лет, в которых энергия пучка и толщины пластин варьировались. Однако величина $\sin^2(\pi\Delta L/v)$ оставалась в пределах интервала 0.85–0.90. Эти факты приведены автором с целью стимулирования интереса к эффекту Соколова, объяснение которого невозможно без дополнительных экспериментов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена задача о безызлучательном переходе $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ при зеркальном отражении атома водорода от поверхности металла и диэлектрика. Движение атома описывается классической траекторией скользящего рассеяния, которая формируется короткодействующим взаимодействием его с атомами решетки. Квантовый переход происходит за счет поляризационного взаимодействия атома с полем поверхностных плазмонов или фононов. Динамическая теория этого взаимодействия, с помощью которой вычисляются вероятности перехода, включает в себя следующие основные положения.

1. При получении уравнений, описывающих квантовый переход, используется концепция двух движений атома: быстрого, параллельного поверхности, и медленного, перпендикулярного к ней.

2. Уравнения удовлетворяют условию адиабатичности и при вычислении вероятностей перехода используются методы теории медленных атомных столкновений.

3. Области неадиабатической связи двух состояний подобны для металла и диэлектрика, несмотря на существенную разницу параметров этих двух поверхностей.

4. Область неадиабатической связи на расстояниях от поверхности порядка 1 нм, на которых расщепление адиабатических термов двух состояний сравнивается с их взаимодействием, дает наибольший вклад в вероятность перехода. В этой области впервые обнаружена регулярная последовательность точек ветвления в комплексной плоскости, образующих границу раздела двух областей с различными адиабатическими базисами. Ранее подобное явление наблюдалось при решении модельных задач.

5. На расстояниях от поверхности порядка 10 нм два рассматриваемых состояния резонируют. Резонанс проявляется в увеличении вероятности перехода при движении атома параллельно поверхности. Это явление может быть использовано для объяснения экспериментов Ю. Л. Соколова с интерференцией $2S_{1/2}$ - и $2P_{1/2}$ -состояний в пучке атомов водорода.

Автор выражает благодарность С. Т. Беляеву за многочисленные обсуждения эффекта Соколова, стимулировавшие появление этой работы, и Ю. В. Мартыненко за обсуждение проблемы каналирования. Автор признателен также Ф. С. Ходькову за помощь в вычислении матричных элементов. Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки (НШ-215.2012.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Вычисление матричных элементов

Будем исходить из определения матричных элементов (2.19) и потенциала взаимодействия атома с поверхностью

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{k}, Z) = e\Gamma_k g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(-kZ), \quad (\text{A.1})$$

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1 - \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - kz).$$

Для бездисперсионных плазмонов нормировочная постоянная Γ_k определяется вторым выражением (2.7), что обеспечивает универсальность формул для матричных элементов плазмонов и фононов. Вычисления удобно проводить в базисе $|nlm\rangle$. Выражение для произвольного матричного элемента в этом базисе имеет вид

$$U_{2\lambda\mu}^{2\lambda'\mu'}(\xi) = -\frac{e^2 k_c}{4\pi} \sum_{n,l} \int_0^1 ds e^{-2\xi s} \times \\ \times \int_0^{2\pi} \frac{Q_{\lambda\mu}^{\lambda'\mu'}(nl, k_c \mathbf{s}) d\varphi}{\epsilon(1/4 - 1/n^2) + 1 - su \sin \varphi}, \quad (\text{A.2})$$

где $\xi = k_c Z$, $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k_c$, $\epsilon = Ry/\hbar\Omega$, $u = v_{||}/v_c$; λ, μ — орбитальные квантовые числа состояний $2s$ и $2p$,

$$Q_{\lambda\mu}^{\lambda'\mu'}(nl, \mathbf{k}) = \sum_m \langle 2\lambda'\mu' | g_{\mathbf{k}}^* | nlm \rangle \langle nlm | g_{\mathbf{k}} | 2\lambda\mu \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Проведем поворот $\hat{D}(\mathfrak{R})$, $\mathfrak{R}\{-\pi/2, \arcsin(k_z/k), \pi/2\}$, системы координат, который преобразует оператор $g_{\mathbf{k}}$ следующим образом:

$$\hat{D}g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\hat{D}^{-1} = 1 - \exp[-k(x + iy)] = \\ = -\sum_{c=1}^{\infty} \frac{1}{c!} \left[\frac{4\pi(2c)!!}{(2c+1)!!} \right]^{1/2} (kr)^c Y_{cc}(\vartheta, \phi), \quad (\text{A.4})$$

где Y_{cc} — сферическая функция, зависящая от полярных углов вектора \mathbf{r} в повернутой системе координат. После этого величина (A.3) вычисляется с помощью формул суммирования коэффициентов Клебша–Гордана C и функций Вигнера $D_{m,m'}^{\lambda}$ [19]. Результат вычислений можно представить в виде

$$Q_{\lambda\mu}^{\lambda'\mu'} = \sum_{\{m\}} D_{m_1, \mu'}^{\lambda', \mu}(\mathfrak{R}) \langle 2\lambda' m_1 | \hat{D}g_{\mathbf{k}}^* \hat{D}^{-1} | nlm \rangle \times \\ \times \langle nlm | \hat{D}g_{\mathbf{k}} \hat{D}^{-1} | 2\lambda m_2 \rangle D_{m_2, \mu}^{\lambda}(\mathfrak{R}) = \\ = (-1)^{l-\mu} \Pi_{\lambda} \Pi_{\lambda'} \sum_{c,c'=1}^{\infty} (-1)^c \Pi_c \Pi_{c'} G_{cn}(\lambda, l) G_{c'n}(\lambda', l) \times \\ \times \sum_{L=|c-c'|}^{c+c'} (-1)^L C_{\lambda'\mu', \lambda-\mu}^{L\mu'-\mu} \left\{ \begin{matrix} c & \lambda' & l \\ \lambda & c' & L \end{matrix} \right\} \times \\ \times C_{c-c, c'c'}^{Lc'-c} D_{c'-c, \mu'-\mu}^{L*}(\mathfrak{R}), \quad (\text{A.5})$$

где $\Pi_{\lambda} = \sqrt{2\lambda+1}$,

$$G_{cn}(\lambda, l) = \frac{1}{c!} \left[\frac{(2c)!!}{(2c-1)!!} \right]^{1/2} \times \\ \times C_{\lambda 0, c 0}^{l 0} \langle nl | (kr)^c | 2\lambda \rangle. \quad (\text{A.6})$$

Радиальный матричный элемент в этом выражении вычисляется с помощью формулы

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha r} r^{\nu} {}_1F_1(-n, \gamma, \beta r) dr = \Gamma(\nu+1) \alpha^{-\nu-1} \times \\ \times F(-n, \nu+1, \gamma, \beta/\alpha), \quad \alpha > \beta, \quad (\text{A.7})$$

где F — гипергеометрическая функция, ${}_1F_1$ — вырожденная гипергеометрическая функция, от которой зависят радиальные волновые функции атома водорода.

Матричные элементы $U_{\alpha\beta}$ вычисляются с помощью формулы (A.2) после подстановки в нее выражения $Q_{\lambda\mu}^{\lambda'\mu'}$ и интегрирования по углу φ . Диагональные матричные элементы имеют вид

$$U_{ss} = U_{200}^{200} = \\ = -U_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^{n-1} (k_c a_0)^{2l-2} g_{ss}(n, l) I_{nl}(u, \xi), \\ U_{yy} = U_{211}^{211} - U_{21-1}^{211} = -U_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} (k_c a_0)^{2l} \times \\ \times \left[\left(\frac{e_n}{u} \right)^2 g_{yy}^{(1)}(n, l) J_{nl}(u, \xi) + \right. \\ \left. + \Theta(n-3) g_{yy}^{(2)}(n, l) I_{n+1}(u, \xi) \right], \quad (\text{A.8}) \\ U_{zz} = U_{210}^{210} = \\ = -U_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} (k_c a_0)^{2l} g_{zz}(n, l) I_{n+1}(u, \xi),$$

где $e_n = 1 + \epsilon(1/4 - 1/n^2)$, a_0 — боровский радиус, $\Theta(x)$ — ступенчатая функция. Недиagonальные матричные элементы равны

$$U_{sy} = -\sqrt{2} U_{211}^{200} = \\ = U_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^{n-1} \frac{|e_n|}{u} (k_c a_0)^{2l-1} g_{sy}(n, l) J_{nl}(u, \xi), \\ U_{sz} = -U_{210}^{200} = \\ = U_0 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{l=1}^{n-1} (k_c a_0)^{2l-1} g_{sz}(n, l) I_{n+1/2}(u, \xi), \quad (\text{A.9}) \\ U_{yz} = -\sqrt{2} U_{211}^{210} = \\ = U_0 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{|e_n|}{u} (k_c a_0)^{2l} g_{yz}(n, l) J_{n+1/2}(u, \xi).$$

Величина U_0 , имеющая размерность энергии, равна соответственно для плазмонов и оптических фононов

$$U_0 = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \hbar\Omega = 3.82 \text{ эВ},$$

$$U_0 = \frac{v_0}{v_c} (k_c a_0)^2 (Q_s - Q_\infty) \hbar\Omega = 0.92 \text{ эВ},$$
(A.10)

где v_0 — скорость электрона на боровской орбите. Энергии плазмонов и фононов равны соответственно 6.36 эВ и 0.063 эВ.

Зависимость матричных элементов от координаты ξ определяется интегралами

$$I_{n\sigma}(u, \xi) = \int_0^1 \frac{e^{-2\xi s} s^{2\sigma} ds}{\sqrt{e_n^2 - u^2 s^2}},$$

$$J_{n\sigma}(u, \xi) = \int_0^1 \left(\frac{1}{\sqrt{e_n^2 - u^2 s^2}} - \frac{1}{|e_n|} \right) \times$$

$$\times e^{-2\xi s} s^{2\sigma} ds.$$
(A.11)

Выражения для функций $g_{\alpha\beta}(n, l)$, зависящих от радиальных матричных элементов, приведены в Приложении В. Из-за медленной сходимости сумм в (A.8) и (A.9) необходимо иметь точные значения этих функций.

На больших расстояниях от поверхности в интегралах (A.11) существенны малые значения s . Поэтому основной вклад в матричные элементы дают s -состояния. Устремив верхний предел интегрирования к бесконечности, можно найти общее выражение для диагональных матричных элементов

$$U_{\alpha\alpha} = -U_0 \frac{A_{\alpha\alpha}}{\xi^3}. \tag{A.12}$$

Асимптотические значения недиагональных матричных элементов имеют вид

$$U_{sy} = U_0 \frac{uB_{sy}}{\xi^5}, \quad U_{sz} = U_0 \frac{B_{sz}}{\xi^4},$$

$$U_{yz} = U_0 \frac{uB_{yz}}{\xi^4}.$$
(A.13)

Численные значения коэффициентов $A_{\alpha\alpha}$ и $B_{\alpha\beta}$ приведены в табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Выражения для функций $g_{\alpha\beta}$

Ниже приводятся отличные от нуля выражения для функций $g_{\alpha\beta}(n, l)$, от которых зависят матричные элементы $U_{\alpha\beta}$. Используются следующие сокращенные обозначения

$$P_n(x) = (2x^3 - 3x^2 - 5x + 2)n^2 + 4(3x^2 + 3x - 2),$$

$$Q_n(x) = n^2 - x^2, \quad R_n(x) = xn^2 + 4.$$
(B.1)

Матричный элемент U_{ss} :

$$g_{ss}(2, 1) = 9,$$

$$g_{ss}(n, l) = \frac{2^{8l+10} n^{2l+4} l^2 (n+l)! (n-2)^{2n-2l-6}}{(2l+1)! (n-l-1)! (n+2)^{2n+2l+6}} \times$$

$$\times R_n^2(l-2), \quad n \geq 3.$$
(B.2)

Матричный элемент U_{yy} :

$$g_{yy}(1, 0) = -2^{14}/3^{10},$$

$$g_{yy}(2, 0) = 9/2,$$

$$g_{yy}(2, 1) = 36,$$

$$g_{yy}(n, l) = \frac{2^{8l+13} n^{2l+8} (l+1)(n+l)! (n-2)^{2n-2l-8}}{(2l+3)! (n-l-1)! (n+2)^{2n+2l+8}} \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2l+3} P_n^2(l) - \frac{16l}{2l+5} Q_n(l+1) P_n(l+1) + \frac{64(l+1)^2 (2l+1)}{(2l+3)(2l+5)} Q_n(l+1) Q_n(l+2) \right],$$

$$n \geq 3.$$
(B.3)

Матричный элемент U_{zz} :

$$g_{zz}(1, 0) = -2^{14}/3^{10},$$

$$g_{zz}(2, 0) = 9/2,$$

$$g_{zz}(2, 1) = 36,$$

$$g_{zz}(n, l) = \frac{2^{8l+13} n^{2l+8} (l+1)(n+l)! (n-2)^{2n-2l-8}}{(2l+3)! (n-l-1)! (n+2)^{2n+2l+8}} \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2l+3} P_n^2(l) + \frac{16l}{2l+5} Q_n(l+1) P_n(l+1) + \frac{64(l+1)(2l^2+7l+7)}{(2l+3)(2l+5)} Q_n(l+1) Q_n(l+2) \right],$$

$$n \geq 3.$$
(B.4)

Матричный элемент U_{sy} :

$$g_{sy}(2, 1) = 18,$$

$$g_{sy}(n, l) = \frac{2^{8l+12} n^{2l+6} l(l+1)(n+l)! (n-2)^{2n-2l-7}}{(2l+3)! (n-l-1)! (n+2)^{2n+2l+7}} \times$$

$$\times [P_n(l) R_n(l-2) - 8(l+1) Q_n(l+1) R_n(l-1)],$$

$$n \geq 3.$$
(B.5)

Матричный элемент U_{sz} :

$$\begin{aligned}
 g_{sz}(2, 1) &= 18, \\
 g_{sz}(n, l) &= \\
 &= \frac{2^{8l+12} n^{2l+6} l(l+1)(n+l)!(n-2)^{2n-2l-7}}{(2l+3)!(n-l-1)!(n+2)^{2n+2l+7}} \times \quad (\text{B.6}) \\
 &\times [P_n(l)R_n(l-2)+8(l+1)Q_n(l+1)R_n(l-1)], \\
 & \quad n \geq 3.
 \end{aligned}$$

Матричный элемент U_{yz} :

$$\begin{aligned}
 g_{yz}(1, 0) &= -2^{14}/3^{10}, \\
 g_{yz}(2, 0) &= 9/2, \\
 g_{yz}(2, 1) &= 36, \\
 g_{yz}(n, l) &= \\
 &= \frac{2^{8l+13} n^{2l+8} l(l+1)(n+l)!(n-2)^{2n-2l-8}}{(2l+3)(2l+3)!(n-l-1)!(n+2)^{2n+2l+8}} \times \quad (\text{B.7}) \\
 &\times [P_n^2(l) - 64(l+1)^2 Q_n(l+1)R_n(l+2)], \\
 & \quad n \geq 3.
 \end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Winter, Phys. Rep. **367**, 387 (2002).
2. J. Los and J. J. C. Geerlings, Phys. Rep. **190**, 133 (1990).
3. A. Schuller, S. Wethekam, and H. Winter, Phys. Rev. Lett. **98**, 016103 (2007).
4. P. Rousseau, H. Khemliche, A. G. Borisov, and P. Roncin, Phys. Rev. Lett. **98**, 016104 (2007).
5. F. Aigner, N. Simonović, B. Solleder, L. Wirtz, and J. Burgdörfer, J. Phys., Conf. Ser. **194**, 012057 (2009).
6. В. В. Огороков, Письма в ЖЭТФ **2**, 75 (1965).
7. Ю. Н. Демков, ЖЭТФ **45**, 195 (1963).
8. С. Ю. Овчинников, Е. А. Соловьев, ЖЭТФ **90**, 921 (1986).
9. М. Гольдбергер, К. Ватсон, *Теория столкновений*, Мир, Москва (1967).
10. G. Barton, Rep. Prog. Phys. **42**, 65 (1979).
11. J. Sak, Phys. Rev. B **6**, 3981 (1972).
12. E. Evans and D. Mills, Phys. Rev. B **8**, 4004 (1973).
13. В. С. Лисица, С. И. Яковенко, ЖЭТФ **66**, 1982 (1974).
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1972).
15. Е. А. Соловьев, УФН **157**, 437 (1989).
16. Ю. А. Кучеряев, В. Г. Пальчиков, Ю. А. Пчелин, Ю. Л. Соколов и др., Письма в ЖЭТФ **81**, 780 (2005).
17. А. И. Ларкин, Ю. Н. Овчинников, ЖЭТФ **87**, 719 (1984).
18. P. Hanggi and W. Hontscha, J. Chem. Phys. **88**, 4094 (1988).
19. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).