

**KASPARS MIČULIS**

**Stohastiskā dinamika, jonizācija, un starojuma  
enerģijas pārnese optiski ierosinātās sārnu metālu  
gāzēs**

**Promocijas darba kopsavilkums**

**Latvijas Universitāte**

**Rīga - 2006**

## Anotācija

Šā promocijas darba tēma – enerģijas pārnese un jonizācijas procesi ierosinātu sārnu metālu atomu tvaikos. Darbā teorētiski tika pētīti rezonanses starojuma pārnese un jonizācijas procesi un attīstītas teorētiskas metodes, lai aprakstītu divu atomu sadursmju procesus, fotojonizāciju, divatomu molekulas fotodisociācijas un asociatīvās jonizācijas procesus ierosinātās sārnu metālu gāzēs.

Atomu sadursmēs gāzēs veidojas īslaicīgas kvazimolekulāras sistēmas. Eksistējošās pieejas atomu un molekulu sadursmju teorētiskam aprakstam izmanto deterministisku molekulāro starpstāvokļu dinamikas aprakstu, taču šinī pieejā rodas grūtības, līdzko procesā ir iesaistīti vairāk nekā divi atomi. Šāds apraksta veids ne vienmēr ir adekvāts. Kompleksas molekulārās sistēmas iekšējā ierosme var novest pie daudzkārtējas enerģijas stāvokļu krustošanās un dinamisko rezonanšu pārklāšanās, kas izraisa stohastiskas nestabilitātes elektronu kustībā. Šādu sadursmju procesu stohastiskās īpašības ir maz pētītas. Stohastiskās dinamikas pieeja sadursmju procesiem izmanto dinamiskā haosa teorijas elementus, kas apraksta sadursmes procesu kā augsti ierosinātā elektrona stohastisku difūziju molekulārā sadursmju kompleksa enerģijas līmeņu tīklā. **Pirmais no četriem šā promocijas darba uzdevumiem ir stohastikas parādības atomu sadursmēs teorētiskā modeļa pilnveidošana un kinētisko Fokkera-Planka tipa difūzijas vienādojumu izmantošana sadursmes kompleksa dinamikas aprakstam blīvā enerģijas līmeņu tīklā.** Darbā iegūtie teorētiskie rezultāti demonstrē sadursmes jonizācijas komplekso dabu, kad gāzē tiek veikta atomu ierosme uz Ridberga stāvokļiem. Šādi pētījumi dod iespēju nākotnē iezīmēt eksperimentālo un teorētisko izpētes metožu tālākās attīstības virzienus sarežģītām molekulārām sistēmām. Stohastikas teorija tika attīstīta sadarbībā ar prof. N. Bezuglovu no Sanktpēterburgas valsts universitātes (Krievija). Šajā teorijā tiek izmantots modelis, kurā Ridberga elektrona pāreju uz kontinuumu rada perturbācija, ko izraisa kvazimolekulārā jona iekšējā elektrona dipola elektriskais lauks. Stohastikas teorijas ietvaros Ridberga stāvokļu apdzīvotības sadalījuma veidošanās līdz jonizācijas sliekšnim tiek aprakstīta kā nadiabātisks process, kurā notiek kvazimolekulas Ridberga līmeņu krustpunktu pārklāšanās, kā rezultātā aprakstā var tikt izmantots Ridberga elektrona difūzijas modelis. Ridberga elektrona difūzijas process Ridberga enerģijas līmeņu tīklā ir analizēts, izmantojot Fokkera-Planka tipa vienādojumu. Promocijas darbā šis modelis pirmo reizi tika izmantots, lai ievērotu stohastiku Penninga (atomu jonu formācija) un asociatīvās jonizācijas (molekulāro jonu

formācija) sārnu metālu atomu sadursmju procesos. Promocijas darbā attīstītais modelis tika izmantots asociatīvās jonizācijas ātruma konstanšu aprēķinos nātrija atomu sadursmēs  $\text{Na}^{**}(nl) + \text{Na}(3s) \rightarrow \text{Na}_2^+ + e$ . Ir sagaidāms, ka stohastiskie procesi kļūst sevišķi nozīmīgi zemā temperatūrā, kad sadursmju ātrumi ir mazi un sadursmju laiki ir lieli (piemēram, ultraaukstu atomu vidēs magnētiski optiskajos slazdos). Intrigējoša ir perspektīva izmantot stohastisko teoriju, lai aprakstītu aukstas gāzes, kas satur Ridberga atomus. Otra no motivācijām veikt pētījumus šajā jomā ir iespēja aktīvi vadīt ķīmiskos procesus. Tālāk teorija ir vispārināma, lai aprakstītu sadursmes ar molekulām, kur ideālā gadījumā būtu jāspēj ievērot molekulu svārstības, rotāciju un polarizāciju.

Otra darbā risinātā problēma attiecas uz nātrija atoma fotojonizācijas un optisko pāreju procesiem. Šī promocijas darba daļa ir saistīta ar atomfizikā un spektroskopijā nepieciešamu atomu parametru teorētisku aprēķinu. Īpašu interesi izraisa atoma stāvokļu dzīves laiki un pāreju varbūtības starp diviem diskrētiem stāvokļiem, kā arī pārejām uz kontinuuma stāvokļiem. Šī arī bija galvenā motivācija šim promocijas darba uzdevumam, jo literatūrā pārsvarā ir pieejamas pāreju varbūtības tikai pārejām starp zemākajiem atomu enerģijas līmeņiem, bet pārejām uz Ridberga stāvokļiem bieži vien tiek izmantoti vienkāršoti un ļoti aptuveni šo varbūtību novērtējumi. Dipola pārejas matricas elementu noteikšana ir aktuāla arī pirmā promocijas darba uzdevuma izpildē, kurš ir saistīts ar kvaziklasisku stohastikas parādības modeļa izstrādi sārnu metālu Ridberga atoma sadursmēs ar atomiem pamatstāvoklī. **Otrais promocijas darba uzdevums bija noteikt pāreju varbūtības no Ridberga stāvokļiem uz  $\text{Na}(3p_{3/2})$  ierosināto stāvokli (Einšteina koeficienti), kā arī noteikt  $\text{Na}(3p_{3/2})$  pāreju varbūtības uz kontinuuma stāvokļiem (fotojonizācijas šķērsriezumi).** Aprēķinos tiek izmantota modelpotenciāla metode, kas iepriekš tika sekmīgi lietota vairāku autoru darbos pagājušā gadsimta septiņdesmitajos un astoņdesmitajos gados. Potenciālu parametri tika piemeklēti tā, lai Šrēdingera vienādojuma īpašvērtības atbilstu eksperimentā noteiktajām atoma līmeņu enerģijām. Veicot šos aprēķinus, modelī tika ievērota valences elektrona ietekme uz atoma serdi.

**Trešais šā darba uzdevums bija starojuma pārnese jeb starojuma difūzijas procesa izpēte optiski ierosinātas gāzes vidē tādām sarežģītām formas gāzes šūniņām kā eliptisks cilindrs vai elipsoīds un starojuma pārnese parametru aprēķini eliptiskas formas gaismas avotiem. Šim nolūkam mēs konstruējam analītisku Biberna–Holsteina starojuma pārnese vienādojuma atrisinājumu, izmantojot multidimensionālu kvaziklasisku kvantēšanās likumu modifikāciju, kas balstās ģeometriskā kvantēšanas metodē (ĢKM).** Pietiekami optiski blīvas gāzes gadījumā

starojums tiek vairākkārtīgi absorbēts un emitēts, pirms tas paspēj iziet ārpus gāzes šūniņas sienām. Rezonanses starojuma difūzija absorbējošās vidēs bieži vien jāievēro spektroskopijas eksperimentos. Piemēram, šādu pētījumu nepieciešamību diktē nesena fotodisociācijas procesa eksperiments Na/Na<sub>2</sub> virsskaņas kūlī, kas tiek analizēts šajā promocijas darbā, kurš parādīja, ka pat tādās vidēs ar relatīvi mazu optisko blīvumu kā virsskaņas kūlī starojuma difūzija var izraisīt spēcīgas izmaiņas ierosināto atomu ātrumu sadalījumos. Tajā pašā laikā ātrumu sadalījums ir viens no lielumiem, kas nosaka reakcijas ātruma konstanti. Tādēļ nepieciešams saprast, cik lielā mērā starojuma difūzija var ietekmēt optiskās dubultrezonanses ierosmes shēmu efektivitāti atomos. Starojuma pārneses parādības aprakstam parasti tiek izmantots Bibermana–Holsteina integrālais diferenciālvienādojums. Mūsu modelī Bibermana–Holsteina vienādojums tiek interpretēts kā vispārināts viļņu vienādojums, kas ir saistīts ar hipotētisku “kvazidaļiņu”. Darbā tiek formulēti kvantēšanas likumi un iegūti fāzes faktori, kas atļauj starojuma pārneses vienādojumu risināt visiem optiskiem blīvumiem, dažādiem absorbcijas kontūru veidiem un dažāda veida gaismas avota ģeometrijām: viendimensijas, dažām divdimensiju vai trīsdimensiju formām (cilindrs, sfēra, taisnstūra paralēlskaldnis, elipsoīdi), kurās ir iespējama telpisko mainīgo atdalīšana. Sakarā ar to, ka kvazidaļiņas Debroljī viļņa kustība starp atstarojošām gāzes šūniņas sieniņas virsmām ir taisnvirziena, nav ģeometrisku (un topoloģisku) atšķirību starp ģeometrisko kvantēšanas metodi Bibermana–Holsteina vienādojuma risināšanai un standarta kvaziklasiskām biljarda-tipa teorijām. Iegūtie rezultāti salīdzināti ar skaitliskās Montekarlo metodes rezultātiem.

**Nākamais – ceturtais – promocijas darba uzdevums ir Na<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v'') molekulas fotodisociācijas reakcijas Na<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v'', J'') + hν<sub>458nm</sub> → Na<sub>2</sub><sup>\*</sup>(B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) → Na<sup>\*</sup>(3p) + Na(3s) šķērsriezumu aprēķināšana pārejām uz kontinuumu, uz kuru ierosme eksperimentā tiek veikta ar λ<sub>PD</sub>=458 nm viļņa garuma Ar<sup>+</sup> jonu lāzera starojumu.** Mūsu modelī tika izmantots tuvinājums, pieņemot, ka elektronu viļņu funkcijas momentāni pielāgojas kodolu koordinātas maiņai. Šis adiabatiskais tuvinājums, saukts par Borna–Openheimera tuvinājumu, tika izmantots vienkāršai divu līmeņu sistēmai. Eksperiments, kura analīze tiek veikta promocijas darbā, tika izdarīts Na/Na<sub>2</sub> virsskaņas kūlī, kurā papildus fotodisociācijai lielu ietekmi uz ierosināto atomu ātrumu sadalījumu rada starojuma pārneses procesi.

## SATURS

Ievads	7
1. Ridberga atomu pāra kvazimolekulārā kompleksa jonizācijas process sārnu metālu atomu sadursmēs	
1.1. Ievads	11
1.2. Nelineārais DSMJ modelis	15
1.3. Sadurmes ātrumu sadalījuma funkcijas	19
1.4. Ridberga elektrona migrācijas teorija	21
1.4.1. Difūzijas vienādojums	22
1.4.2. Robežnosacījumi	24
1.4.3. Efektīvais sadursmju laiks un efektīvais difūzijas laiks	25
1.5. $\text{Na}^{**}(nS,P,D)$ stāvokļu asociatīvās jonizācijas ātruma konstantes	27
1.6. Nobeigums	29
2. $\text{Na}(3p_{3/2})$ fotojonizācijas šķērsgriezumi un pāreju varbūtības Ridberga stāvokļiem	
2.1. Ievads	31
2.2. Model-potenciāls	33
2.3. Pāreju varbūtības un dipola pāreju matricas elementi	35
2.4. Fotojonizācijas šķērsgriezumi	38
2.5. Nobeigums	40
3. Starojuma pārnese procesa analīze eliptiskas formas gaismas avotos ar kvaziklasikas metodēm	
3.1. Ievads	42
3.2. Bibernmana-Holsteina vienādojums	43
3.3. Ģeometriskās kvantēšanas formālisms	45
3.4. Kvantēšanas likumi	47
3.5. Kvazidaļiņas Debroļi viļņa fāzes maiņa pie robežvirsmas	48
3.6. Paralēlskaldnis ar šķautņu garumu $H_x$ $H_y$ $H_z$	51
3.7. Eliptiskas formas gaismas avoti	52
3.8. Nobeigums	54
4. $\text{Na}_2$ molekulas fotodisociācijas process	
4.1. Ievads	55
4.2. $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ molekulas fotodisociācijas eksperiments	56
4.3. $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ molekulas fotodisociācijas procesa teorētiskais apraksts	57
4.4. Nobeigums	59
5. Kopsavilkums	60
Literatūra	63

## Promocijas darbs apkopo sekojošas publikācijas [publ1–publ7]:

- [publ1] N.N.Bezuglov, V.M.Borodin, V.Grushevskiy, A.N.Klyucharev, **K.Michulis**, F.Fuso and M.Allegri, *Diffusion ionization of the Rydberg diatomic quasimolecular complex formed upon collisions of rubidium atoms*, Opt. Spectrosc. **95**, 515-524 (2003)
- [publ2] I. I. Ryabtsev, D. B. Tretyakov, I. I. Beterov, N. N. Bezuglov, **K. Miculis**, and A. Ekers, *Collisional and thermal ionization of sodium Rydberg atoms I. Experiment for  $n S$  and  $nD$  atoms with  $n = 8-20$* , J. Phys. B **38**, S17-S35 (2005).
- [publ3] **K. Miculis**, N. N. Bezuglov, I. I. Beterov, I. I. Ryabtsev, D. B. Tretyakov, A. Ekers, and A. N. Klucharev, *Collisional and thermal ionization of sodium Rydberg atoms II. Theory for  $n S$ ,  $nP$ , and  $nD$  states with  $n = 5-25$* , J. Phys. B **38**, 1811-1831 (2005)
- [publ4] I.I.Beterov, D.B.Tretyakov, I.I.Ryabtsev, N.N.Bezuglov, **K.Miculis**, A.Ekers, A.N.Klucharev, *Collisional and thermal ionization of sodium Rydberg atoms III. Experiment and theory for  $nS$  and  $nD$  states with  $n=8-20$  in a crossed beam geometry*, J. Phys. B **38**, 4349-4361 (2005)
- [publ5] **K. Miculis**, W. Meyer, *Phototransition of  $Na(3p_{3/2})$  into high Rydberg states and the ionization continuum*, J. Phys. B **38**, 2097-2108 (2005)
- [publ6] N. N. Bezuglov, A. K. Kazanskii, A. N. Klyucharev, **K. Miculis**, F. Fuzo, M. Allegri, *On accounting for the effect of particles of a condensed dispersed phase on radiant energy transfer in gaseous media*, Opt. Spectrosc. **95**, 631-637 (2003)
- [publ7] O. Kaufmann, A. Ekers, K. Bergmann, N. Bezuglov, **K. Miculis**, M. Auzinsh, and W. Meyer, *Velocity redistribution of excited atoms by radiative excitation transfer I. Experimental demonstration by photodissociation of  $Na_2$  and field-free imaging*, J. Chem. Phys. **119**, 3174-3186 (2003)

## Ievads

Sārnu metālu tvaikiem mūsdienu lāzeru spektroskopijā joprojām ir būtiska loma gan kā eksperimentālo metožu un teorētisko modeļu pārbaudes objektiem, gan arī kā videi, kas tiek izmantota noteiktu tehnoloģisko risinājumu realizēšanai. Piemēram, pašlaik jutīgākie magnetometri tiek veidoti uz rubīdija atomu tvaiku bāzes.

Sārnu metālu tvaikiem mijiedarbības aprakstā ar lāzeru starojumu nevar iztikt bez jonizācijas, starojuma enerģijas pārneses un stohastiskās dinamikas procesu analīzes optiski ierosinātās sārnu metālu gāzēs.

Sadursmju procesi, kuros piedalās Ridberga atomi un joni, izraisa interesi gan pētot fundamentālas atomu sadursmju problēmas atomfizikā, gan daudzos spektroskopijas pielietojumos, zemas un augstas temperatūras plazmas kinētikā un astrofizikā. Atoms Ridberga stāvoklī sastāv no ierosināta elektrona (Ridberga elektrona), kas atrodas tālu no atoma kodola un atoma serdes. Kodola lādiņu ekranē iekšējie atoma elektroni. Tādējādi Ridberga elektrons kustas Kulona elektriskajā laukā, ko rada kodols un pārējie elektroni – atoma serde. Elektrons augsti ierosinātā stāvoklī ir vāji saistīts ar atoma serdi. Attālums starp diviem augsti ierosinātiem Ridberga enerģijas līmeņiem ir proporcionāls  $n^{-3}$  un tas ir ļoti mazs. Tāpēc šādus atomus var viegli ietekmēt pat ar samērā nelielu ārējo lauku. Mijiedarbojoties ar elektromagnētisko starojumu vai kādu citu atomu, Ridberga elektrons var viegli pāriet uz citu augsti ierosinātu stāvokli vai pat tikt atrauts no atoma serdes, kā rezultātā notiek Ridberga atoma jonizācija.

Jau iepriekš vairākos darbos [29, 79] ar kvaziklasiskām metodēm tika pētīta Ridberga elektrona kustība Kulona laukā, ja uz to iedarbojas mainīgs elektriskais lauks. Šie pētījumi parādīja, ka mainīgā lauka iedarbībā augsti ierosinātos stāvokļos, Ridberga elektrona dinamika no regulāras pāriet haotiskas dabas kustībā, ja ārējā lauka intensitāte sasniedz noteiktu sliekšņa vērtību. Tas nenozīmē, ka haosu aprakstošajam modelim ir jāietver stohastiski mainīgie. Pats modelis var būt pilnībā deterministisks. Augsti ierosināts ūdeņraža atoms monohromatiskā ārējā elektriskā laukā ir vienkāršākais nelineāras kvantu sistēmas piemērs ar stohastiskas dabas dinamiku. Kulona elektrona stohastiskā dreifa teorija mikroviļņu laukā tika attīstīta darbos [29, 30, 31]. Šo darbu autoru idejas stimulēja mūsu stohastiskā modeļa izstrādi Ridberga atomu sadursmēm ar

atomiem pamatstāvoklī. Mūsu izveidotā modeļa iespējas tika pārbaudītas asociatīvās jonizācijas procesa aprakstā.

Vēl viens svarīgs veids kā notiek enerģijas pārnese gāzes tvaikos un plazmā ir gāzes atomu un jonu izstarotā rezonanses starojuma reabsorbcija. Tad kad apskatāmais atoms izstaro fotonu, to var reabsorbēt kāds cits šīs pašas gāzes atoms. Pēc kāda laika šis fotons atkal tiek emitēts un reabsorbēts. Tā tas turpinās līdz brīdim, kamēr fotons neiziet ārpus gāzes aizņemtā apgabala robežām. Šādā veidā gāzē notiek starojuma enerģijas pārnese un tāpēc šo procesu sauc par starojuma pārnese procesu. Starojuma pārnese procesu ir svarīgi ievērot spektroskopijas eksperimentos ar gāzi, kurai ir liels optiskais blīvums. Tā kā starojuma pārnese notiek visur, kur ir optiski blīvu atomu tvaiku un gaismas mijiedarbība, tad tā ir vērā ņemama parādība gāzu lāzeros, atoma līniju filtros optiskās informācijas pārraidīšanai, Saules gaismas koncentrātoros (luminescent solar concentrators) un citur. Starojuma pārnese ir nozīmīga zvaigžņu atmosfēras fizikā [5], plazmas fizikā, luminiscencei atoma tvaikos [6], Zemes atmosfēras optisko parādību skaidrošanā, molekulārā luminiscencē [7], un aukstu atomu fizikā [8]. Tomēr svarīgākais komerciālais izstrādājums, kura darbībā starojuma pārnesei ir būtiska loma ir fluorescences lampas, kurās starojuma pārnese procesa dinamika nosaka atomu efektīvo dzīves laiku. Tāpēc zema spiediena lampās starojuma pārnese dinamikas kontrole ir īpaši svarīga. Kontroles iespējas lielā mērā nosaka šo lampu dizaina izvēli. Pēdējā laikā apgaismošanai tiek izmantotas arī bez elektrodu lampas sakarā ar to ilgo dzīvotspēju. Spektroskopijas eksperimentos starojuma pārnese process var ietekmēt sadursmju šķērsriezumu, līmeņu dzīves laiku un citu spektroskopisku lielumu mērījumu rezultātus. Emisijas un reabsorbcijas procesam ir fundamentāla nozīme zvaigžņu spektrālo līniju veidošanā. Tumšās Fraunhofera absorbcijas līnijas zvaigznes spektrā, kas tika novērotas agrīnajos spektroskopijas attīstības gados lielā mērā rodas starojuma pārnese procesā. Starojuma pārnese process var tikt aprakstīts ar Holsteina-Bibermana integrālo diferenciāl vienādojumu [9]. Detalizēts apskats par starojuma pārnese procesu var tikt atrasts Moliša un Oehri (Molisch, Oehry) grāmatā [6].

Atomu, jonu un molekulu ierosme ar lāzera starojumu, absorbcijas un emisijas procesi gāzes šūniņās ir mūsdienu spektroskopijas un plazmas fizikas neatņemama sastāvdaļa. Dažādi parametri tiek izmantoti, lai raksturotu pāreju varbūtības starp atomu



un molekulu enerģijas līmeņiem. Visbiežāk šie parametri ir Einšteina  $A$  un  $B$  koeficienti, oscilatoru stiprumi  $f$ , pārejas dipola matricu elementi  $d_{ab}$ , kā arī fotojonizācijas šķērsriezumi, ja iet runa par pārejām uz kontinuuma stāvokļiem. Optiskās pāreju varbūtības (Einšteina koeficienti  $A$ ) starp diviem diskrētiem stāvokļiem un fotojonizācijas šķērsriezumi bieži vien ir nepieciešami ierosmes, jonizācijas un rekombinācijas procesu kinētikas aprakstā zemas temperatūras plazmā. Fotojonizācijas šķērsriezumi, pāreju varbūtības un oscilatoru stiprumi pārejām no augsti ierosinātiem stāvokļiem tiek bieži pielietoti astrofizikā, zvaigžņu atmosfēras izpētē un plazmas fizikā (izlādes procesos, lāzera vidē, liesmā). Sārnu metālu atomi ir svarīgs un interesants testa objekts optisko pāreju procesu teorētiskai izpētei gan ar *ab initio* metodēm, gan izmantojot pusempīriskus aprēķinus.

Viens no vienkāršākajiem fotoķīmiskajiem procesiem ir fotodisociācija, kas vienkāršoti izsakoties ir molekulas un starojuma mijiedarbība, kuras rezultātā tiek pārrautas molekulas ķīmiskās saites. Fotodisociācijas procesā sākotnēji tiek selektīvi ierosināts kāds no molekulas svārstību līmeņiem. Tas notiek divatomu molekulai absorbējot fotonu, kā rezultātā molekula tiek ierosināta uz metastabilu starpstāvokli. Tam seko molekulas foto defragmentācija divos atsevišķos atomos. Šis metastabilais stāvoklis korelē ar abu atomu stāvokļiem un fotodisociācijas fotofragmentu spektrā var tikt novērotas atomu spektrālās līnijas. Pašlaik sārnu atomu dimēru fotodisociācijas process ar lāzeru spektroskopijas metodēm tiek plaši pētīts. Korelācija starp molekulas kvantu stāvokli un attiecīgo fotofragmentu stāvokļu sadalījumu ļauj iegūt detaļu informāciju par ierosinātā molekulārā stāvokļa potenciālās enerģijas virsmu, kā arī bieži vien dod iespēju iegūt informāciju arī par mijiedarbību ar pārējiem molekulas elektroniskiem stāvokļiem. Fotodisociācijas process izraisa interesi ne tikai no fundamentālās zinātnes skatupunkta, bet tam ir arī liela nozīme atmosfērā un astrofizikā pētītos procesos. Piemēram var minēt fotodisociācijas procesus starpzvaigžņu telpas “fotodisociācijas apgabalos”.

Promocijas darbā tiek izmantota atomāro vienību sistēma  $\hbar=m_e=e=1$ .

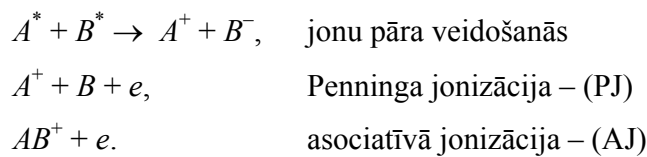
Lai risinātu iepriekš iezīmētās mūsdienu lāzeru spektroskopijas problēmas, šajā promocijas darbā tika izvirzīti četri uzdevumi:

1. Izveidot teorētisku modeli, kas atļautu aprakstīt sārnu metālu atomu jonizācijas procesus sadursmēs ar Ridberga atomiem. Modelī ietvert daudzkārtējas neadiabātiskās pārejas kvazimolekulas Ridberga enerģijas līmeņu krustpunktu apgabalos, kur šo pārejas apgabalu parklāšanās gadījumā, procesa dinamika tiek aprakstīta, izmantojot stohastikas teoriju. Papildus uzlabot modeli, iekļaujot tajā *l-samaisīšanās* un centrifugālā efekta ietekmi, kas rodas efektīvā atomu mijiedarbības potenciāla centrifugālās barjeras rezultātā pie lieliem starpkodolu attālumiem. Izmantot šo modeli  $\text{Na}^{**}(nl) + \text{Na}(3s) \rightarrow \text{Na}_2^+ + e$  sadursmes asociatīvās jonizācijas ātruma konstanšu aprēķināšanai.
2. Detāli izpētīt  $\text{Na}(3p_{3/2})$  fotoabsorbcijas procesu, izmantojot model-potenciāla metodi. Ar šo metodi noteikt pāreju varbūtības (Einšteina koeficientus) no Ridberga stāvokļiem uz  $\text{Na}(3p_{3/2})$  ierosināto stāvokli, kā arī aprēķināt pāreju varbūtības no  $\text{Na}(3p_{3/2})$  stāvokļa uz kontinuuma stāvokļiem. Iegūt fotojonizācijas šķērsgrizumus. Veikt aprēķinu precizitātes novērtējumu ar dažādu model-potenciālu un to parametru testēšanas palīdzību, kā arī salīdzinot aprēķinātās pāreju varbūtības ar esošiem eksperimentāliem un citu autoru teorētiskiem rezultātiem.
3. Atrisināt Bibermana-Holsteina starojuma pārnese atomu tvaikos vienādojumu, izmantojot jaunu analītisku ģeometriskās kvantēšanas metodi, kuras pamatā ir ideja, ka Bibermana-Holsteina vienādojums var tikt interpretēts kā vispārināts viļņu vienādojums saistīts ar hipotētisku "kvazidaļiņu". Attīstīt šo metodi, lai to varētu pielietot sarežģītākas formas, kā, piemēram, eliptiskas formas gaismas avotiem. Pārbaudīt ģeometriskās kvantēšanas metodi eliptiskas formas gaismas avotiem (eliptisks cilindrs, elipsoīds).
4. Izmantojot Borna-Oppenheimera tuvinājumu, izpētīt fotodisociācijas reakciju  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'', J'') + h\nu_{458\text{nm}} \rightarrow \text{Na}_2^*(B^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}^*(3p) + \text{Na}(3s)$ . Aprēķināt nātrija molekulas  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$  fotodisociācijas šķērsgrizumus. Aprēķinus veikt visiem iespējamajiem svārstību  $v''$  līmeņiem, ja ierosme uz molekulas kontinuuma stāvokļiem notiek ar  $\text{Ar}^+$  jonu lāzera starojumu, kura viļņa garums ir  $\lambda_{PD} = 458 \text{ nm}$ . Pielietot iegūtos rezultātus lai interpretētu  $\text{Na}_2$  fotodisociācijas eksperimentu rezultātus.

# 1. Ridberga atomu pāra kvazimolekulārā kompleksa jonizācijas process sārnu metālu atomu sadursmēs

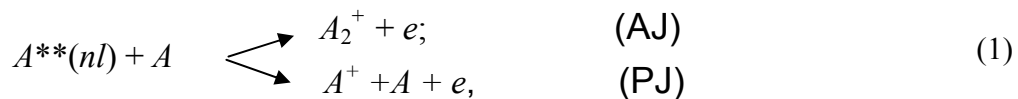
## 1.1. Ievads

Atomu gāzēs līdzās atomu Ridberga stāvokļu ierosmei ir iespējami arī jonizācijas procesi, kuri notiek saduroties diviem ierosinātiem atomiem. Var izdalīt sekojošus trīs tipu atoms-atoms sadursmju jonizācijas procesus:



Jonu pāra veidošanās divu ierosinātu atomu  $A^*$  un  $B^*$  sadursmēs notiek pateicoties neadiabātiskajām pārejām starp kovalentajiem ( $AB^{**}$ ) un jonu ( $A^+B^-$ ) termiem pie lieliem starpkodolu attālumiem. Penninga (PJ) un asociatīvā (AJ) jonizācija notiek kvazimolekulāro kontinuuma stāvokļu ( $AB^{**}$ ) autojonizācijas rezultātā pie maziem starpkodolu attālumiem.

Šajā darbā tiek apskatīti AJ un PJ procesi, kuros viens no sārnu metālu atomiem  $A$  pamatstāvoklī saduras ar Ridberga atomu  $A^{**}(nl)$ :



Tas vai notiks AJ vai PJ process ir atkarīgs no sadursmju sistēmas  $A^{**}(nl) + A$  relatīvās sadursmes enerģijas (sīkāk skat. (6) un diskusiju šo nosacījumu sakarā). AJ procesā sadursmes partneri veido molekulāro saiti, kura stabilizējas elektrona emisijas rezultātā.

Vienīgais sadursmes enerģijas ierobežojums, lai būtu iespējami AJ un PJ procesi ir tāds, ka Ridberga stāvokļu dzīves laikiem jābūt lielākiem par laiku kāds ir nepieciešams, lai sadursmju partneri sasniegtu pietiekoši mazus starpkodolu attālumus, pie kuriem kovalentais molekulārais Ridberga terms krusto molekulārā jona termu. Šis nosacījums izslēdz no to procesu saraksta, kas var novest pie AJ, sadursmes zemtemperatūras gāzēs, kurās atomu sadursmju laiki ir lielāki par Ridberga atomu dzīves laikiem [13].

Eksperimentāli pētot sadursmju procesu  $A^{**}(nl) + A$ , galveno ieguldījumu  $A^+$  jonu veidošanā dod PJ process un atomu fotojonizācija melna ķermeņa termiskā starojuma dēļ

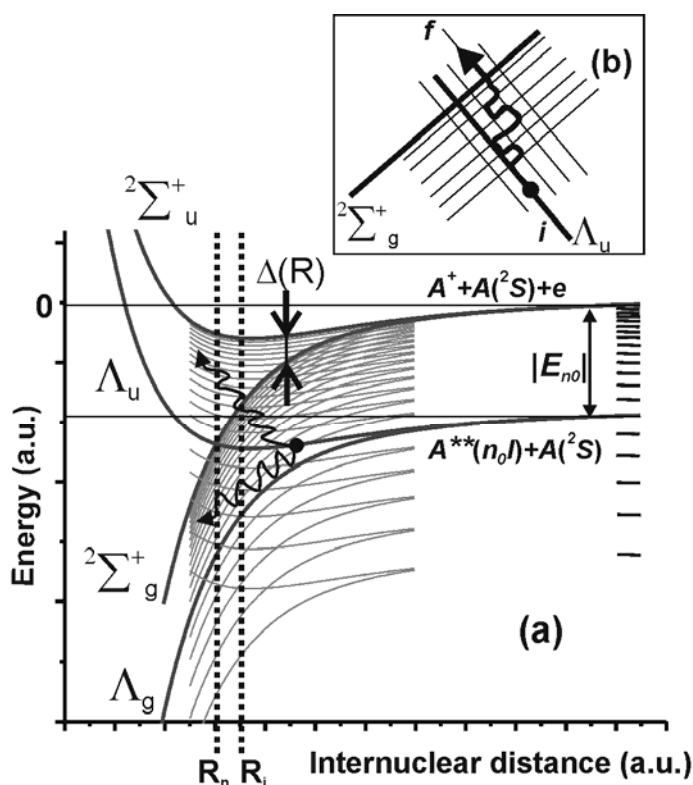
[publ2]. Eksperimenta apstākļos melnā ķermeņa starojums ietekmē enerģijas pārnese procesus atomu sadursmēs. Termiskā starojuma fotoni, kas nāk no atomārā kūļa avota (krāsns) var, piemēram, iespiesties reakcijas zonā. Melnā ķermeņa starojums arī inducē pārejas starp blakus esošiem Ridberga stāvokļiem, tādā veidā saīsinot šo stāvokļu efektīvos dzīves laikus [14]. Savukārt  $A_2^+$  joni veidojas tikai asociatīvās jonizācijas procesā. AJ piemīt viszemākā sliekšņa enerģija citu jonizācijas procesu starpā.

Lielākā daļa šajā darbā izmantoto AJ procesa eksperimentālo pētījumu rezultāti var tikt atrasti J. Veinera 1990. gadā veidotajā apskata rakstā [3]. Daļa AJ procesu eksperimentālie pētījumi ir aplūkoti arī Klučareva 1993. gada apskata rakstā [15].

Šajā promocijas darbā veiktajā pētījumā tiek teorētiski noteiktas asociatīvās jonizācijas ātruma konstantes atkarībā no galvenā kvantu skaitļa  $n$  pie dažādiem eksperimentāliem nosacījumiem (termālās gāzēs, vienā vai krustotos atomu kūļos).

Pirmo sekmīgo sadursmju procesa (1) teorētiskā apraksta modeli piedāvāja Dumans un Šmatovs 1980. gadā [16], un neatkarīgi Jaņevs un Mihailovs 1980. un 1981. gadā [17,18]. Šis modelis ir pazīstams ar nosaukumu lineārais DSMJ modelis (Dumana-Šmatova-Mihailova-Jaņeva modelis). DSMJ modelī neelastiskie procesi sadursmju sistēmā  $A^{**}(nl) + A$  ir dipola mijiedarbības rezultāts starp ierosināto Ridberga elektronu un kvazimolekulāro apakšsistēmu  $A^+ + A$ . DSMJ modelī tiek izmantots adiabatiskais tuvinājums un klasiskas kodolu sadursmes trajektorijas.

Lai iegūtu pēc iespējas vienkāršākas analītiskas formulas, lineārais DSMJ modelis ietver sevī ļoti vienkāršotu integrēšanas procedūru, kas dod ļoti aptuvenu rezultātu. Darbā [19] J. Veiners šo modeli pilnveidoja, izmantojot precīzu integrēšanas procedūru (saglabājot aprakstā nelinearitāti dipola-dipola mijiedarbībā). Neskatoties uz to, teorētiskie rezultāti, kas iegūti ar šo modeli, bieži vien stipri atšķiras no eksperimenta rezultātiem [3,4].



**Zīm. 1.** Shematiska sadursmes procesa  $A^{**}(n_0 l) + A$  mehānisma ilustrācija. (a) Jonizācijas procesa un kvazimolekulāro potenciālu attēlojums. (b) Haotiska sadurošos atomu pāra migrācija pa kvazimolekulāro Ridberga elektrona enerģijas līmeņiem.

Novērotā neatbilstība starp modeļa paredzējumiem un eksperimenta rezultātiem var tikt izskaidrota ar to, ka DSMJ modelis neņem vērā nozīmīgu efektu Ridberga atoma sadursmes procesa dinamikā. Proti, šis modelis ignorē to, ka atoma-atoma sadursmes partneri kustas pa trajektoriju, ko nosaka molekulārais potenciāls, kas atbilst molekulas augsti ierosinātam stāvoklim. Šis potenciāls pirms tas krustojas ar jonu molekulas stāvokļa potenciālu, daudzkārtēji šķērso pārējos kovalentos Ridberga molekulāros stāvokļus (skat. zīm. 1.a). Apmaiņas mijiedarbība  $A^+ + A$  kvazimolekulārā jonā sašķel molekulas elektroniskos stāvokļus par lielumu  $\Delta(R)$  simetriskajā, attiecībā pret kodolu apmaiņu, (*gerade*) un antisimetriskajā (*ungerade*) stāvokļos. Zīm. 1.a sākotnējais kovalentais stāvoklis  $\Lambda_u$  krusto molekulāro jonu stāvokli  $2\Sigma_g^+$  pie starpkodolu attāluma  $R = R_n$ , pie kura sākas Ridberga elektrona autojonizācija ( $R \leq R_n$ ). Zīm. 1.a  $|E_{n0}|$  nozīmē Ridberga elektrona saites enerģiju atbilstošu sākotnējam stāvoklim ar galveno kvantu skaitli  $n_0$ .

Ceļš, pa kādu ierosināto atomu pāris sadursmes rezultātā evolucionē no sākuma stāvokļa ( $i$ ) un sasniedz beigu stāvokli ( $f$ ) jonizācijas kontinuumā, var būt ļoti sarežģīts (skat. zīm. 1.b). Sakarā ar neadiabātisku Ridberga elektrona difūziju Ridberga elektrona kustību pa enerģijas līmeņiem var asociatīvi uztvert kā “Brauna” daļiņas kustību Ridberga enerģijas līmeņu tīklā (zīm. 1.b). Šī difūzijas procesa rezultātā notiek kvazimolekulas migrācija no sākuma stāvokļa  $\Lambda_u^{(i)}$  uz citu stāvokli  $\Lambda_u^{(f)}$ , kāmēr netiek sasniegts molekulārais jonu potenciāls  ${}^2\Sigma_g^+$ . Ridberga elektrona migrācijas rezultātā krustpunkts ar molekulārā jona potenciālu atbilst efektīvajam starpkodolu attālumam  $R_i$ , kas ir atšķirīgs no DSMJ modelī pieņemtā termu kruspunkta koordinātas  $R_n$ .

Situāciju padara sarežģītāku tas, ka augsti ierosinātajiem molekulas Ridberga stāvokļiem blakus esošo neadiabātisko pāreju zonas starp šiem molekulāriem stāvokļiem savā starpā pārklājas. Tas padara par neiespējamu sadursmju procesu skatīt kā atsevišķu Landau-Zīnera neadiabātisko pāreju rezultātu. Lai situāciju vienkāršotu, process var tikt aprakstīts ar haosa teorijas palīdzību stohastiskai Ridberga elektrona migrācijai Ridberga kvazimolekulas enerģijas līmeņu tīklā [20].

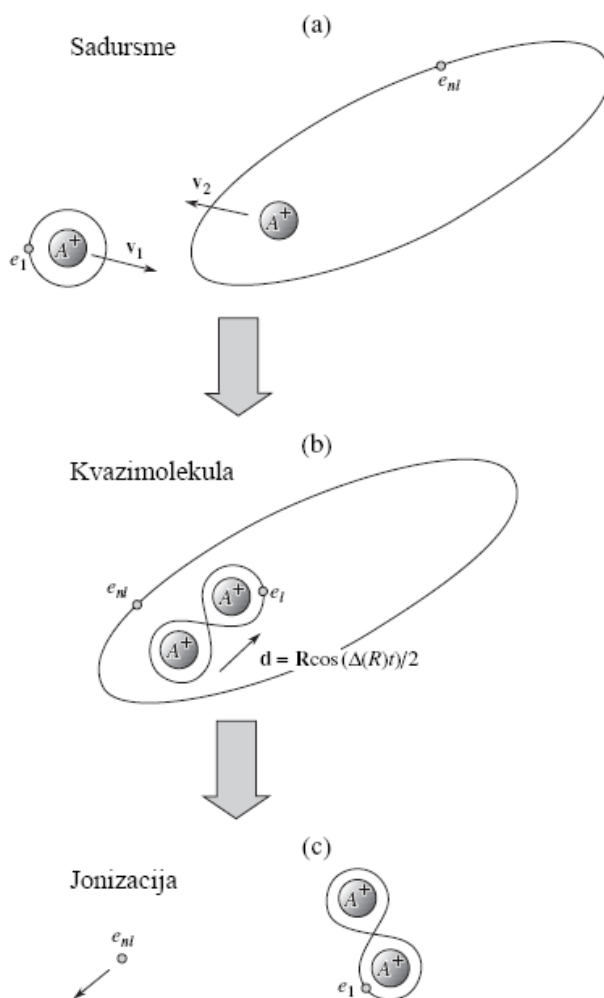
**Šajā darbā ir veikts mēģinājums attīstīt alternatīvu modeli Landau-Zīnera teorētiskajam modelim, kas atļautu aprakstīt jonizācijas procesus sadursmēs ar Ridberga atomiem. Šim nolūkam ir nepieciešams veikt būtiskas nelineārā DSMJ modeļa modifikācijas. Tās ir sekojošas:**

- 1) Centrifugālā efekta ietekme asociatīvās jonizācijas procesā. Tiek ņemta vērā papildus potenciāla barjera, kas atbilst efektīvā potenciāla centrifugālā potenciāla daļai pie lieliem starpkodolu attālumiem;**
- 2) Sadursmes procesa aprakstā tiek ņemtas vērā daudzkārtējās neadiabātiskās pārejas enerģijas līmeņu krustpunktu apgabalos. Šo pārejas apgabalu parklāšanās gadījumā procesa dinamika tiek aprakstīta, izmantojot stohastikas teoriju [20, 22, publ1];**
- 3) Ridberga stāvokļu *l-sajaukšanās* efekta [23] ietekme uz AJ sadursmju procesu.**

Šajā darbā attīstītā stohastikas teorija tiek pielietota sārnu metālu atomu sadursmēm (Rb, Na) [publ1, publ3, publ4]. Šī ir oriģinālā teorija un līdz šim nav tikusi pielietota sārnu metālu atomu sadursmju analīzei, lai aprakstītu jonizācijas procesus.

## 1.2. Nelineārais DSMJ modelis

Lai reakcijas (1) varbūtību varētu aprakstīt analītiski, tiek izmantots pieņēmums, ka noteiktā starpkodolu attālumu  $R$  apgabalā augsti ierosinātais Ridberga elektrons ir kopējs abiem atomu kodoliem. Pie šiem starpkodolu attālumiem veidojas kvazimolekulārs jons  $A_2^+$  (zīm. 2). Elektriskā lādiņa apmaiņu starp abiem  $A^+ + A$  kvazimolekulārā jona  $A_2^+$  kodoliem rada iekšējās čaulas elektrona lokalizācijas izmaiņas viena vai otra atoma kodola tuvumā. Šāds oscilējošs dipols ģenerē kvazimonohromatisku elektromagnētisku lauku. Šis elektromagnētiskais lauks var izraisīt Ridberga elektrona dipola pāreju uz kontinuumu.



**Zīm. 2.** a) Atoms  $A$  pamatstāvoklī saduras ar Ridberga atomu  $A^{**}(n_0 l)$ . b) Sadursmes procesā radies molekulārais stāvoklis ar abiem kodoliem kopēju Ridberga elektronu  $e_{nl}$ . Starp abiem kvazimolekulārā kompleksa  $A_2^+$  joniem iekšējais valences elektrons oscilē ar apmaiņas mijiedarbības frekvenci  $\Delta(R)$ , radot laikā mainīgu dipole momentu  $\vec{d}$ . (c) Kvazimolekulāro jonu iekšējā dipola elektriskā lauka perturbācijas rezultātā notiek vāji saistītā Ridberga elektrona jonizācija.

Pieņēmums, ka Ridberga elektrona kustība ir neatkarīga no smago kodolu kustības, dot iespēju aproksimēt sadursmes sistēmas  $A^{**}(nl) + A$  enerģiju ar kvazimolekulārā jona  $A_2^+$  potenciāliem, no kuriem atņemta Ridberga elektrona saites enerģija  $|E_n| = 1/(2n_{eff}^2)$  (zīm. 1.a). Efektīvais kvantu skaitlis  $n_{eff}$  atbilst galvenajam kvantu skaitlim, no kura atņemts kvantu defekts  $\mu_l$ :  $n_{eff} = n - \mu_l$ .

Molekulārā jona  $A_2^+$  potenciāli  $V_u^+(R)$  un  $V_g^+(R)$ , kuri atbilst attiecīgi atgrūdošam  $^2\Sigma_u^+$  un pievelkošam  $^2\Sigma_g^+$  potenciālam, var tikt aprakstīti ar sekojošu asimptotisku izteiksmi [18,24,25]:

$$V_{u,g}^+(R) = \frac{1}{2} \left[ -\frac{\alpha}{R^4} \pm \Delta(R) \right]. \quad (2)$$

Zīme "+" un "-" izteiksmē (2) attiecīgi atbilst potenciāliem  $V_u^+$  un  $V_g^+$ ,  $\alpha$  ir atoma  $A$  polarizējamība pamatstāvoklī, un  $\Delta(R) = V_u^+ - V_g^+$  (skat. zīm 1.a) ir apmaiņas mijiedarbības enerģija. Tā tiek izteikta sekojošā analītiskā formā: [18,24,25]:

$$\Delta(R) = BR^{(2/\gamma)-1} \exp(-\gamma R). \quad (3)$$

Parametri  $B$  un  $\gamma$  tiek noteikti izejot no asimptotiskām iekšējā elektrona viļņu funkcijas īpašībām jona  $A^+$  laukā. Atbilstošie kvazimolekulas  $A_2^{**}$  potenciāli var tikt iegūti izmantojot izteiksmi (2):  $V_u = V_u^+ - |E_n|$  un  $V_g = V_g^+ - |E_n|$ . Pie kritiskā starpkodolu attāluma  $R_n$  molekulārā jona apmaiņas mijiedarbības enerģija kļūst vienāda ar Ridberga elektrona saites enerģiju:

$$\Delta(R_n) = |E_n| = \frac{1}{2n_{eff}^2}. \quad (4)$$

Jonizācija sākas, kad sadursmes partneri sasniedz starpkodolu attālumus  $R < R_n$ , pie kuriem oscilējošā dipola enerģija  $\hbar\omega(R) = \Delta(R)$  pārsniedz Ridberga elektrona saites enerģiju  $|E_n|$ .

Ieejošā potenciāla  $V_u$  autojonizācijas platums [17,18]:

$$W(R) = cR^2 \omega^3(R) \sigma_{ph}(\omega(R)) / 8\pi, \quad (5)$$

kur  $\sigma_{ph}(\omega(R))$  ir Ridberga atoma fotojonizācijas šķērsriezums, bet  $c$  ir gaismas ātrums.

Sadursmes process sadalās asociatīvās jonizācijas un Penninga jonizācijas kanālos (1). Tuvākā starpkodolu distance, ko var sasniegt kodoli sadursmes procesā, ir atkarīga



no kodolu savstarpējās kinētiskās enerģijas  $E=E(R \rightarrow \infty)$ . PJ un AJ procesi var notikt tikai noteiktos starpkodolu attālumu apgabalos:

$$\begin{cases} R \geq R_1 \Rightarrow & \text{Penninga jonizācija;} \\ R < R_0 \Rightarrow & \text{Asociatīvā jonizācija,} \end{cases} \quad (6)$$

kur  $R_1$  un  $R_0$  ir definēti šādi:

$$E = \Delta(R_1) \quad \text{un} \quad \begin{cases} R_0 = R_1, & \text{ja } E > |E_n|; \\ R_0 = R_n, & \text{ja } E \leq |E_n|. \end{cases}$$

AJ šķērsriezumus  $\sigma_{AJ}$  nosaka jonizācijas varbūtība  $P_{AJ}$ . Pie noteiktām sadursmes enerģijām  $E$  šo šķērsriezumu var noteikt, integrējot varbūtību pa visiem iespējamiem tēmēšanas parametriem  $\rho$ , pie kuriem kodoliem ir iespējams sasniegt starpkodolu attālumu  $R_0$  [19]:

$$\sigma_{AJ}(E) = 2\pi \int_0^{\rho_{\max}} P_{AJ}(\rho, E) \rho d\rho. \quad (7)$$

Varbūtība  $P_{AJ}$  ir atkarīga no sākotnējā molekulārā potenciāla, no starpkodolu kustības ātruma  $v_r(R)$ , un mijiedarbības potenciāla autojonizācijas platuma  $W(R)$ . Šī atkarība tika iegūta promocijas darba izstrādes laikā [publ3]:

$$P_{AJ}(\rho, E) = \exp\left(-g\theta(R_n - R_1) \int_{R_1}^{R_n} \frac{W(R)}{v_r(R)} dR\right) \left[1 - \exp\left\{-2g \int_{R_m}^{R_0} \frac{W(R)}{v_r(R)} dR\right\}\right]; \quad (8)$$

$$v_r(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu} \left( E - V_u^+(R) - E \frac{\rho^2}{R^2} \right)}, \quad (9)$$

kur  $g = 1/2$  ir statistiskais svars, kas parāda varbūtību, ka sadursmes partneri līdz pagrieziena punktam  $R_m$  kustas pa trajektoriju, kas atbilst atgrūdošajam potenciālam  $V_u$ . Lielums  $\mu$  ir abu sadursmes partneru reducētā masa, un  $\theta(x)$  ir Hevisaida funkcija ar sekojošām īpašībām:

$$\begin{cases} \theta(x \geq 0) = 1; \\ \theta(x < 0) = 0. \end{cases}$$

Ja  $E_I < E_n$ , tad Penninga jonizācijas varbūtība  $P_{PJ} = 0$  un tāpēc kopējā jonizācijas varbūtība  $P_0 = P_{AJ} + P_{PJ}$  kļūst vienāda ar AJ varbūtību:

$$P_0(\rho, E) = 1 - \exp\left[-2g \int_{R_m}^{R_n} \frac{W(R)}{v_r(R)} dR\right].$$

Lineārais DSMJ modelis ņem vērā tikai šīs vienādības izvirzījuma rindā lineāro locekli. Maksimālais tēmēšanas parametrs  $\rho_{max}$ , pie kura ir iespējama AJ, atbilst gadījumam, kad starpkodolu attālums pagrieziena punktā sakrīt ar attālumu  $R_0$ , jeb izpildās nosacījums  $v_r(R_0) = 0$ .

Savukārt autojonizācijas procesa ātruma konstante pie zināmas gāzes temperatūras  $T$  var tikt definēta kā:

$$k_{AJ} = \int_{E_{min}}^{\infty} \sigma_{AI}(E) \left( \frac{2E}{\mu} \right)^{1/2} f(E, T) dE, \quad (10)$$

kur  $f(E, T)$  ir sadursmes kinētiskās enerģijas sadalījums, kas atkarīgs no konkrētā eksperimenta nosacījumiem. Zemākā integrācijas robeža ir minimālā sadursmes enerģija, kas nepieciešama, lai kodoli sasniegtu starpkodolu attālumu  $R_0$ :

$$E_{min} = \max[V_u(R_0) + |E_n|, 0].$$

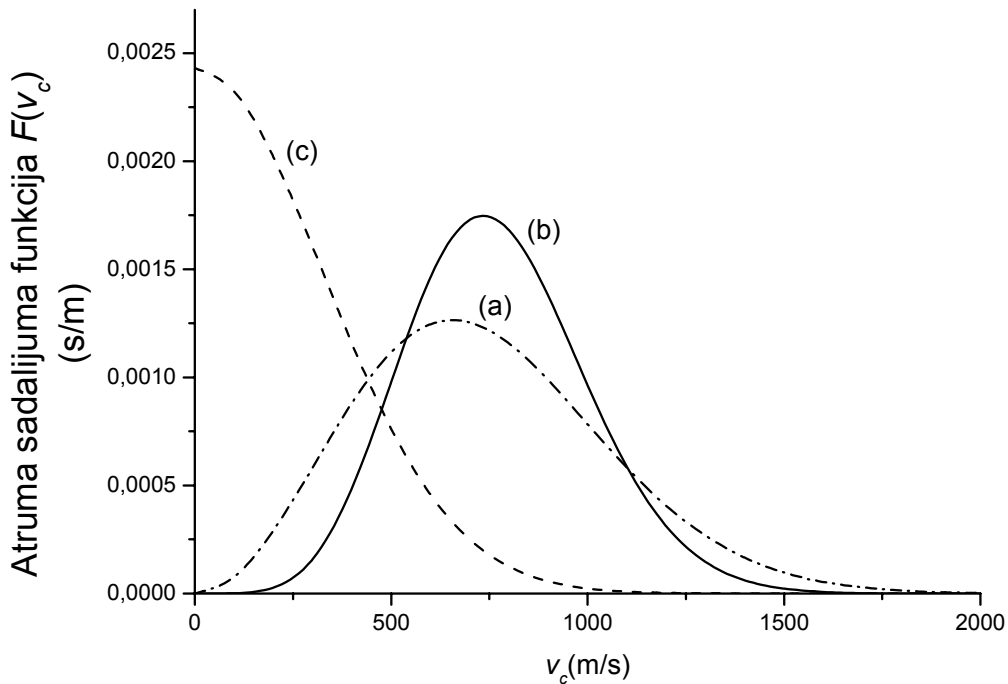
Ja potenciālā enerģija pievelkošajam potenciālam ir  $V_u(R_0) < 0$ , tad  $E_{min} = 0$ , kas nozīmē to, ka kodoli sasniedz starpkodolu attālumu  $R_0$  pat pie ļoti mazām sadursmes sākuma enerģijām  $E_{min} \rightarrow 0$ .

Sadursmes ātruma konstanšu aprēķināšanas izteiksme (10) ir jāpārveido, lai ņemtu vērā tā saucamo  $l$ -sajaukšanās ( $l$ -mixing) efektu, kas raksturīgs sārnu metālu atomu  $n$  l-stāvokļiem ar  $l \geq 2$ . Šiem  $l$ -stāvokļiem  $l$ -sajaukšanās procesa šķērsgrizumi ir salīdzināmi ir ģeometriskajiem Ridberga atomu izmēriem.  $nS$  stāvokļiem šī efekta ietekme ir mazāka.  $l$ -sajaukšanās process izpaužas pie lieliem starpkodolu attālumiem  $R_{mix} \approx \langle r \rangle_n = 3n^2 a_0 / 2$  [23]. Šeit  $\langle r \rangle_n$  ir vidējā Ridberga elektrona attāluma no kodola vērtība, ja  $n_{eff} \gg l$ . Savukārt raksturīgie starpkodolu attālumi, pie kuriem notiek Na atomu sadursmes jonizācija, ir no 10 a.u. līdz 15 a.u. Tāpēc var pieņemt, ka pilnīga  $l$ -sajaukšanās jau ir notikusi pirms vēl tiek sasniegts sadursmes jonizācijas procesam nepieciešamais starpkodolu attālums. No tā izriet, ka kopējo ātruma konstanti var noteikt summējot parciālās ātruma konstantes  $k_{AJ}(n, l')$  pa visiem iespējamajiem  $l'$ -stāvokļiem:

$$k_{AJ}^{total}(n) = \frac{1}{n^2} \sum_{l'=0}^{n-1} (2l'+1) k_{AJ}(n, l'). \quad (11)$$

### 1.3. Sadursmes ātrumu sadalījuma funkcijas

Eksperimentos kā likums tiek mērīti nevis procesa šķērsriezumi, bet gan procesa ātruma konstantes (10) (skat. [3, 15]). Lai salīdzinātu mūsu teorētisko modeli ar eksperimenta rezultātiem, ir nepieciešams zināt sadursmes enerģiju vai ātrumu sadalījuma funkciju (zīm. 3). Saikni starp enerģijas sadalījumu  $f(E, T)$  un ātrumu sadalījumu nosaka sakarība  $f(E, T) = \mu^{-1} v_c^{-1} F(v_c, T)$ .



**Zīm. 3.** Na atomu sadursmju relatīvā ātruma sadalījuma funkcija (a) nātrija tvaikos gāzes šūņai ar temperatūru  $T=600\text{K}$ , (b) diviem ortogonāli sakrustotiem efuzīviem kūļiem ar avota temperatūru  $T_{ef}=600\text{K}$ , (c) vienkāršam efuzīvam atomu kūlim ar avota temperatūru  $T_{ef}=600\text{K}$ .

Gāzes šūņai temperatūrā  $T$ , šo sadalījumu var aprakstīt ar Maksvela funkciju (zīm. 3.a):

$$F_{Maxwell}(v_c) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{\mu}{T} \right)^{\frac{3}{2}} v_c^2 \exp\left( -\frac{\mu v_c^2}{2T} \right), \quad (12)$$

kur  $v_c = \sqrt{2E/\mu}$  ir atomu relatīvais sadursmes ātrums. Diviem sakrustotiem efuzīviem kūļiem ar avota temperatūru  $T_{ef}$  ātruma sadalījuma funkcija ir (zīm. 3.b):

$$F_{cb}(v_c) = v_c^5 \left( \frac{\mu}{T_{ef}} \right)^3 \exp\left( -\frac{\mu v_c^2}{T_{ef}} \right). \quad (13)$$

Sadursmju ātrumu sadalījumu viena efuzīvā kūļa iekšienē (zīm. 3.c) var aprakstīt ar izteiksmi:

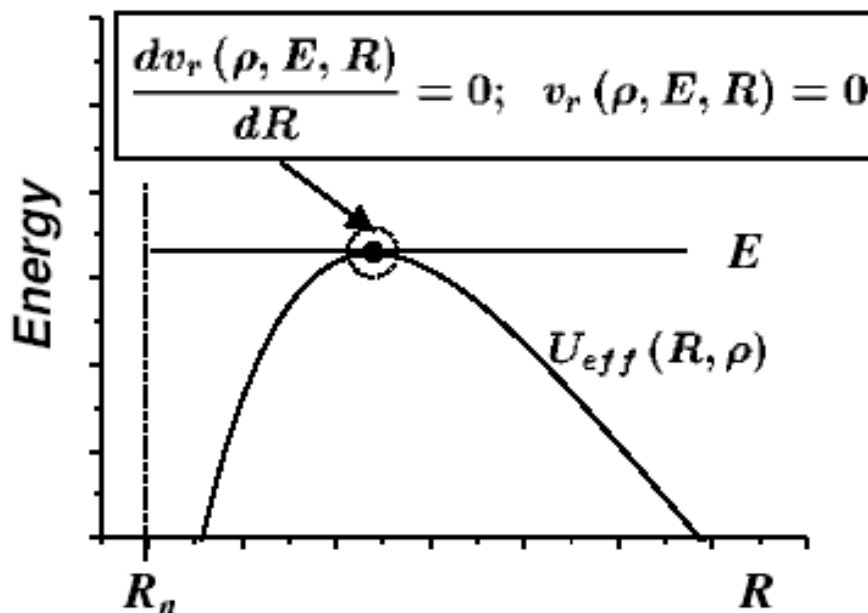
$$F_{sb}(v_c) = 2 \left( \frac{\mu}{\pi T_{ef}} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{\mu v_c^2}{T_{ef}} \right) \quad (14)$$

Atkarībā no kūļa parametra  $\lambda$  mēs varam ātruma sadalījuma funkciju pārrakstīt vispārīgā formā:

$$F^{(\lambda)}(v_c) = v_c^\lambda \frac{2(\mu/T_{ef})^{\frac{1+\lambda}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1+\lambda}{2}\right)} \exp\left( -\frac{\mu v_c^2}{T_{ef}} \right),$$

kur  $\Gamma$  ir gamma funkcija. Vienkārša un krustenisku kūļu parametri ir attiecīgi  $\lambda = 0$  un  $\lambda = 5$ .

Sadalījuma funkcija sadursmēm kūļa iekšienē būtiski atšķiras no ātrumu sadalījuma funkcijas krusteniskos kūļos un gāzes šūniņā (skat. zīm. 3, līkni c un līknes b un a). Kūļa iekšienē ( $\lambda = 0$ ) integrāļa (10) vērtību galvenokārt nosaka ar mazu savstarpējo ātrumu kustošu atomu sadursmes. Tāpēc nosakot augšējo integrācijas robežu tēmēšanas parametram  $\rho$ , izteiksmē (7) ir jāņem vērā centrifugālais efekts. Pie lieliem starpkodolu attālumiem un pietiekoši lieliem tēmēšanas parametriem izveidojas centrifugālo spēku radīta potenciāla barjera, kuru sadurošies atomi var pārvarēt tikai tad, ja tiem ir pietiekoši liela sadursmes kinētiskā enerģija. Savukārt pie maziem tēmēšanas parametriem arī samērā lēni atomi spēj pārvarēt šo potenciāla barjeru. Pie noteiktas sadursmes procesa sākuma kinētiskās enerģijas  $E$ , kritisko tēmēšanas parametru  $\rho = \rho_{twist}$ , pie kura radiālais ātrums efektīvā potenciāla  $U_{eff}(R) = -\alpha/(2R^4) + E\rho^2/R^2$  virsotnē kļūst vienāds ar nulli, var noteikt no vienādojumu sistēmas:



Zīm. 4. Sadursmes sistēmas  $A^{**} + A$  efektīvā potenciāla  $U_{eff}$  centrifugālā barjera.

$$\begin{cases} v_r(\rho, E, R) = 0; \\ \frac{\partial v_r(\rho, E, R)}{\partial R} = 0. \end{cases} \rightarrow \rho_{twist} = (2\alpha / E)^{1/4}$$

Šī potenciālā barjera ierobežo iespējamo tēmēšanas parametru apgabalu, pie kuriem atomi  $A^{**}$  un  $A$  var sasniegt atoma jonizācijai nepieciešamos starpkodolu attālumus  $R_n$ .

#### 1.4. Ridberga elektrona migrācijas teorija

Kā jau pieminēts nodaļā 1.2. (skat. zīm. 2), elektrisko dipola lauku ģenerē kvazimolekulārā jona  $A_2^+$  iekšējā valences elektrona oscilācijas starp kodoliem ar frekvenci  $\Delta(R)$ . Ar šī dipola elektriskā lauka starpniecību Ridberga elektrons mijiedarbojas ar kvazimolekulas  $A^{**}(nl) + A$  jona atlikumu  $A_2^+$ . Ridberga elektrona jonizācija oscilējošā dipola elektriskā lauka iedarbības rezultātā notiek, sadursmes kodoliem sasniedzot jonizācijas sliekšņa starpkodolu attālumu  $R_n$ . Daudzkārtīgas neadiabātiskās kvazimolekulas pārejas starp potenciālu tīklu veidojošajiem termiem šo termu krustpunktos izmaina jonizācijas sliekšnim atbilstošā starpdodola attāluma  $R_n$  vērtību. Šo neadiabātisko pāreju rezultātā jonizācijas process var jau sākties pie lielākiem

starpkodolu attālumiem  $R_i$  (zīm. 1.a), nekā tas notiktu gadījumā, ja šādu pāreju nebūtu. Tradicionālajā Landau-Zīnera tuvinājumā tiek izmantots pieņēmums, ka līmeņu krustpunktus var apskatīt izolēti vienu no otra. Šis pieņēmums vairs neizpildās augsti ierosinātiem Ridberga stāvokļiem, jo, pieaugot enerģijas līmeņu blīvumam, neadiabātisko pāreju zonas līmeņu krustpunktos savā starpā sāk pārklāties. Lai aprakstītu Ridberga elektrona dinamiku blīvajā enerģijas līmeņu tīklā, darbos [26,20,22] tika izmantota dinamiskā haosa koncepcija [27, 28]. Iekšējā dipola elektriskā lauka iedarbībā ārējā valences elektrona pāreju dinamiku Ridberga enerģijas stāvokļu krustpunktos nosaka rezonanse starp iekšējā dipola lauka frekvenci un attiecīgo Ridberga elektrona Keplera orbītu frekvencēm [26]. Tas ir tad, kad elektrona radiālās Keplera orbītas frekvences  $\omega_n = 1/n^{*3}$  virstoņi  $k\omega_n$  (kur  $k$  ir vesels skaitlis) sakrīt ar iekšējā elektrona oscilācijas frekvenci  $A_2^+$  jona iekšienē:

$$k\omega_n = \Delta(R).$$

Pietiekoši spēcīga iekšējā dipola elektriskā lauka ar frekvenci  $\Delta(R)$  preturbācija izsauc šo rezonansu pārklāšanos blakus esošiem enerģijas līmeņiem, kas rada Ridberga elektrona kustības trajektorijas nestabilitāti. Nestabilitātes, jeb haosa iestāšanos var aprakstīt, izmantojot Čirikova kritēriju [27].

### 1.4.1. Difūzijas vienādojums

Raksturīgi, ka Ridberga elektrona kustības haosa iestāšanās raksturojas ar noteikta iekšējā elektriskā dipola lauka intensitātes  $I_{int}$  sliekšņa sasniegšanu. Šī iekšējā lauka preturbācijas rezultātā augsti ierosinātu Ridberga elektronu kustība efektīvajiem kvantu skaitļiem  $n^* > N_{Chaos}$  kļūst nestabila, veidojot haosa zonu (skat vienādojumu (23)). Šādu Ridberga elektrona haotisku kustību apraksta kinētikas vienādojums, kura atrisinājums ir no laika atkarīga Ridberga elektrona apdzīvotības sadalījuma funkcija  $f(n_{eff}, t)$  pa iespējamiem Ridberga stāvokļiem. Adiabātiskā tuvinājumā (šī tuvinājuma pielietojamības robežas piedāvātajam modelim ir analizētas [publ2]) elektronu kustība adiabātiski pielāgojas salīdzinoši lēnajai kodolu konfigurācijas maiņai. Pie šī nosacījuma mēs varam izmantot Kulona elektrona stohastiskā dreifa teoriju mikroviļņu laukā [29, 30, 31], lai aprakstītu apdzīvotības sadalījuma funkciju  $f(n_{eff}, t)$  Ridberga elektrona haotiskās kustības

apgabālā  $\Omega_{chaos}$   $n_{eff}$ -telpā. Reakcijai (1) Ridberga elektrona kustība laikā var tikt aprakstīta, izmantojot Fokkera-Planka tipa vienādojumu [20]:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(n_{eff}, t) = \frac{\partial}{\partial n_{eff}} j; \quad (15)$$

$$j = D(n_{eff}, R(t)) \frac{\partial f(n_{eff}, t)}{\partial n_{eff}}. \quad (16)$$

Šeit,  $j$  ir difūzijas plūsma un  $D$  apzīmē difūzijas koeficientu. Ūdeņraža atomam:

$$D(n_{eff}, R) = n_{eff}^3 \tilde{D}(R); \quad \tilde{D}(R) = 0.023 R^2 \Delta^{8/3}(R) \left[ 1 + 1.18 \Delta^{2/3}(R) L^2 \right]. \quad (17)$$

Formula (17) tikai iegūta izmantojot pieņēmumu, ka Ridberga elektrona varbūtības sadalījums pa visiem Zēmaņa apakšlīmeņiem  $m = -l, \dots, l$  ir homogēns. Parametrs  $L$  ir kvaziklasiskais orbitālais leņķiskais moments  $L = l + 0.5$ . Starpkodolu attāluma  $R(t)$  atkarība no laika tiek noteikta tādā pašā veidā kā DSMJ modelī (skat (3)). Difūzijas koeficients ir laikā mainīgs lielums. Darba [22] autori vispārina sakarību (17), izmantojot Keplera attēlošanas tehniku [32] un ievērojot kvantu defektu, kas dod iespēju haosa teoriju pielietot ne tikai ūdeņradim, bet arī citiem atomiem:

$$\tilde{D}(R) = \frac{\omega^4 R^2}{48\pi} \sum_{\Delta l = \pm 1} L_c^4 D_{\Delta l}^2(\omega); \quad (18)$$

$$\omega = \Delta(R), L_c = l + 0.5 + \Delta l / 2;$$

$$D_{\Delta l}(\omega) = \left[ -\frac{\sin(\pi \Delta \mu)}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{x} \Phi'_{\Delta \mu}(x) + \Delta l \sqrt{\frac{\pi}{x}} \Phi_{\Delta \mu}(x) \right]; \quad (19)$$

$$x = (\omega L_c^3 / 2)^{2/3}.$$

$D_{\Delta l}(\omega)$  atkarību no  $\Delta(R)$  apraksta standarta Eiri funkcija  $\Phi_{\Delta \mu}$  un tās pirmais atvasinājums [29]:

$$\Phi_{\Delta \mu}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos(x\xi + \xi^3/3 + \pi\Delta\mu) d\xi, \quad (20)$$

$$\Phi'_{\Delta \mu}(x) = \frac{d}{dx} \Phi_{\Delta \mu}(x)$$

Kvantu defekta izmaiņa  $\Delta\mu = \mu_{l+\Delta l} - \mu_l$  starp Ridberga sērijām  $l$  un  $l + \Delta l$  iespaido difūzijas koeficientu  $\tilde{D}(R)$  dažādiem leņķiskajiem momentiem  $l$ . Vienādojumi (18)-(20) tika iegūti, izmantojot kvaziklasiskas reprezentācijas elektriskā dipola pāreju matricas elementus starp diskrētiem stāvokļiem  $nl$  un  $n'l'$  ar enerģiju  $E_{n'} = E_n \pm \omega$  [33]. Ūdeņraža atoma gadījumā, kad kvantu defekts  $\mu_l = 0$ , sakarība (18) kļūst identiska ar (17).

Autojonizācijas platums ieejošai potenciālai līknei  $^2\Sigma_u^+$ , pa kuru notiek kodolu satuvināšanās sadursmes laikā, līdzīgi kā iepriekš var tikt aprēķināts, izmantojot kvaziklasikas metodes [33]:

$$W(R) = \tilde{W}(R)/n_{eff}^3 ; \quad (21)$$

$$\tilde{W}(R) = \frac{\omega^2 R^2}{12\pi} \sum_{\Delta l=\pm 1} \frac{L_c^5}{l+0.5} D_{\Delta l}^2(\omega). \quad (22)$$

#### 1.4.2. Robežnosacījumi

Stohastiska sistēmas nestabilitāte sākas, ja perturbācija lielums pārsniedz kādu kritisku lielumu. Mūsu gadījumā šis lielums ir noteikta iekšējā dipola elektriskā lauka intensitāte  $I_{int}$ , kura atbilst Ridberga elektrona saistīto enerģiju intervālam, kurā notiek šīs perturbācijas izsauktā dinamisko rezonанšu pārklāšanās (skat. 1.4.), kurām kombinējoties veidojas noteikta haosa zona. Globālā haosa gadījumā standarta Keplera attēlošanas tehnika [27,28,32] un Čirikova kritērijs [22] dod iespēju noteikt Ridberga elektrona haosa zonu, jeb difūzijas apgabalu  $N_{chaos}(R) < n_{eff} < N_{auto}(R)$ , kuram atbilsts noteikts Ridberga elektrona saistīto stāvokļu enerģijas diapazons ( $\epsilon = -1/(2n_{eff}^2)$ ). Apakšējo difūzijas apgabala robežlielumu  $n_{eff} = N_{chaos}(R)$  nosaka Čirikova kritērijs [22]:

$$N_{chaos}^5(R) = \frac{1}{12\pi\omega\sqrt{2\pi\tilde{D}(R)}}. \quad (23)$$

Maziem kvantu skaitļiem ( $n_{eff} < N_{chaos}(R)$ ) atbilst lieli attālumi starp enerģiju līmeņiem, un tāpēc Ridberga elektrona difūzija šajā apgabalā nenotiek. No tā seko, ka punkts  $n_{eff} = N_{chaos}(R)$  raksturojas ar atstarojošu barjeru, aiz kuras difūzijas plūsma nav iespējama:  $j(n_{eff} = N_{chaos}) = 0$ . Jonizācija ir iespējama ierosinātiem stāvokļiem  $n_{eff} > N_{auto}(R)$ , kuriem iekšējā dipola elektriskā lauka frekvence:  $\hbar\omega(R) = \Delta(R) > 1/2n_{eff}^2$  :



$$n_{eff} > N_{auto}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\omega(R)}} \quad (24)$$

Virš jonizācijas robežas  $N_{auto}(R)$ , Ridberga elektrona jonizācijas ātrumu raksturo līmeņa autojonizācijas platums  $W(R)$ . Jonizācijas process tiek aprakstīts, izmantojot DSMJ modeli (skat. (8)).

### 1.4.3. Efektīvais sadursmju laiks un efektīvais difūzijas laiks

Ieviesīsim difūzijas modeļa aprakstā efektīvā laika jēdzienu, veicot laika substitūciju formā  $d\tilde{t} = dt \tilde{D}(R)$  (skat. (18)). Vienādojuma (15) abas puses izdalot ar  $\tilde{D}(R)$ , iegūst sekojošu Fokkera-Planka difūzijas vienādojuma modifikāciju:

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} f(n_{eff}, \tilde{t}) = \frac{\partial}{\partial n_{eff}} \left\{ D_{stat}(n_{eff}) \frac{\partial}{\partial n_{eff}} f(n_{eff}, \tilde{t}) \right\}, \quad (25)$$

kur  $D_{stat}(n_{eff}) = n_{eff}^3$  ir stacionārais difūzijas koeficients. Kodoli ar radiālo ātrumu  $v_r$  kustas pa klasisku trajektoriju  $R^{(u)}(t)$ , kas atbilst potenciālam  $V_u$ . Efektīvais sadursmes laiks, kas nepieciešams, lai kodoli sasniegtu starpkodolu attālumu  $R$  ir:

$$\tilde{\tau}(R) = \int_R^{\infty} \frac{dR^{(u)}}{v_r(R^{(u)})} \tilde{D}(R^{(u)}) \theta(n_{eff,0} - N_{chaos}(R^{(u)})).$$

Tā kā regulārās kustības apgabalā  $n_{eff,0} < N_{chaos}(R)$  difūzijas process nenotiek, efektīvais sadursmes laiks  $\tilde{\tau}(R)$  kļūst vienāds ar nulli.

Efektīvais difūzijas laiks  $\tau_{diff}(R)$  ir laiks, kas nepieciešams, lai Ridberga elektrons difūzijas ceļā no sākuma stāvokļa  $n_{eff,0}$  sasniegtu autojonizācijas sliekšni  $N_{auto}(R)$ . Tā kā autojonizācijas zonā  $n_{eff} > N_{auto}(R)$  nekāda līmeņu krustošanās nav iespējama (skat. zīm. 1), tad šajā zonā difūzija nenotiek:  $\tau_{diff}(n_{eff,0} = N_{auto}) = 0$ . Otrs difūzijas vienādojuma (25) robežnosacījums ir saistīts ar augstāk minēto apgalvojumu, ka regulārās kustības apgabalā  $n_{eff} < N_{chaos}(R)$  difūzijas process nenotiek, un tāpēc pie haosa zonas robežas difūzijas plūsma  $j(n_{eff}=N_{chaos})=0$ , kas efektīvā laika apzīmējumos izsakās ar

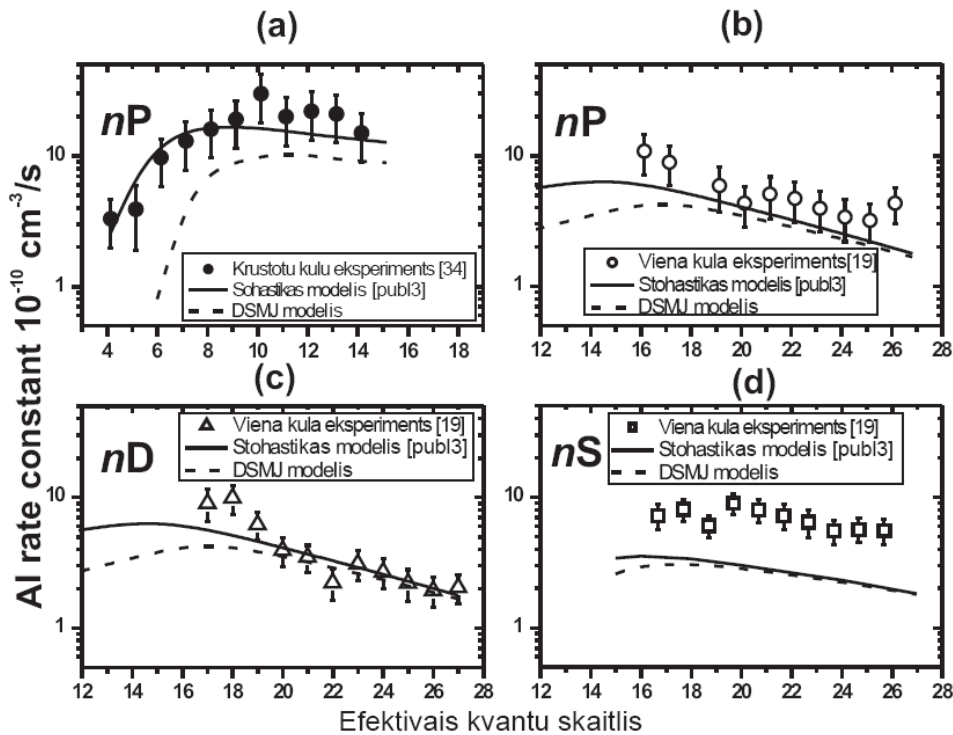
robežnosacījumu:  $\partial \tau_{diff}(n_{eff,0} = N_{chaos}) / \partial n_{eff,0} = 0$ . Ņemot vērā šos robežnosacījumus, darbā [publ3] tika iegūta sekojoša efektīvā difūzijas laika  $\tau_{diff}(R)$  izteiksme:

$$\tau_{diff}(R) = 4.5 \frac{(n_{eff,0} - N_{auto}(R))^2}{2n_{eff,0}N_{auto}^2(R)}. \quad (26)$$

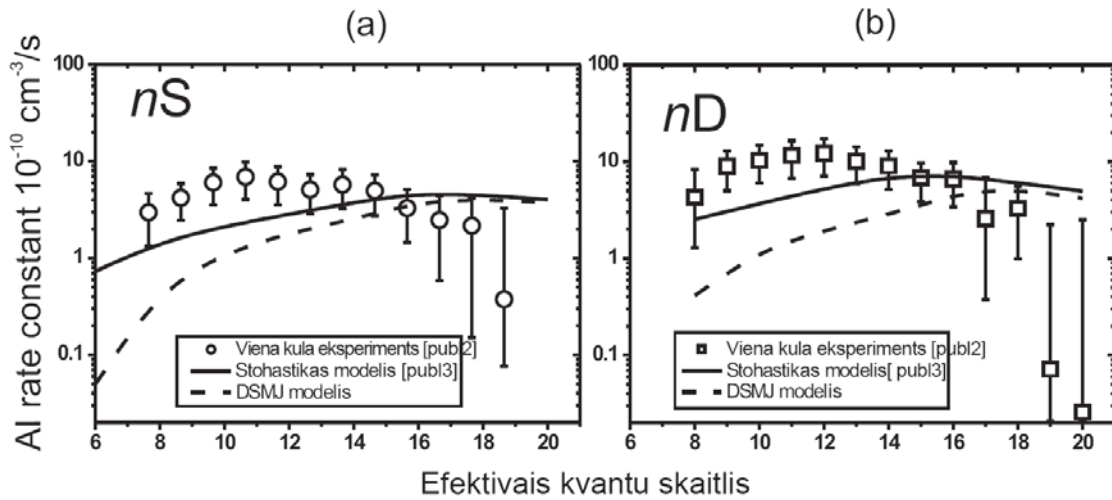
Šī efektīvo laiku metode izmato efektīvā sadursmes un efektīvā difūzijas laika salīdzināšanas procedūru. Ja  $\tilde{\tau}(R) > \tau_{diff}(R)$ , tad sadursmes laiks ir pietiekošs, lai ierosināto atomu populācija difūzijas ceļā sasniegtu autojonizācijas sliekšni  $N_{auto}(R_i)$ . Raksturīgo autojonizācijas sliekšņa starpkodolu attālumu  $R_i(\rho, E)$  (zīm 1.) nosaka, pielīdzinot sadursmes un difūzijas efektīvos laikus:

$$\tilde{\tau}(R_i) = \tau_{diff}(R_i). \quad (27)$$

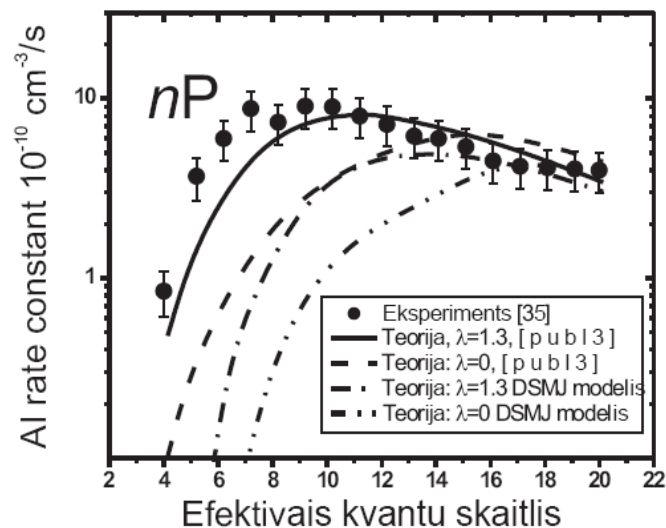
AJ reakcijas varbūtību  $P_{AJ}(\rho, E)$  var noteikt ar vienādojuma (8) palīdzību, aizstājot krustpunktu  $R_n$  ar  $R_i(\rho, E)$ . Zinot AJ šķērsriezumus  $\sigma_{AJ}$  (7), ātruma konstantes aprēķina izmantojot definīciju (10).



**Zīm. 5.** Eksperiments un teorija. Reakcijas  $\text{Na}^{**}(nl) + \text{Na}$  AJ ātruma konstantes. (a)  $\text{Na}^{**}(nP)$  stāvokļi: krustotu kūļu eksperiments [34]; (b)  $\text{Na}^{**}(nP)$  stāvokļi: – viena kūļa eksperiments [19]; (c)  $\text{Na}^{**}(nD)$  stāvokļi: viena kūļa eksperiments [19]; (d)  $\text{Na}^{**}(nS)$  stāvokļi: viena kūļa eksperiments [19]; nepārtrauktās līknes – stohastikas teorija; raustītās līknes - DSMJ modelis.



**Zīm. 6.** Pārreķinātās sadursmes  $\text{Na}^{**}(nS, nD) + \text{Na}$  AJ ātruma konstantes kolimētā efuzīvā kūlī ar avota temperatūru  $T_{ef} = 635$  K (skat. diskusiju tekstā). (a) apli - eksperiments,  $nS$  stāvokļi [publ2]; nepārtrauktās līnijas – stohastikas modelis, raustītā līnija - DSMJ modelis. (b) kvadrāti - eksperiments,  $nD$  stāvokļi [publ2]; nepārtrauktās līnijas – stohastikas modelis, raustītā līnija - DSMJ modelis.



**Zīm. 7.** Reakcijas  $\text{Na}^{**}(nP) + \text{Na}$  AJ ātruma konstantes efuzīvā kūlī ar avota temperatūru  $T_{ef} = 700$  K: apli – eksperiments [35]; nepārtrauktā līkne – stohastikas modelis ar kūļa kolimācijas parametru  $\lambda = 1.3$ ; raustītā līkne - stohastikas modelis ar  $\lambda = 0$ ; raustīta punktveida līnija - DSMJ modelis ar  $\lambda = 1.3$ ; raustīta dubultpunktveida līnija – DSMJ modelis ar  $\lambda = 0$ .

### 1.5. $\text{Na}^{**}(nS, P, D)$ stāvokļu AJ ātruma konstantes

AJ ātruma konstanšu  $k_{AJ}$  aprēķināšanas metodika, kas tika izmantota šajā darbā, tika aprakstīta 1. nodaļas 1.2. punktā. Stohastikas teorija pietiekoši labi strādā krustotu atomāro kūļu eksperimenta apstākļiem. Apmierinoša teorijas atbilstība eksperimentam ir sagaidāma arī atomu sadursmēm gāzes šūniņā. Zīm. 5 var redzēt  $\text{Na}^{**}(nS, P, D)$  stāvokļu

ātruma konstanšu eksperimenta rezultātu salīdzinājumu ar teoriju sakrustotos atomu kūļos [34] (zīm. 5.a) un sadursmēs viena kūļa iekšienē [19] (zīm. 5.b,c,d). Savukārt darbos [publ2] un [35] iegūto eksperimentālo un teorētisko rezultātu salīdzinājums ir parādīts zīm. 6 un 7. Jāpiebilst, ka eksperimenta [19] rezultāti atomu sadursmēm kūļa iekšienē tika iegūti relatīvās vienībās un ātrumu konstanšu absolūtās vērtības, kas ir parādītas zīm. 5, ir iegūtas, izmatnojot krustoto kūļu eksperimenta rezultātus mērījumu kalibrēšanai [34]. Eksperimentā [34] efuzīvā kūļa avota temperatūra bija 600 K, bet eksperiments [19] tika veikts pie 1000 K augstas temperatūras.

Sakrustotu kūļu eksperimenta apstākļos [34]  $\text{Na}_2^+$  jonu veidošanās notiek  $\text{Na}^{**}(nl)$  un  $\text{Na}(3S)$  atomu sadursmju rezultātā. Sadursmju partneri var piederēt vai nu vienam un tam pašam atomu kūlim, vai arī atšķirīgiem atomu kūļiem. No šejienes izriet, ka eksperimentā mērītās ātruma konstantes  $k_{AJ}^{eksp}$  ir krustotu kūļu ( $k_{AJ}^{cb}$ ) un vienkārša kūļa ( $k_{AJ}^b$ ) ātruma konstanšu summa:  $k_{AJ}^{eksp} = k_{AJ}^{\Sigma} = k_{AJ}^{cb} + k_{AJ}^b$ . Zīm. 6.a raustītās līnijas (nelineārais DSMJ modelis) attēlo kopējās sadursmju ātruma konstantes  $k_{AJ}^{\Sigma}$  atkarību no Ridberga elektrona efektīvā kvantu skaitļa  $n_{eff}$ . Attēlā redzams, ka maziem kvantu skaitļiem  $n_{eff} < 15$  stohastikas modeļa atbilstība eksperimenta rezultātiem ir daudz labāka nekā DSMJ modelim. Stohastikas teorija ar DSMJ modeļa iegūtajiem rezultātiem sakrīt augsti ierosinātu stāvokļu gadījumā:  $n_{eff} > 20$ . Būtiska ir teorijas un eksperimenta rezultātu atšķirība sadursmēm kūļa iekšienē  $nS$  stāvokļiem (zīm. 5.d). Tai pašā laikā ātruma konstanšu absolūtās vērtības  $nD$  stāvokļiem kūļa iekšienē ir lielākas par  $nS$  stāvokļu ātruma konstantēm (zīm. 6). Šis fakts pieļauj iespēju, ka šī neatbilstība izriet no neadekvātas ātruma konstanšu absolūto vērtību noteikšanas procedūras eksperimentā [19].

Termiskā un sadursmes jonizācijas procesa (1) eksperimenti [publ2] sadursmēs ar Ridberga atomiem  $nS$  un  $nD$  ( $n = 8-20$ ) tika veikti, pētot jonizāciju efuzīva kūļa iekšienē pie  $T=635K$  lielas avota temperatūras. Efuzīvā atomu kūļa gadījumā atomu  $\text{Na}(3S)$  koncentrācija pamatstāvoklī  $n_{3S}$  tika aprēķināta, izmantojot Nesmejanova iegūto atomu koncentrācijas atkarību no temperatūras [36]. Zīm. 6 ir attēlotas pārrēķinātas darbā [publ2] iegūtās  $AJ$  ātruma konstantes, izmantojot alternatīvu Brovinga un Potera formulu [37] atomu koncentrācijas noteikšanai. Šī formula ir pietiekoši droša, lai to izmantotu

mūsu aprēķinos, un pie dotās temperatūras tā dod aptuveni divas reizes lielāku nātrija atomu koncentrāciju  $n_{3s}$  nekā Nesmejanova piedāvātā formula. Eksperimentā tika izmantots labi kolimēts efuzīvs atomu kūlis. Tāpēc aprēķinos tika izmantots atomu ātrumu sadalījums ar parametru  $\lambda=0$  (14). Ierosināto Ridberga stāvokļu  $nS$  un  $nD$  atomu apdzīvotības pārdale melnā starojuma ietekmes rezultātā kvantitatīvi aprakstīta darbā [publ3]. Sadursmēm kūļa iekšienē AJ ātruma konstantes vērtību galvenokārt nosaka lēno atomu sadursmes (zīm. 3). Viens no skaidrojumiem atšķirībām līkņu formās (zīm. 6) ir tāds, ka šis stohastikas modelis lēnu sadursmju gadījumā kļūst nepielietojams, ja sadursmes kinētiskā enerģija kļūst mazāka par attālumu starp blakus stāvošiem Ridberga enerģijas līmeņiem:  $\Delta E_n = 1/n_{eff}^3$ . Tā piemēram, efuzīvā kūļa iekšienē eksperimentā [publ2] sadursmes enerģija ir mazāka par attālumu starp Ridberga enerģijas stāvokļiem, ja  $n_{eff} > 15$ , bet krustotu kūļu eksperimentā [34] būtu jāizpildās nosacījumam  $n_{eff} > 7$ . Ridberga elektrona stohastiskais dreifs mazu kvantu skaitļu  $n_{eff}$  gadījumā ietekmē kodolu kustības dinamiku, radot stohastiskas pārejas starp kvazimolekulas kvantu stāvokļiem. Tādā veidā Ridberga elektrona stohastizācija rada izmaiņas starpkodolu mijiedarbības spēkos, līdz ar to izmainot kodolu trajektorijas. Šāda kodolu kustības stohastizācija pie maziem starpkodolu kustību ātrumiem var būtiski ietekmēt rezultātu. Tāpēc tā vietā, lai kodolu kustībai lietotu Ņūtona vienādojumus kvantu skaitļiem  $n_{eff} < 15$  (zīm. 6), vajadzētu ņemt vērā Ridberga elektrona stohastizācijas ietekmi uz starpkodolu mijiedarbības spēkiem, izmantojot Lanžavēna-tipa vienādojumus starpkodola stohastizācijas procesa aprakstā.

Zīm. 7 ir parādīti eksperimenta rezultāti [35] atomu sadursmēm kūļa iekšienē temperatūrā  $T_{ef} = 700K$ . Attēlā redzams, ka teorētiskie aprēķini ar ātruma sadalījuma funkcijas (10) parametru  $\lambda=0$  slikti saskan ar eksperimenta rezultātiem. Šim eksperimentam atbilst vāji kolimēts efuzīvs atomu kūlis un laba teorijas un eksperimenta sakritība ir novērojama tieši parametram  $\lambda=1.3$ , kas raksturo sliktu kolimācijas pakāpi.

## 1.6. Nobeigums

Galvenais promocijas darba rezultāts sadaļā par atomu asociatīvās jonizācijas procesiem [publ1, publ3, publ4] ir sadurošos atomu kvazimolekulārās sistēmas ārējā valences elektrona stohastizācijas procesa demonstrācija. Ridberga atomu un atomu

pamatstāvoklī sadursmju jonizācijas aprakstā tika izmantots būtiski uzlabots DSMJ modelis. Viena no šī modeļa uzlabotām modifikācijām ir Ridberga elektrona stohastikas teorijas izveide. Ar stohastikas teorijas palīdzību iegūtie rezultāti labi saskan ar  $\text{Na}^{**}(nP) + \text{Na}$  asociatīvās jonizācijas eksperimentu rezultātiem krustotos atomu kūļos. AJ eksperimentu modelēšana parādīja, ka stohastikas modelis būtiski uzlabo atbilstību eksperimenta rezultātiem maziem kvantu skaitļiem  $n$ , bet lielu  $n$  gadījumā DSMJ modeļa rezultāti konverģē ar stohastikas modeļa iegūtajiem rezultātiem. Arī sadursmes atomu ātruma sadalījuma funkcijas veids būtiski ietekmē rezultātu. Tika parādīts, ka sadursmju eksperimentos atomu kūļa iekšienē būtisku lomu spēlē centrifugālais-efekts, kas jāņem vērā, lai adekvāti aprakstītu kodolu kustību mazu radiālo ātrumu gadījumā. Sadursmes (1) teorētiskais apraksts tika uzlabots, iekļaujot tajā  $l$ -sajaukšanās efektu, kā arī, ņemot vērā melnā ķermeņa starojuma ietekmi uz ierosināto Ridberga stāvokļu sadalījumu. Šajā darbā tika noskaidrotas stohastikas un DSMJ modeļi izmantotā adiabatiskā tuvinājuma pielietojamības robežas, nosakot efektīvo kvantu skaitļu  $n_{eff}$  apgabalus, kuros šos modeļus drīkst pielietot. Teorija var tikt nākotnē uzlabota lēnu atomu sadursmju gadījumā, ņemot vērā kodolu kustības stohastizāciju.

## 2. Na(3p<sub>3/2</sub>) fotojonizācijas šķēsgriezumi un pāreju varbūtības Ridberga stāvokļiem

### 2.1. Ievads

Pat tik labi zināmam elementam kā nātrijs atoma elektriskā dipola pāreju varbūtības uz augsti ierosinātiem līmeņiem vai arī no šiem līmeņiem, kā arī fotojonizācijas šķēsgriezumi ir teorētiski izrēķināti tikai aptuveni. Kā likums šo aprēķinu precizitāte nav zināma. Arī nelielais eksperimentālo rezultātu daudzums ir ar zemu precizitāti.

Lai teorētiski noteiktu pāreju varbūtības un fotojonizācijas šķēsgriezumus, pirmām kārtām ir nepieciešams aprēķināt atbilstošos dipola pāreju matricas elementus. Sārnu metālu atomiem šāds aprēķins balstās uz Šrēdingera vienādojuma atrisināšanu valences elektronam, kas kustas kodola un pārējo elektronu radītā elektriskā laukā. Agrīnajos darbos, kā, piemēram, Bates-Damgaard [38], lai izrēķinātu dipola pāreju matricas elementus, autori izmantoja kvantu defekta teoriju, kas ir pazīstama ar nosaukumu Kulona aproksimācijas (KA). Šī teorija, veicot integrēšanu, neievēro viļņu funkcijas pie nelieliem elektrona rādiusiem atoma serdes tuvumā un ir pielietojama ar nosacījumu  $n_{eff} > l+1$ , kur  $n_{eff}$  un  $l$  ir atbilstoši efektīvais galvenais kvantu skaitlis un orbitālais kvantu skaitlis.

Pirmo reizi dipolu pāreju varbūtības, oscilātoru stiprumi un dzīves laiki, izmantojot Kulona aproksimācijas metodi, Li, Na, K, Rb un Cs atomiem ar  $n \leq 12$ ,  $l \leq 4$ , tika iegūti darbā [39]. Šajā darbā tiek veikta skaitliska Šrēdingera vienādojuma integrēšana no bezgalības līdz minimālajam attālumam līdz kodolam  $r_{cut}$ . Šajā metodē tiek pieprasīts, lai viļņu funkcijas būtu normētas un vidējā elektrona rādiusa vērtība  $\langle r \rangle$  atbilstu ūdeņraža atoma gadījumam ar noteiktu  $n_{eff}$ , kas iegūts no atoma enerģijas līmeņu mērījumu rezultātiem.

Nākošais solis pēc Kulona aproksimācijas aprēķiniem 70 gados bija pus-empīrisku valences elektrona modeļ-potenciālu metode, kas ņem vērā valences elektrona ietekmi uz iekšējo elektronu sadalījumu (serdes polarizācijas efekts), valences-serdes apmaiņas mijiedarbību un dažos darbos arī spinorbitālo mijiedarbību [40,41,42,43,44,45].

Daļa autoru dipola pāreju matricas elementu aprēķināšanai izmantoja kvaziklasisko tuvinājumu [46,47,33,32]. Kā tas ir parādīts darbā [publ1], dipola pāreju matricas elementu aprēķinu rezultāti Rb, Na, H ( $nS$ ,  $nP$ ,  $nD$  stāvokļiem), kas iegūti ar augstāk minēto modeļ-potenciālu metodi [48], atšķiras no kvaziklasiskā tuvinājuma metodes [33] aprēķinu rezultātiem 10-20% robežās.

Deviņdesmitajos gados Na( $3p-3s$ ) pāreju varbūtību aprēķinos tika izmantotas *ab-initio* metodes. Tā piemēram, dipola pāreju varbūtību aprēķināšanai Guet [49] izmantoja daudz-daļiņu perturbācijas teoriju (many-body perturbation theory (MBPT)). Savukārt Salomson [50] šīs problēmas risināšanai pielieto saistīto-klāsteru vienu un divu ierosmju tuvinājumu (coupled-cluster including single and double excitations (CCSD)). Tāpat dipola pāreju matricu elementu aprēķināšanai ir tikusi izmantota Hartri-Foka (Hartree-Fock) multi-konfigurāciju metode, izmantojot tuvinātu serdes-serdes polarizācijas korelāciju (multiconfiguration Hartree-Fock calculation with an approximate treatment of core-core polarisation (MCHF-CCP))[51], kā arī Hartri Foka multi-konfigurāciju un konfigurāciju mijiedarbību metode (MCHF –CI) [52].

Motivācija veikt šajā promocijas darbā fotojonizācijas šķērsriezumu un pāreju varbūtību aprēķinus izriet no tā, ka pēdējos gados veiktos eksperimentos ļoti bieži ir nepieciešams izmantot optisku atomu ierosmi, lai iegūtu atomus dotajam eskepreimentam nepieciešamos ierosinātos stāvokļos. Tāpat bieži pēdējos gados veiktos eksperimentos vai nu tiek pētīti paši fotojonizācijas procesi vai arī šie procesi tiek izmantoti atomu detektēšanai.. Tā piemēram, nesen izdarītos nātrija atomu kūļa eksperimentos [11] Ridberga līmeņu apdzīvotību ģenerē atomu lāzera ierosme no Na  $3p_{3/2}$  starpstāvokļa. Stādājot pie promocijas darba radās iespēja sadarboties ar šā eksperimenta veicējiem. Vadoties no šī eksperimenta vajadzībām tika izvirzīti sekojoši darba uzdevumi:

- 1) Teorētiski noteikt Na atomos dipola pāreju varbūtības  $3p_{3/2} \leftarrow ns_{1/2}$ ,  $nd_{5/2}$ ,  $nd_{3/2}$  stāvokļiem ar galvenajiem kvantu skaitļiem  $n$  līdz  $n=50$ , kā arī aprēķināt Na( $3p_{3/2}$ ) stāvokļa fotojonizācijas šķērsriezumus.**
- 2) Noteikt aprēķinu precizitāti ar dažādu modeļ-potenciālu un to parametru testēšanas palīdzību. Salīdzināt iegūtos fotojonizācijas šķērsriezumus, līmeņu dzīves laikus un pāreju varbūtības ar esošiem eksperimentāliem un teorētiskiem rezultātiem.**



## 2.2. Model-potenciāls

Elektrikā dipola pārejas varbūtība starp atoma sākuma  $n_0 l_0 j$  un beigu stāvokli  $nlj$  ir proporcionāla dipola pārejas matricas elementa moduļa kvadrātam  $|\langle n_0 l_0 j_0 \| D(r) \| nlj \rangle|^2$ . Šo matricas elementu aprēķināšanai ir nepieciešams zināt atoma sākuma un beigu stāvokļa viļņu funkcijas, kuras iegūst risinot Šrēdingera vienādojumu ar zemāk aprakstīto viena elektrona model-potenciāla metodi.

Nātrija atoma valences elektrons atrodas kodola un iekšējo elektronu elektriskajā laukā. Valences elektronam Šrēdingera vienādojums atomāro vienību sistēmā ir:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right) \Phi_{nlm} = E_{nlm} \Phi_{nlm}, \quad (28)$$

kur  $V(r)$  valences elektrona potenciālā enerģija, bet  $E_{nlm}$  ir Hamiltona operatora īpašvērtības. Bez jau iepriekš aprakstītajiem kavantu skaitļiem, enerģijas vērtību raksturo vēl arī magnētiskais kvantu skaitlis  $m$ . Viļņu funkciju  $\Phi_{nlm}$  var izteikt ar tās radiālo  $P_{nl}(r)$  un leņķisko daļu  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ :

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Šajā promocijas darbā Šrēdingera vienādojums (28) radiālai viļņu funkcijas daļai  $P_{nl}(r)$  tika risināts skaitliski, izmantojot Numerova metodi [53]. Šrēdingera vienādojumā ietilpstošais potenciāls  $V(r)$  sastāv no sekojošām trīs daļām:

$$V(r) = V_c(r) + V_{cp}(r) + V_{exch}(r), \quad (29)$$

kur  $V_c(r)$  ir neperturbēta  $\text{Na}^+$  jona Kulona potenciāls,  $V_{cp}(r)$  ir atoma serdes polarizāciju aprakstošā potenciāla daļa, un  $V_{exch}(r)$  ir apmaiņas potenciāls starp valences un iekšējiem atoma serdes elektroniem. Kulona potenciāls  $V_c(r)$  tika noteikts, izmantojot Hartri-Foka (HF) aprēķinu rezultātā iegūto  $\text{Na}^+$  jona radiālo ladiņa blīvuma sadalījuma funkciju. Kulona potenciāls tika izteikts analītiskā formā:

$$V_c(r) = -\frac{1}{r} - \frac{10}{r} \left( (1 + C_0) e^{-\eta_4 r} - C_0 e^{-\eta_3 r} \right) + \sum_{i=1}^2 e^{-\eta_i r} \sum_{k=0}^2 C_{ki} r^k, \quad (30)$$

Pieskaņošanas parametri  $C_0$ ,  $C_{ki}$  and  $\eta_i$  tika iegūti promocijas darba izstrādes gaitā [publ5]. Iegūtās  $\text{Na}^+$  jona Kulona potenciālu raksturojošo parametru skaitliskās vērtības ir apkopotas tabulā 1.

$C_{01} = -8.7378391$	$C_{11} = -80.399335$	$C_{21} = -161.543600$
$C_{02} = -50.416327$	$C_{12} = 17.6504939$	$C_{22} = -21.2109560$
$C_0 = -0.732368$	$\eta_1 = 33.56251$	$\eta_2 = 4.8411970$
$\eta_3 = 11.201713$	$\eta_4 = 4.6234710$	

**Tabula 1.** Kulona potenciāla  $V_c(r)$  parametri

Otrs vienādojuma (29) loceklis  $V_{cp}(r)$  ir korekcija, kas apraksta atoma iekšējo elektronu mākoņa polarizāciju ārējā valences elektrona laukā. Tas nozīmē, ka valences elektrons inducē  $\text{Na}^+$  jona lādiņa sadalījuma izmaiņas. Bottcher apraksta [54] iteratīvu perturbācijas procedūru, ar kuras palīdzību darbā [40] tika iegūts pusempīrisks serdes polarizācijas potenciāls:

$$V_{cp}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)^6 \right] - \frac{\lambda}{2r^6} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)^8 \right]. \quad (31)$$

Šeit  $\alpha_d$  ir serdes dipola polarizācijas konstante. Jonam  $\text{Na}^+$ ,  $\alpha_d=0.9947$ ,  $r_c = 1.00$ ,  $\lambda=6.9273$ . Pirmais un otrais šī vienādojuma loceklis raksturo attiecīgi dipola un kvadrupola mijiedarbību. Weisheit izmantoja šādu potenciāla formu pamatstāvokļa fotojonizācijas šķersgriezumu un oscilātoru stiprumu aprēķinos atomiem Na, Rb, Cs, K, Na [40], bet vēlāk Theodosiou [44] sārmu atomu stāvokļu dzīves laiku aprēķinos. Ar efektīvo serdes rādiusu  $r_c$  šeit tiek ievērots serdes galīgais izmērs. Rādiuss  $r_c$  tiek izvēlēts, salīdzinot enerģijas, kas iegūtas, izmantojot šo potenciālu, ar eksperimentāliem enerģiju mērījumu datiem. Rādiusa  $r_c$  vērtības orbitālajam kvantu skaitlim  $l = 0, 1$  atbilst darbā [40] rekomendētajiem parametriem. Alternatīva serdes polarizācijas forma aprakstīta darbā [55]:

$$V_{cp}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)^2 \right]^2. \quad (31a)$$

Potenciāli (31) un (31a) būtiski atšķiras mazu rādiusu diapazonā. Ja  $r/r_c \ll 1$ , tad potenciāla (31) vērtība atšķirībā no (31a) tiecas uz nulli.

Darbā [56] aprakstītā ne-empīriskā polarizācijas potenciāla konstrukcija balstās uz ab inito konfigurācijas mijiedarbības Pauli-Foka orbitāļu metodi (configuration interaction Pauli-Fock (CIPF) calculation) un ietver sevī relativistiskos un daudzelektronu efektus. Tā izvedumam darbā [56] tika izmantots variācijas princips kopējai atoma enerģijai, ietverot arī otrās kārtas korekcijas.

Apmaiņas potenciālu starp valences un iekšējiem atoma elektroniem raksturo trešais pilnā potenciāla (29) loceklis. Tas var tikt uzrakstīts kā [54,40]:

$$V_{exch}(r) = (c_0 + c_1 r) \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right).$$

Parametru  $r_c$ ,  $c_0$  un  $c_1$  skaitliskās vērtības ir pieskaņotas tā, lai Šrēdingera vienādojuma (28) īpašvērtības atbilstu darbā [57] eksperimentāli noteiktajām nātrija atoma līmeņu enerģijām. Promocijas darbā tika izmantotas potenciāla  $V_{exch}(r)$  parametru skaitliskās vērtības, kas ir tuvas darbā [40] noteiktajām parametru vērtībām. Mūsu vērtības parametriem bija:  $c_0=0.38514$ ,  $c_1=-0.10506$ .

### 2.3. Pāreju varbūtības un dipola pāreju matricas elementi

Spontānās emisijas pāreju varbūtība ir tieši proporcionālas dipola pārejas matricu elementu moduļa kvadrātam un atomārās vienībās ir uzrakstāma kā [58]:

$$A(n_0 l_0 j_0 \rightarrow n l j) = \frac{4}{3(2j_0 + 1)} \alpha^3 (\Delta E)^3 \left| \langle n_0 l_0 j_0 \| D(r) \| n l j \rangle \right|^2, \quad (32)$$

kur  $\alpha$  ir sīkstruktūras konstante, un pārejas enerģija starp sākuma un beigu stāvokli atbilst  $\Delta E = E_0 - E$ . Dipola matricas elements var tikt uzrakstīts sekojošā formā:

$$\left| \langle n_0 l_0 j_0 \| D(r) \| n l j \rangle \right|^2 = (2j_0 + 1)(2j + 1) \left\{ \begin{matrix} l_0 & j_0 & 1/2 \\ j & l & 1 \end{matrix} \right\}^2 \max(l_0, l) R(n_0 l_0 j_0; n l j)^2.$$

Šī matricas elementa integrālis pa visām leņķiskajām koordinātām ir ietverts 6- $j$ -simbolā

$\left\{ \begin{matrix} * & * & * \\ * & * & * \end{matrix} \right\}$ . Pāreju varbūtība ir atkarīga no dipola momenta radiālā matricas elementa:

$$R(n_0 l_0 j_0; nlj) = \int_0^{\infty} dr P_{nlj}(r) D(r) P_{n_0 l_0 j_0}(r). \quad (33)$$

Tas nozīmē, ka galvenais uzdevums, rēķinot elektriskā dipola pāreju varbūtības, ir ar Šrēdingera vienādojuma palīdzību noteikt radiālās viļņu funkcijas  $P_{nlj}(r)$ .

Nultajā tuvinājumā dipola momenta operators ir  $D^{(0)}(r)=r$ . Pirmajā tuvinājumā, izmantojot aprēķinos model-potenciāla metodi ar serdes polarizācijas potenciālu, kas ir pierakstīts kā (31), dipola momenta operatoru var izteikt šādi [59,40]:

$$D^{(1)}(r) = r \left\{ 1 - \frac{\alpha_d}{r^3} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)^3 \right] \right\}. \quad (34)$$

Savukārt potenciālam (31a) atbilstošais dipola momenta operators ir [55]:

$$D^{(1)}(r) = r \left\{ 1 - \frac{\alpha_d}{r^3} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)^2 \right] \right\}. \quad (34a)$$

Radiālo matricas elementu aprēķinu rezultāti pirmajā un nultajā tuvinājumā atšķiras aptuveni par 2%.

Saskaņā ar kvantu defekta teoriju, zinot Ridberga stāvokļu kvantu defektu  $\mu_l$ , attiecīgā atomārā Ridberga stāvokļa enerģija ir:

$$\varepsilon = -\frac{1}{2}(n - \mu_l)^{-2}.$$

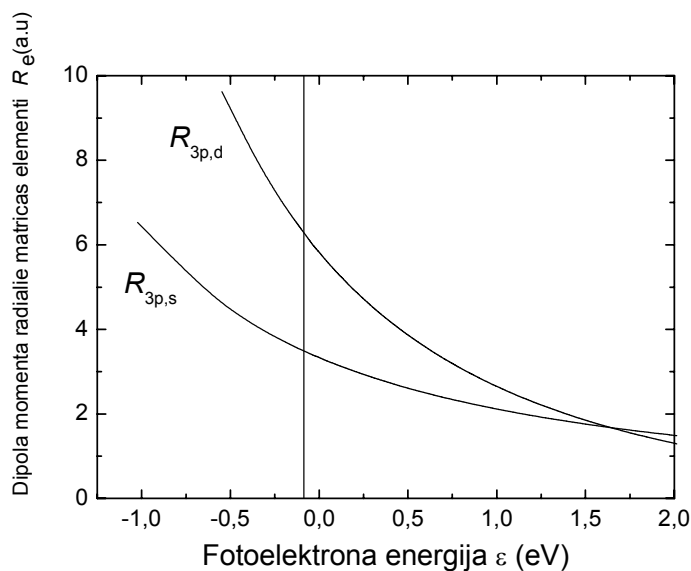
Šī sakarība lielu kvantu skaitļu  $n$  gadījumā var tikt izmantota, lai definētu uz Ridberga stāvokļa enerģiju normētus radiālos matricas elementus pārejām starp diskrētiem stāvokļiem ( $\varepsilon < 0$ ):

$$R_{\varepsilon}^2(n_0 l_0 j_0; \varepsilon l j) = R^2(n_0 l_0 j_0; nlj) (d\varepsilon / dn)^{-1} = R^2(n_0 l_0 j_0; nlj) (-2\varepsilon)^{-3/2}.$$

Šādi normēts matricas elements pārejām starp diviem diskrētiem stāvokļiem gludi savienojas ar matricas elementiem pārejām uz kontinuumu. Tādējādi  $\text{Na}(3p_{3/2})$  radiālie matricas elementi, kas tika skaitliski aprēķināti, izmantojot potenciālu (31) un tam atbilstošo dipola momenta operatoru (34), Ridberga un kontinuumā stāvokļiem var tikt apvienoti vienotā analītiskā formulā:

$$R_\varepsilon \approx \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-\varepsilon\alpha_i) \quad -0.014 \leq \varepsilon \leq 0.07 \text{ (a.u)} \quad (35)$$

Izmantojot mazāko kvadrātu metodi, šīs formulas parametri  $A_i$  un  $\alpha_i$  (tabula (2)) tika pieskaņoti tā, lai tie atbilstu šajā darbā iegūtajiem skaitlisko aprēķinu rezultātiem. Radiālo matricas elementu skaitliskās vērtības atkarība no enerģijas ir parādīta zīm. 8. Šajā darbā aprēķinātās spontānās emisijas pāreju varbūtības (32) no līmeņiem ar  $n \leq 50$  uz līmeni  $\text{Na}(3p_{3/2})$  ir apkopotas darbā [pub15]. Šajā pat darbā šīs vērtības ir salīdzinātas ar citu autoru iegūtajiem rezultātiem zemākiem līmeņiem.



**Zīm. 8.**  $\text{Na}(3p_{3/2})$  dipola momenta radiālie matricas elementi Ridberga un kontinuumā stāvokļiem. Vertikālā līnija nošķir apgabalu, kurā matricas elementi noteikti no saistītiem stāvokļiem, no apgabala, kurā aprēķinos tika izmantota kontinuumu pāreja.

$3p_{3/2} \rightarrow \varepsilon d$				$3p_{3/2} \rightarrow \varepsilon s$			
$A_1$	5.02081	$\alpha_1$	18.4638	$A_1$	2.25476	$\alpha_1$	6.7440
$A_2$	0.80447	$\alpha_2$	55.7103	$A_2$	1.06396		29.8329
$A_3$	-0.00026	$\alpha_3$	370.3704	$A_3$	0.01312	$\alpha_3$	88.2613

**Tabula 2:** Formulas (35) dipola momenta matricas elementiem parametru skaitliskās vērtības pārejām no Na( $3p_{3/2}$ ) stāvokļa uz saistītiem un kontinuuma s un d stāvokļiem .

## 2.4. Fotojonizācijas šķērsriezumi

Fotojonizācijas procesa  $\text{Na}(3p_{3/2}) + \gamma \rightarrow \text{Na}^+ + e^-(\varepsilon s, \varepsilon d)$  aprakstam mēs šinī promocijas darbā pielietojam jau augstāk aprakstīto modeļ-potenciāla metodi [publ5]. Nātrija atoma valences elektronam absorbējot fotonu, kura enerģija pārsniedz fotojonizācijas sliekšņa enerģiju 3.029 (eV), rodas fotoelektrons ar enerģiju  $\varepsilon > 0$ . Saskaņā ar elektriskā dipola pāreju izvēles likumiem kopējo fotojonizācijas šķērsriezumu veido pārejas no sākuma stāvokļa ( $l_0=1, j_0=3/2$ ) uz trim kontinuuma stāvokļiem ( $l=0, j=1/2$ ) un ( $l=2, j=3/2$  vai  $5/2$ ) [58]. Šo pāreju šķērsriezumi var tikt uzrakstīti kā:

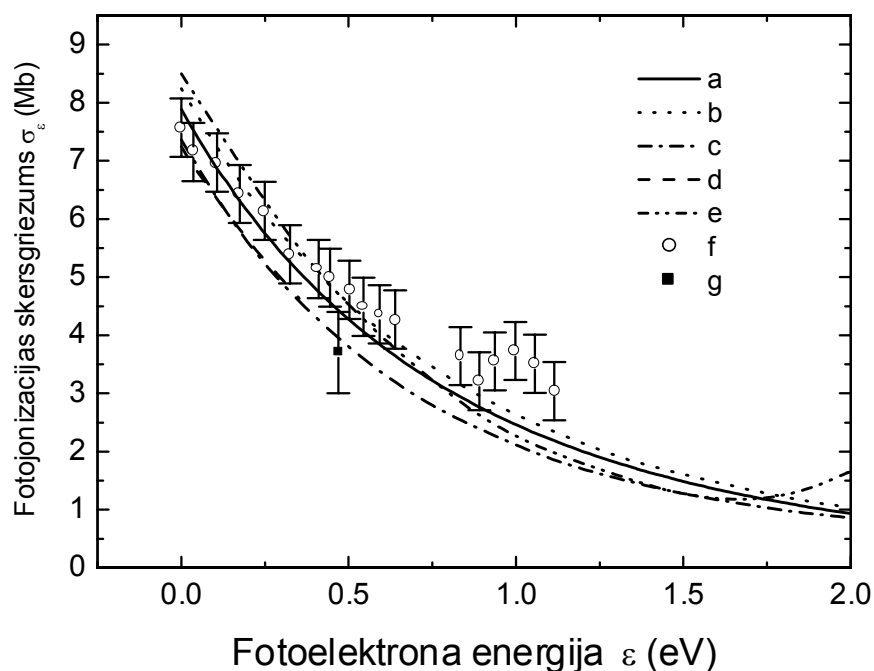
$$\sigma_{j_0}(\Delta E)[\text{Mb}] = \frac{4}{3} \pi^2 \alpha a_0^2 \Delta E \frac{1}{2j_0 + 1} \sum_{lj} \left| \langle n_0 l_0 j_0 \| D(r) \| \varepsilon l j \rangle \right|^2, \quad (36)$$

kur  $\Delta E = \varepsilon - E(3p_{3/2})$  ir ierosmes fotona enerģija, bet  $a_0^2$  ir Bora rādiusa kvadrāts. Dipola operatoru var uzrakstīt kā (34) vai (34a). Dipola pārejas matricas elementa radiālā daļa  $R_\varepsilon(n_0 l_0 j_0; \varepsilon, l, j)$  ir definēta ar vienādību (33), izmantojot uz enerģiju normētas kontinuuma viļņu funkcijas.

Zīm. 9 ir attēlota ar modeļ-potenciāla metodi, izmantojot potenciālu (31), iegūtā Na( $3p_{3/2}$ ) fotojonizācijas šķērsriezuma atkarība no fotoelektrona enerģijas. Salīdzinājumam tiek doti agrākos darbos teorētiskā vai eksperimentālā ceļā noteiktie fotojonizācijas šķērsriezumi [60,61,43,62,63,64]. Pusempīriskā modeļ-potenciāla metode fotojonizācijas šķērsriezumu aprēķināmība izmantota arī visvairāk citētos teorētiskos darbos (starp tiem [64] un [42]). Minētajos pētījumos potenciāla parametri tika optimizēti ar mazāko kvadrātu metodi, salīdzinot teorētiskā ceļā iegūtās stāvokļu enerģijas ar eksperimentā izmērītajām enerģijām. Darbā [42] noteiktie šķērsriezumi sakrīt ar mūsu aprēķiniem grafiskās nolasīšanas kļūdas robežās. Precīzāku mūsu un darbā [42] iegūto rezultātu salīdzināšanu veikt nebija iespējams, jo darba [42] iegūtie rezultāti

par fotojonizācijas šķērsriezumiem mums bija pieejami tikai grafiskā formā. Tāpēc darbā [42] iegūtie rezultāti zīm. 9 nav parādīti. Darba [64] autoru veiktie aprēķini atšķiras no mūsējiem 5 - 7 % robežās. Mūsu darbā modeļ-potenciāla parametri pārejas sākuma stāvoklim ir izvēlēti saskaņā ar eksperimentā [57] iegūto nātrija stāvokļa  $3p_{3/2}$  līmeņa enerģiju. Savukārt potenciāla parametri kontinuuma stāvokļiem ir izvēlēti tā, lai enerģijas, kas tiek aprēķinātas izmantojot šo potenciālu sakristu ar visām eksperimentā darbā [57] izmērītajām enerģijām kvantu skaitļiem  $n > 15$ . Mazāk apmierinoša ir promocijas darbā iegūto fotojonizācijas šķērsriezumu atbilstība šķērsriezumiem, kas iegūti izmantojot *ab inito* konfigurācijas mijiedarbības Pauli-Foka aprēķinu (CIPF) [63]. Darbā [63] iegūtās fotojonizācijas šķērsriezumu skaitliskās vērtības par aptuveni 8% pārsniedz mūsu fotojonizācijas šķērsriezumu izrēķinātās vērtības.

Pirmais pētāmās reakcijas fotojonizācijas šķērsriezuma noteikšanas eksperiments [60] balstās uz elektronu-jonu rekombinācijas mērījumiem. Šajā promocijas darbā iegūtie fotojonizācijas šķērsriezumi 1% robežās sakrīt ar darba [60] rezultātiem fotojonizācijas sliedzņa tuvumā. Pieaugot fotoelektrona enerģijai līdz 1 eV, atšķirības starp mūsu rezultātiem un darbā [60] nomērītajiem šķērsriezumiem palielinās līdz 10-15%. Nātrija atomu kūļa eksperimentā [43], parciālie fotojonizācijas šķērsriezumi  $\sigma_{3p \rightarrow s}$  un  $\sigma_{3p \rightarrow d}$  pārejām uz kontinuuma *s* un *d* stāvokļiem tika mērīti fotoelektrona enerģijas diapazonā  $0 \leq \varepsilon \leq 0.37$  eV, fotojonizācijai izmantojot atbilstošas polarizācijas gaismas avotus. Autori [43] mērījuma kļūdu ir novērtējuši 5-10% robežās. Mūsu rezultāti ar šajā eksperimentā iegūtajiem saskan līdz pat 5%. Darbā [62] Na( $3p_{3/2}$ ) fotojonizācijas eksperimentā izmantoja monohromatizētu sinhrotrona starojumu, iegūstot šķērsriezumus atbilstoši fotoelektrona enerģijas intervālam  $0 \leq \varepsilon \leq 2.1$  eV ar 25% lielu mērījumu kļūdu. Šim eksperimentam atbilstošā izmērīto fotojonizācijas šķērsriezumu atkarības no fotoelektrona enerģijas līkne (zīm. 9) ir būtiski stāvāka par pārejām eksperimentā un teorijā iegūtām līknēm. Fotoelektrona enerģijai  $\varepsilon > 1.6$  eV fotojonizācijas šķērsriezumi [62] sāk pieaugt. Tas tiek skaidrots ar nātrija atoma pamatstāvokļa 3s elektrona fotojonizāciju.



**Zīm. 9.** Na( $3p_{3/2}$ ) atoma fotojonizācijas šķērsgrīzums  $\sigma(\epsilon)$  fotoelektrona enerģijas diapazonam 0-2.0 eV. (a): Hartri-Foka aprēķins, izmantojot parametrizētu serdes polarizācijas potenciālu un lokālu apmaiņas potenciālu [publikācija 4]; (b): Konfigurācijas mijiedarbības metode, izmantojot Pauli-Foka atomu orbitāles (CIPF) un serdes polarizācijas potenciālu. [63]; (c): atbilstoši eksperimentā izmērītajām enerģijām pieskaņots centrāls modeļ-potenciāls [64]; (d): lāzera jonizācijas eksperiments [43]; (e): jonizācija ar monohromatizētu sinhrotrona starojumu [62]; (f): ar jonu-elektronu rekombinācijas datiem iegūtie fotojonizācijas šķērsgrīzumi [60]; (g): impulsa lāzera piesātinājuma jonizācijas eksperiments [61];

## 2.5. Nobeigums

Šajā darbā tika veikti teorētiski Na( $3p_{3/2}$ ) atoma gaismas absorbcijas pētījumi, nosakot fotoabsorbcijas un emisijas varbūtības ar modeļ-potenciāla metodi, pielietojot lokālu atoma serdes-polarizācijas potenciālu formā (31), un (31a). Šo potenciālu parametrizācija tika veikta atbilstoši eksperimentā izmērītajām enerģijām [57]. Potenciālu raksturojošo parametru variācija parādīja, ka zemāko līmeņu pāreju varbūtības atšķiras no augstas precizitātes mērījumiem 2-3% robežās. Šāda aprēķinu precizitāte saglabājas arī fotojonizācijas šķērsgrīzumiem pie fotoelektrona enerģijām  $\epsilon < 0.5$ . Šķērsgrīzumu vērtības samazinās, pieaugot enerģijām un pie  $\epsilon > 0.5$  eV relatīvā aprēķina kļūda var pieaugt līdz 4-6%. Skaitliski iegūtās Na  $3p_{3/2} \leftarrow ns_{1/2}, nd_{5/2}, nd_{3/2}$  spontāno pāreju varbūtības ir tabulētas gavenajam kvantu skaitlim  $n$  līdz  $n=50$ . Promocijas darbā iegūtie



fotojonizācijas šķērs griezumi, pāreju varbūtības un atomu dzīves laiki ir salīdzināti ar agrākiem teorētiskiem un eksperimentu rezultātiem. Šis salīdzinājums parāda promocijas darbā ar modeļ-potenciāla metodes palīdzību veikto aprēķinu efektivitāti. Promocijas darbā  $\text{Na}(3p_{3/2})$  fotojonizācijas šķērs griezumi un radiālie matricu elementi ir reprezentēti analītiskas formulas veidā. Rezultāti, kas iegūti izmantojot kvazi-klasisko aprēķina metodi ir daudz neprecīzāki un atšķiras no modeļ-potenciāla metodes rezultātiem līdz pat 20-30%. Varam secināt, ka promocijas dabā izmantotā metode ir izmantojama pietiekoši precīzu teorētisku datu iegūšanā.

### 3. Starojuma pārnese procesa analīze eliptiskas formas gaismas avotos ar kvaziklasikas metodēm.

#### 3.1. Ievads

Apskatīsim no identiskiem atomiem sastāvošu gāzes rezervuāru – šūniņu. Ja gāze ir optiski pietiekoši blīva, tad fotonu, ko izstaro noteikts atoms šajā šūniņā var absorbēt kāds cita atoms no šīs pašas gāzes šūniņas. Pēc tam šis *reabsorbētais* fotons tiks atkārtoti izstarots. Gaismas kvants pametīs gāzes šūniņu tikai pēc tā vairākkārtējas absorbcijas un izstarošanas. Šo procesu sauc par starojuma pārnese procesu [65]. Starojuma pārnesei ir liela nozīme daudzos fizikālos procesos. Piemēram var tikt minēta starojuma enerģijas pārnese planētu atmosfērās. Starojuma pārnese atomu kūļos jāievēro daudzos spektroskopijas eksperimentos optiski blīvās gāzes vidēs. Starojuma pārnesei gāzes šūniņā apraksta Bibermana-Holsteina vienādojums (37) ierosināto atomu blīvuma funkcijai [9].

Ar starojuma pārnese teorijas izstrādāšanu nodarbojas arī astrofizikā. Ņemot vērā matemātiskas dabas grūtības, kas rodas analizējot starojuma pārnese procesu, vienādojumu analītiskās risināšanas metodes ir samērā specifiskas un derīgas tikai šauram modeļuzdevumu lokam. Tradicionālās analītiskās metodes starojuma pārnesei apraksta vienkāršākajām gaismas avotu formām (plakans slānis, bezgalīgi augsts cilindrs, lode) vai liela optiskā blīvuma gadījumā. Bibermana-Holsteina vienādojuma risināšanai patvaļīgas formas gaismas avotiem plaši tiek izmantota Monte Karlo skaitliskā risināšanas metode [66]. Monte Karlo metodes pamatā ir nejaušu skaitļu izmantošana un tā prasa lielu skaitļošanas laika patēriņu. Šī statistiskās modelēšanas metode pēdējās desmitgades laikā plaši tika izmantota atmosfēras optikas uzdevumos. Sakarā ar ātrdarbīgu skaitļošanas mašīnu parādīšanos Monte Karlo metode ir kļuvusi par vienu no universālākajām skaitliskām metodēm starojuma pārnese pētīšanā.

Tomēr līdztekus skaitlisko metožu attīstībai, ir svarīga principiāli jaunu analītisku metožu izveide, kuras no vienas puses ietver sevī rezultātu iegūšanas relatīvu vienkāršību, bet no otras puses ir pietiekoši universālas. Viena šāda analītiska metode – ģeometriskās kvantēšanas metode (ĢKM) – tika attīstīta darbā [67]. ĢKM pamatā ir kvaziklasiska starojuma pārnese vienādojuma risināšanas metode. ĢKM metode tika pielietota viendimensijas [67] un vēlāk arī divu un trīs dimensiju gāzes šūniņām [10].

Metodes efektivitāte izpaužas tajā apstākļī, ka to var izmantot arī relatīvi sarežģītām gāzes šūniņu ģeometrijām, piemēram, eliptiskas formas gaismas avotiem.

Šī promocijas darba galvenais uzdevums ir ģeometriskās kvantizēšanas metodes pārbaude eliptiskas formas gaismas avotiem. Mūsu mērķis ir salīdzināt ar ĢKM iegūtos rezultātus ar skaitliskās Montekarlo metodes aprēķiniem. Šā mērķa sasniegšanai promocijas darbā ir izstrādāts algoritms starojuma pārnesei eliptiskas formas gaismas avotiem.

### 3.2. Bibermana-Holsteina vienādojums

Lai varētu pilnīgi aprakstīt fizikālos procesus, kas notiek gāzes atomiem mijiedarbojoties ar gaismu, ir nepieciešams izmantot procesu kvantu mehānisku aprakstu. Tomēr šo aprakstu var ievērojami vienkāršot, izmantojot empīriskus vienādojumus, kas parāda to, kā ierosmes procesā radītais ierosināto atomu blīvums spontānās emisijas rezultātā samazinās. Ierosināto atomu blīvuma  $n^*(\vec{r}, t)$  izmaiņu laikā apraksta Bibermana-Holsteina vienādojums:

$$\frac{dn^*(\vec{r}, t)}{dt} = S(\vec{r}, t) - [A_{21} + W(\vec{r})]n^*(\vec{r}, t) + A_{21} \int_{\Omega} d^3\vec{r}' G(|\vec{r} - \vec{r}'|) n^*(\vec{r}', t) \quad (37)$$

$$G(\rho)G = -\frac{1}{4\pi\rho^2} \frac{\partial T(\rho)}{\partial \rho} \quad (38)$$

$$T(\rho) = C_n \int_{-\infty}^{\infty} k(v) \exp(-k_0 \rho k(v)) dv \quad (39)$$

$$\rho = |\vec{r} - \vec{r}'|.$$

Šeit  $\Omega$  ir gāzes šūniņas tilpums.  $S(\vec{r}, t)$  ir atomu ierosmes ātrums ārējā starojuma darbības rezultātā,  $A_{21}$  - spontānās emisijas Einšteina koeficients,  $W$  - bez izstarojuma pāreju varbūtība,  $G(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  - varbūtība tam, ka fotons izstarots punktā  $\vec{r}'$  tiks absorbēts punktā  $\vec{r}$ . Funkcija  $G$  ir atkarīga no absorbcijas kontūra tipa (Lorenca, Doplera vai Foigta) un izsakās ar -varbūtību  $T$ , ka fotons veiks attālumu  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}'$  bez absorbcijas.  $C_n$  ir normēšanas konstante:

$$C_n = 1 / \int_{-\infty}^{\infty} k(v) dv \quad (40)$$

Bibera-Holsteina vienādojums ietver sevī sekojošus pieņēmumus:

1. Atoma aprakstam tiek izmatota divu līmeņu sistēma.
2. Atomu blīvums pamatstāvoklī ir daudz lielāks par ierosināto atomu blīvumu. Tāpēc var pieņemt, ka starojuma pārnese laikā nenotiek atomu blīvuma izmaiņas pamatstāvoklī.
3. Gaismu neatstarojoša gāzes šūniņas virsma. Tas nozīmē, ka šī virsma fotoniem ir caurspīdīga vai arī pilnīgi absorbējoša. Šī nosacījuma neizpildīšanās gadījumā būtu jāievēro fotonu atstarošanu no virsmas, izdarot izmaiņas starojuma pārnese funkcijā  $G$ .
4. Laiks starp fotona izstarošanu un reabsorbciju ir pietiekoši mazs (daudz mazāks par atoma dzīves laiku), lai to varētu neievērot veidojot procesa aprakstu.
5. Telpiska atomu difūzija ir neievērojama.
6. Izstarotā un absorbētā fotona frekvences nav atkarīgas viena no otras. Emisijas  $\varphi(v)$  un absorbcijas  $k(v)$  frekvenču sadalījumi ir proporcionāli viens otram:  $\varphi(v) = C_n k(v)$

Viens no sākuma nosacījumiem ir noteikts ierosināto atomu blīvuma sadalījums laika momentā  $t=0$  atkarībā no telpiskajām koordinātēm. Pieņemsim, ka laika momentā  $t=0$  tiek atslēgti visi ārējie atomu ierosmes avoti ( $S(\vec{r}, t) = 0$ ). Izmantojot Furjē metodi, vienādojuma (37) atrisinājumu var meklēt formā:

$$n^*(\vec{r}, t) = \sum_j \alpha_j \psi_j(\vec{r}) \exp(-A_{21} t / g_j), \quad (41)$$

kur  $\psi_j(\vec{r})$  ir normētas Bibermana-Holsteina vienādojuma (37) īpašfunkcijas, bet

$\lambda_j = \frac{1}{g_j}$  ir atbilstošās tā īpašvērtības,  $\alpha_j$  raksturo sākotnējo ierosināto atomu telpisko

sadalījumu. Parametru  $g_j$  sauc par Holsteina parametru. Holsteina parametrs  $g_j$  raksturo fotona atkārtotu izstarojumu skaitu  $j$ -modā pirms tas sasniedz gaismas avota virsmu. Efektīvais pamatmodas dzīves laiks ir:

$$\tau_0 = \frac{g_0}{A_{21}}, \quad (42)$$

$j$ -modas dzīves laiks samazinās, pieaugot modas kārtas skaitlim  $j$  ( $\tau_0 > \tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \dots$ ). Šī iemesla dēļ vienādojuma (37) atrisinājumu pirmajā tuvinājumā raksturo pamatmoda. No augstāk minētā izriet viens no galvenajiem uzdevumiem pētīt starojuma pārnesei procesus: noteikt pamatmodas Holsteina parametru  $g_0$  vai pamatmodas dzīves laiku  $\tau_0$ .

### 3.3. Ģeometriskās kvantēšanas formālisms

Viena no vienādojuma (37) analītiskā risinājuma grūtībām ir tādu fononu eksistence, kuru frekvences atbilst absorbcijas kontūra  $k(\nu)$  "spārnēm", jeb citiem vārdiem tādu fononu eksistence, kuru frekvence ievērojami atšķiras no absorbcijas kontūra centrālās frekvences. Šo fononu brīvais noskrējiena garums no izstarošanas vietas līdz reabsorbcijas vietai var tiekties uz bezgalību [9], kā rezultātā daudzu tradicionālo skaitlisko metodžu pielietojums ir apgrūtināts. Kā izņēmumu var minēt Monte Karlo metodi, kurai nav grūtību ievērot šādu fononu eksistenci, bet Monte Karlo metode prasa lielu skaitļošanas laiku. Izejot no šiem apsvērumiem svarīgs uzdevums ir izveidot vienkāršu, bet tai pat laikā pietiekoši universālu analītisku metodi vienādojuma (37) risināšanai.

Šajā darbā mēs apskatām jaunu ģeometriskās kvantēšanas metodi [67], ar kuras palīdzību var analītiskā ceļā ar nelielu aprēķinu daudzumu noteikt vienādojuma (37) īpašfunkcijas. Apskatīsim šo metodi tuvāk. Šai nolūkā pārrakstīsim Bibermana-Holsteina vienādojumu (37) sekojošā formā:

$$\frac{dn^*(\vec{r}, t)}{dt} = A_{21}(\hat{I} - \hat{G})n^*(\vec{r}, t) + W(\vec{r})n^*(\vec{r}, t), \quad (43)$$

kur simbols  $\hat{G}$  nozīmē integrālo starojuma pārnesei operatoru  $G(\rho)$  no vienādojuma (37).  $\hat{I}$  ir vienības operators. Kombinējot vienādojumus (43) un (41), iegūstam vienādojumu īpašfunkcijām  $\psi_j(\vec{r})$ :

$$A_{21}\lambda_j\psi_j(\vec{r}) = A_{21}(\hat{I} - \hat{G})\psi_j(\vec{r}) + W(\vec{r})\psi_j(\vec{r}). \quad (44)$$

Galvenā ĢKM ideja ir starojuma pārnesei vienādojumu (44) pārrakstīt stacionāram Šrēdingera viļņu vienādojumam ekvivalentā formā kādai abstraktai daļiņai, kuru

nosauksim par kvazidaļiņu [67]. Šis viļņu vienādojums satur Hamiltoniānu  $H$ , kas ir saistīts ar vienādojumā (44) ieejošajām funkcijām sekojošā veidā [66]:

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = A_{21} \tilde{V}(\vec{p}) + W(\vec{r}), \quad (45)$$

kur

$$\tilde{V}(\vec{p}) = 1 - \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r \exp(i\vec{r} \cdot \vec{p}) G(\vec{r}) \quad (46)$$

Brīvai daļiņai, kas var kustēties neierobežotā telpas apgabalā  $\Omega = \Omega_{\infty}$ , pie nosacījuma, ka bez radiācijas pāreju varbūtība ir nulle ( $W=0$ ), atbilst operatora  $\hat{I} - \hat{G}$  plakana viļņa īpašfunkcijas  $\exp(i\vec{r} \cdot \vec{p})$ :

$$(\hat{I} - \hat{G}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3 r' \exp(i\vec{r}' \cdot \vec{p}) [\delta^3(\vec{r} - \vec{r}') - G(\vec{r} - \vec{r}')] = \tilde{V}(\vec{p}) \exp(i\vec{r} \cdot \vec{p}),$$

kur  $\delta^3$  ir Diraka  $\delta$  funkcija,  $\vec{p}$  ir brīvās kvazidaļiņas viļņu vektors un atbilstošās īpašvērtības  $\lambda_p = \tilde{V}(\vec{p})$ . Izmantojot vienību sistēmu, kurā  $\hbar=1$ , viļņu vektors  $\vec{p} (cm^{-1})$  var tikt interpretēts kā kvazidaļiņas impulss, bet apgrieztais modas dzīves laiks atbilst kvazidaļiņas kinētiskajai enerģijai:

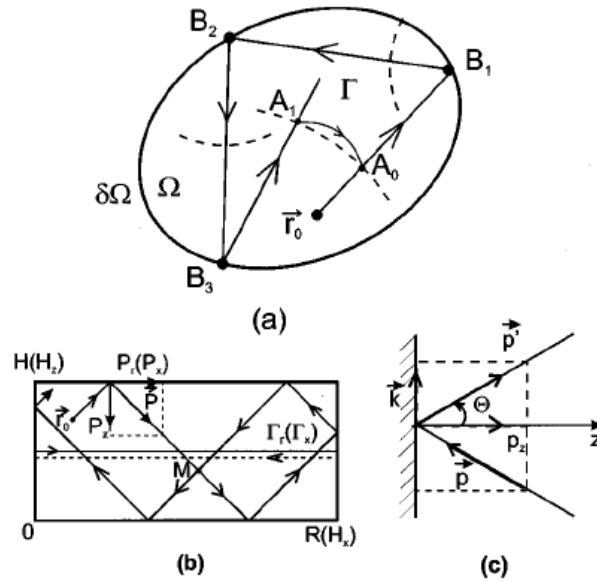
$$\tau^{-1} = A_{21} \tilde{V}(\vec{p}). \quad (47)$$

Bezizstarojumu pāreju varbūtība  $W(\vec{r})$  var tikt interpretēta kā kvazidaļiņas potenciālā enerģija [68, 69]. No daļiņas-viļņa duālisma principa izriet, ka kvazidaļiņa var atrasties tikai gāzes šūniņas apgabalā  $\Omega$ . Tā kā gāzes atomi nevar būt ārpus apgabala  $\Omega$ , tad uz gāzi ierobežojošās virsmas  $\partial\Omega$  ir bezgalīgs potenciālās enerģijas lēcienis  $\Delta W = \infty$ . Savukārt pieņēmums, ka ierobežojošā virsma ir fotoniem caurspīdīga nozīmē to, ka kvazidaļiņai saduroties ar sienīņu  $\partial\Omega$  tās kinētiskā enerģija nemainās (elastīga sadursme). Ja bez izstarojumu pārejas gāzes apgabalā  $\Omega$  neņem vērā ( $W=0$ ), tad Holsteina parametru  $g_j$  var noteikt, nosakot kvazidaļiņas enerģijas vērtības. Šīs enerģijas vērtības ir saistītas ar Hamiltoniānu  $H(\vec{p}, \vec{r}) = A_{21} \tilde{V}(\vec{p})$ . Ja kvazidaļiņas kustību apraksta ar kvaziklasikas palīdzību īsviļņu tuvinājumā, tad tās trajektorija sastāvēs no taisnu līniju segmentiem, kurus ierobežo trauka sienas. Šāda kvazidaļiņas kustība ir analoga biljarda bumbas kustībai, tāpēc šo problēmu var nosaukt par kvantumehānisku "biljarda" uzdevumu (zīm.

10.). Izpildot Furjē transformāciju funkcijai  $\delta^3 - \mathbf{G}$ , iegūst kinētiskās enerģijas operatoru  $A_{21}\tilde{V}(\vec{p})$ , kurš ietver sevī informāciju par atbilstošās pārejas absorbcijas kontūru  $k(v)$  [70]:

$$\tilde{V}(\vec{p}) = 1 - \frac{1}{|\vec{p}|} \int_{-\infty}^{\infty} C_n k_0 k(v)^2 \arctan\left(\frac{|\vec{p}|}{k_0 k(v)}\right) dv \quad (48)$$

No šīs izteiksmes var redzēt, ka kvazidaļiņai ir komplicēts dispersijas likums, kas atšķiras no standartsakarībām  $V(\vec{p}) \sim p^2$  vai  $V(\vec{p}) \sim p$ . No (48) izriet, ja  $\frac{|\vec{p}|}{k_0} \rightarrow 0$ , tad kvazidaļiņas grupas ātrums kļūst bezgalīgs. Šāda  $V(\vec{p})$  sarežģīta atkarība no  $p$  ir saistīta ar fotona brīvā noskrējiena neierobežotu palielināšanos tiem fotoniem, kuru frekvence ievērojami atšķiras no absorbcijas kontūra centrālās frekvences (skat. augstāk).



**Zīm. 10.** Kvazidaļiņas kustība un kvantēšanas likuma ilustrācija. Raustītās līnijas (a) attēlo viļņu fronti pēc atstarošanās no robežvirsmas. (b): Kvazidaļiņas kustības trajektorija noslēgtā cilindrā vai taisnstūrī. (c): Kvazidaļiņas elastīga atstarošanās no bezgalīgi augstas potenciāla barjeras.

### 3.4. Kvantēšanas likumi

Kvazidaļiņa kustas pa klasisku trajektoriju  $\{\vec{p}(t), \vec{r}(t)\}$ . Ja bez izstarojuma pārejas varbūtība ir nulle  $W=0$ , tad kvazidaļiņas kustības vienādojumi ir uzrakstāmi kā:

$$\vec{v} \equiv \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial \tilde{V}}{\partial \vec{p}} = const, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \vec{r}} = 0.$$

Saskaņā ar šiem vienādojumiem kvazidaļiņa gāzes tilpuma  $\Omega$  iekšienē kustas pa taisnu līniju ( $\vec{p} = \text{const}$ ) līdz tiek sasniegta robežvirsmas  $\partial\Omega$ , no kuras daļiņa elastīgi atstarojas un turpina savu taisnvirziena kustību. Pārtrauktās līnijas (zīm. 10.a) attēlo kvaziklasiskām viļņu funkcijām atbilstošās kvazidaļiņas viļņu frontes. Pēc vairākkārtējām sadursmēm ar robežvirsmu daļiņas viļņu fronte sakrīt ar sākotnējo viļņu fronti (punkts  $A_1$  zīm. 10.a). Citiem vārdiem problēmas risinājums tiek reducēts uz kvaziklasisko viļņu funkciju stāvviļņu rašanās nosacījumu pielietošanu. Bora-Zommerfelda kvantēšanās nosacījumi balstās uz prasību, lai, Debroljī vilnim pārklājoties pašam ar sevi, saglabātos tā fāze ar precizitāti līdz saskaitāmajam  $2\pi$  [71]. Citiem vārdiem viļņa fāzes izmaiņai gar patvaļīgu noslēgtu kontūru  $\Gamma_r$  ir jābūt vienādam ar  $2\pi$  daudzkārtņi:

$$2\pi I_r - \sum_{(r)} \Delta S_i = 2\pi j_r, \quad I_r \equiv \frac{1}{2\pi} \oint_{\Gamma_r} \vec{p}(r) d\vec{r}, \quad j_i = 0, 1, 2, \dots \quad (49)$$

Kontūrs  $\Gamma$  (zīm. 10.a) atbilst trajektorijai:  $\Gamma = A_0 B_1 \cup B_1 B_2 \cup B_2 B_3 \cup B_3 A_1 \cup A_1 A_0$ . Potenciālās enerģijas lēcieni uz robežvirsmas  $\partial\Omega$  ( $\Delta W = \infty$ ) izsauc fāzu lēcienus  $\Delta S_i$ , kas arī jāievēro rakstot kvantēšanās nosacījumus (49). Ja ir iespējama telpisko mainīgo atdalīšana, tad rezonanses nosacījumi (49)  $m$ -dimensijas gāzes šūniņai var tikt reducēti uz  $m$  vienādojumu sistēmu ar  $m$  topoloģiski neatkarīgiem cikliem  $j = \{j_1 \dots j_m\}$ . Par piemēru var tikt minētas 3-dimensiju gāzes šūniņas: sfēra, elipsoīds, cilindrs, paralēlskalnis un citas 3-dimensionālas ģeometriskas trauka formas. No kvantēšanās likuma (49) var noteikt modai  $\psi_j(\vec{r})$  atbilstošo impulsu  $\vec{p}^{(j)}$ . Tālāk izmantojot izteiksmi (48), aprēķina kvazidaļiņas kinētisko enerģiju  $A_{21} \tilde{V}(\vec{p}^{(j)})$ , modai atbilstošās īpašvērtības  $\lambda_j$  un Holsteina parametrus  $g_j$ :

$$\frac{1}{g_j} = \lambda_j = \tilde{V}(p^{(j)}) \quad (50)$$

### 3.5. Kvazidaļiņas Debroljī viļņa fāzes maiņa pie robežvirsmas

Pie bezgalīgi augstas potenciāla barjeras uz trauka robežvirsmas ( $\Delta W = \infty$ ) kvazidaļiņas Debroljī vilnim pēc atstarošanās no virsmas izveidojas fāzu nobīde  $\Delta S$ . Šo fāzu nobīdi var uzrakstīt sekojošā veidā:



$$\Delta S(p_z, |\vec{k}|) = \frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi} \int_0^1 \ln \left( \frac{\tilde{V}_k(p_z) - \tilde{V}_k(p_z \rho)}{\tilde{V}_k(p_z/\rho) - \tilde{V}_k(p_z)} \right) \frac{1}{1-\rho^2} d\rho, \quad (51)$$

$$\tilde{V}_k(\eta) = \tilde{V} \left( \sqrt{\eta^2 + p^2 \sin^2(\theta)} \right), \quad p_z = p \cos \theta$$

Fāzu nobīde  $\Delta S$  ir atkarīga no leņķa  $\theta$ , ar kādu vilnis atstarojas no virsmas (zīm. 10.c). Vienādojums (51) ir iegūts puse-telpas apgabalam [67]. Tas atbilst telpas apgabalam ar koordinātām  $z \geq 0$  vai  $z \leq 0$  ar bezgalīgi augsta potenciāla robežvirsmu pie  $z = 0$ . Šo rezultātu mēs varam izmantot ne tikai puse-telpai, bet arī noslēgtām gāzes šūniņām.

Puse-telpas gadījumā  $z \geq 0$  (zīm. 10.c), vienādojums (44) apraksta kvazidaļiņas īpašfunkcijas  $\Psi_p(z)$  ar impulsu  $\vec{p}$ . Šīs īpašfunkcijas sastāv no krītošā viļņa  $\exp(-ip_z z)$  un atstarotā viļņa  $\exp(ip_z z - i\Delta S)$ . Citiem vārdiem asimptotiskais ( $z \gg 0$ ) vienādojuma (44) atrisinājums var tikt aprakstīts ar stāvviļņa palīdzību:

$$\Psi_p(z) \approx C [\exp(-ip_z z) + \exp(ip_z z - i\Delta S)] = \tilde{C} \cos(p_z z - \Delta S/2), \quad (52)$$

kur fāzu nobīdi  $\Delta S$  nosaka no vienādojuma (51). Fāzes izmaiņa  $\Delta S$  notiek noteiktā robežvirsmas slānī  $\Delta L_{int}$ . No fizikālā viedokļa šis slānis atbilst pārejas zonai, kurā no gāzes šūniņas izejošos fotonus kompensē no gāzes dziļākiem slāņiem pienākošie fotoni. Lai aprakstītā metode būtu lietojama, šī slāņa biezumam  $\Delta L_{int}$  ir jābūt mazākam par attālumu starp atstarojošām virsmām. Citiem vārdiem sakot krītošajam Debroljī vilnim  $\exp(-ip_z z)$ , izejot ārpus mijiedarbības slāņa  $\Delta L_{int}$ , ir jāpaspēj pāriet brīvas kvazidaļiņas viļņa asimptotiskā formā  $\exp(ip_z z - i\Delta S)$  pirms tas paspēj sadurties ar citām virsmām. Lai noteiktu mijiedarbības slāņa  $\Delta L_{int}$  biezumu, ir jāizmanto klasiskās mehānikas teorēma, saskaņā ar kuru akcijas izmaiņas atvasinājums pēc enerģijas ir laiks, kurā notikusi šī akcijas izmaiņa. Ar vienkāršu spriedumu palīdzību iegūst šādu izteiksmi [10]:

$$\Delta L_{int} \approx \frac{\sin(\Delta S)}{2p} + \frac{1}{2} \frac{d(\Delta S)}{dp}$$

No šādas mijiedarbības slāņa biezuma definīcijas izriet, ka asimptotiskā stāvviļņa forma (52) var tikt izmantota visiem  $z \gg \Delta L_{int}$ . Ja daļiņa uz atstarojošo virsmu krīt slīpi ( $p_z < |\vec{p}|$ ),

tad daļiņas ceļš mijiedarbības slānī  $\Delta L_{int}$  pie robežvirsmas palielinās līdz  $\left( \frac{|\vec{p}|}{p_z} \right) \Delta L_{int}$ .

Ja atstarošanās leņķis ir  $\theta=\pi/2$ , tad  $\frac{|\vec{p}|}{p_z} \rightarrow \infty$ , un kvazidaļiņas kustība notiek paralēli virsmai mijiedarbības apgabalā. Tādā gadījumā mēs iegūstam maksimālo Debroljī viļņa fāzu nobīdi:  $\Delta S_{max}=\pi$ . Lai varētu lietot kvantēšanās nosacījumus, mijiedarbības slāņa biezumam  $\Delta L_{int}$  ir jābūt mazākam par attālumu starp atstarojošām virsmām:  $\Delta L_{int}<L$ , kur  $L$  ir gāzes šūniņas ģeometriskais izmērs. Lielākais mijiedarbības slāņa biezums  $\Delta L_{int}$  ir tieši pamatmodai [10]. Fāzu nobīde (51) ir atkarīga arī no absorbcijas koeficienta  $k_0$  un absorbcijas kontūra formas. Tomēr izdevīgāk par maināmu parametru, risinot uzdevumu par starojuma pārnēsi, ir izvēlēties nevis  $k_0$ , bet bezdimensionālu lielumu  $k_0/p$ , kas raksturo gāzes optisko blīvumu. Par to, ka šis lielums ir gāzes optiskais blīvums ir viegli pārliecināties, jo kā izriet no nenoteiktības sakarības, kas uzrakstīta atomārās vienībās  $pL = 1$  un tātad  $k_0/p = k_0L$  (optiskais blīvums).

Eliptiskas gāzes trauka formas gadījumā kvazidaļiņas krišanas leņķis mainās pēc katras atstarošanās no virsmas. Līdz ar to arī fāzu nobīde  $\Delta S$  ir atkarīga no virsmas punkta koordinātas. Ar Percivala kvaziklasisko variācijas metodi nosakot kvazidaļiņas trajektoriju, darbā [10] tika parādīts, ka šādā gadījumā ērti lietot pa atstarojošo virsmu  $\partial\Omega$  vidējotu fāzu nobīdi  $\langle \Delta S \rangle$ . Aprakstam ir lietderīgi izmantot attiecīgā gaismas avota formai atbilstošu koordinātu sistēmu. Tā eliptiskas formas gaismas avotam vidējo fāzi  $\langle \Delta S \rangle$  var uzrakstīt, izmantojot eliptisko koordinātu sistēmu  $(\eta, \xi)$ . Vidējot fāzu nobīdi pa gāzes trauka virsmu  $\partial\Omega(\eta = \bar{\eta})$ , iegūstam vidējo Debroljī viļņa fāzu nobīdi:

$$\langle \Delta S_{\eta=\bar{\eta}} \rangle = \frac{\int_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\xi}{p_\xi} \Delta S_{\eta=\bar{\eta}}(\xi)}{\int_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\xi}{p_\xi}}. \quad (53)$$

Sfēras vai elipsoīda gadījumā katrai kvazidaļiņas trajektorijai ir sava apliecēja (kaustika), kuras tuvumā kvaziklasiskais tuvinājums nav lietojams, kā rezultātā rodas papildus fāzu nobīde. Avota formai atbilstošajā koordinātu sistēmā trajektorijas kaustiku var interpretēt kā kvazidaļiņas klasiskās kustības pagriezienu punktus. Ja kvazidaļiņas kustību apraksta šādā koordinātu sistēmā, tad kvazidaļiņas kustības vienādojumā rodas papildus efektīvais (centrifugāls) potenciāls. Tādā gadījumā atstarošanās no kaustikas

virsmas var interpretēt kā kvazidaļiņas atstarošanas no potenciāla barjeras. Fāzu nobīde uz kaustikas atbilst [80] :

$$\Delta S_{cau} = \pi/2 \quad (54)$$

Šī izteiksme ir iegūta neievērojot centrifugālā potenciāla barjerefektus. Barjerefekti būtu jāņem vērā eliptiskas formas gaismas avotu ģeometrijās (skat [21]). Tomēr pamatmodai barjerefektu ietekme ir pietiekoši maza [10].

### 3.6. Paralēlskaldnis ar šķautņu garumu $H_x$ $H_y$ $H_z$

Lai noteiktu starojuma pārnesei vienādojuma (44) īpašvērtības, pirmām kārtām ir jāatrod atrisinājumā (41) ieejošie Holsteina parametri  $g_j$ . Šim nolūkam var tikt izmantoti Bora-Zommerfelda kvantēšanās nosacījumi (49). Jāpiebilst, ka mūsu darbā tiek apskatīti tikai tādas formas gaismas avoti, kuriem, risinot vienādojumu, ir iespējama telpisko mainīgo atdalīšana. Kā pirmo apskatīsim taisnstūra paralēlskaldņa piemēru. Taisnstūra paralēlskaldnī ar šķautņu garumu  $H_x$   $H_y$   $H_z$  kvazidaļiņas kustību var sadalīt 3 neatkarīgās kustībās pa koordinātām  $(x,y,z)$ . Integrālis vienādojumā (49) atbilst noslēgtai trajektorijai  $\Gamma_j$ , kas ir novietota paralēli vienai no paralēlskaldņa sānu skaldnēm. Noslēgta trajektorija, kas atrodas  $yz$  planē  $\Gamma_x$  ir attēlota (zīm. 10.b) . Fāzu nobīde rodas tikai uz paralēlskaldņa virsmām un tās lielums var tikt aprēķināts izmantojot vienādību (51). Problēmas risināšanai no kvantēšanās likumiem (49) iegūstam nelineāru trīs vienādojumu sistēmu:

$$2H_i p_i = 2\Delta S\left(p_i, \sqrt{p^2 - p_i^2}\right) + 2\pi j_i$$

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

$$I=x,y,z$$

Šīs vienādojumu sistēmas atrisinājums ir kvazidaļiņas impulsu lauks  $\vec{p}_0^i = \{p_x, p_y, p_z\}$ . Zinot impulsu, ar izteiksmes (50) palīdzību varam aprēķināt Holsteina parametrus  $g_j$  kuri tad arī ir uzskatāmi par starojuma pārnesei problēmas atrisinājumu.

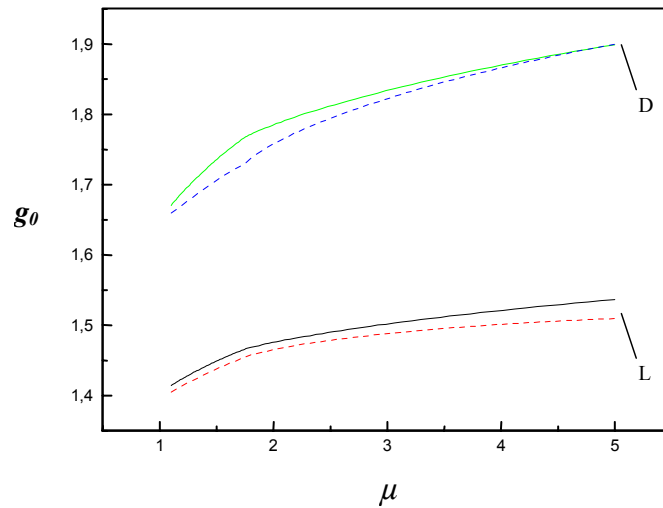
### 3.7. Eliptiskas formas gaismas avoti

Kā nākošo piemēru apskatīsim eliptiskas formas gaismas avotus ar pusasīm  $R_>$  un  $R_<$ :

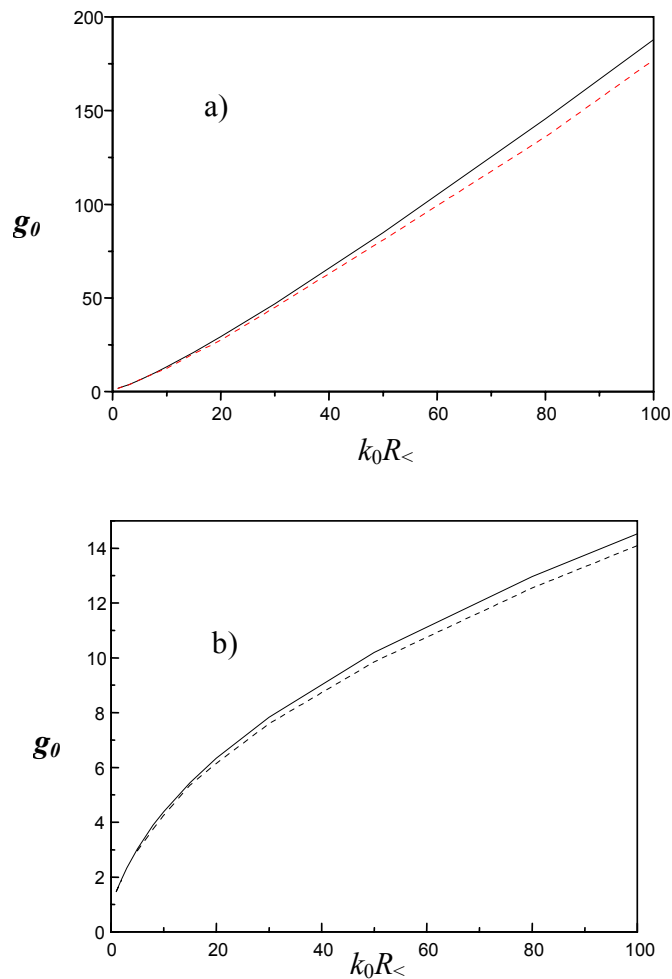
$$\frac{x^2}{R_>^2} + \frac{y^2}{R_<^2} = 1; \quad -\infty < z < \infty; \quad \text{eliptisks cilindrs,}$$

$$\frac{x^2 + y^2}{R_<^2} + \frac{z^2}{R_>^2} = 1; \quad \text{izstiepts elipsoīds.}$$

Šeit  $R_>$  ir attiecīgi lielās pusass garums un  $R_<$  ir mazās pusass garums. Kā var redzēt, šī problēmas nostādne ļauj līdzīgi apskatīt gan rotācijas elipsoīdu, kas ir izstiepts  $z$  ass virzienā, gan arī eliptisku cilindru, kas ir novietots gar  $z$  asi. Līdzīgi kā taisnstūra paralēlskaldņa gadījumā, arī eliptiskas formas gaismas avotiem ir iespējama telpisko mainīgo atdalīšana eliptiskajā koordinātu sistēmā. Pirmais solis ir izmantot Bora-Zommerfelda kvantēšanās nosacījumus (49) šajā koordinātu sistēmā. Tā kā uz eliptiskās avota robežvirsmas kvazidaļiņas atstarošanās notiek pie dažādiem krišanas leņķiem, tad arī fāzu nobīde  $\Delta S$  pēc katras atstarošanās no robežvirsmas mainās, un tāpēc kvantēšanās nosacījumos (49) izmantotā fāzu nobīde tiek aprēķināta ar vidējās fāzes formulas (53) palīdzību. Savukārt fāzu nobīde uz kaustikas ir nosakāma ar formulu (54). Holsteina parametru  $g_j$  aprēķināšanai tika izmantota iterāciju procedūra. Šāda Holsteina parametru  $g_j$  aprēķināšanas procedūra ir aprakstīta darbā [10]. Zīm. 11. un 12. attēlota pamatmodas Holsteina parametra  $g_0$  atkarība no gāzes šūniņu raksturojošās elipses pusasu garumu attiecības un gāzes optiskā blīvuma dažādas formas absorbcijas līnijas kontūriem. Šie rezultāti ir iegūti, izmantojot ĢKM izstiepta elipsoīda formas homogēnam gaismas avotam.



**Zīm. 11.** Pamatmodas Holsteina parametrs  $g_0$  izstieptam elipsoīdam ar pusasu attiecību  $\mu=R_{>}/R_{<}$  Doplera (D) un Lorenca (L) absorbcijas kontūriem pie fiksēta optiskā blīvuma  $k_0L = k_0R_{<}=1$ . Nepārtrauktā un raustītā līnija atbilst attiecīgi ar ĞKM un ar Monte Karlo metodi iegūtajiem rezultātiem.



**Zīm. 12.** Pamatmodas Holsteina parametrs  $g_0$  izstieptam gelipsoīdam atkarībā no optiskā blīvuma  $k_0L=k_0R_{<}$  Doplera (a) un Lorenca (b) absorbcijas kontūriem pie fiksētas elipsoīda pusasu attiecības  $\mu=R_{>}/R_{<}=2$ . Nepārtrauktā un raustītā līnija atbilst attiecīgi ar ĞKM un ar Monte Karlo metodi iegūtajiem rezultātiem.

Kā redzams ar ĢKM iegūtās Holsteina parametra pamatmodai skaitliskās vērtības sakrīt ar Monte Karlo metodes rezultātiem 5% robežās. Sliktāka sakrītība (zem 10%) ir saspiesta elipsoīda gadījumā. Savukārt augstāku modu Holsteina parametru  $g_j$  aprēķinu kļūda ir mazāka par 0.5%. Redzams, ka ĢKM rezultāti eliptiskas formas avotiem labi sakrīt ar skaitliskās Montekarlo metodes rezultātiem. No tā mēs varam secināt, ka šajā darbā izmantotā vidējās fāzes formula (53) eliptiskas formas gaismas avotiem var tikt sekmīgi pielietota arī citiem pietiekoši sarežģītas ģeometriskas formas gaismas avotiem.

### 3.8. Nobeigums

Šajā darbā tika demonstrēts, ka ĢKM ir vienkārša un ērta analītiska metode starojuma pārnese problēmu risināšanai dažādas formas gaismas avotiem. Ar ĢKM iegūtie Holsteina parametri salīdzinājumā ar skaitliskās Montekarlo metodes rezultātiem pamatmodai atšķiras ne vairāk kā par 5%, bet augstākām modām tikai par 0.5%. ĢKM ir sekojošas priekšrocības: pieaugot optiskiem blīvumiem, Montekarlo metodes konverģencei nepieciešamais aprēķinu laiks arī strauji pieaug, turpretī ĢKM aprēķinu apjoms ir neliels. Otrkārt, ĢKM atšķirībā no daudzām citām analītiskām metodēm, var tikt efektīvi pielietota pietiekoši sarežģītu ģeometriskas formas gaismas avotu gadījumos. Šajā darbā ĢKM tika sekmīgi pielietota starojuma pārnese problēmu risināšanā 2D un 3D gāzes šūniņām [10, 67, publ6]. Īpaši jāuzsver promocijas darbā parādītā iespēja ĢKM sekmīgi pielietot sarežģītas formas, kā piemēram, eliptiskas ģeometrijas gaismas avotiem, kuros kvazidaļiņas krišanas leņķis uz šūniņas robežvirsmu ir dažāds dažādos gāzes šūniņas virsmas punktos.

## 4. Na<sub>2</sub> molekulas fotodisociācijas process

### 4.1. Ievads

Divatomu molekulas fotodisociācija ir molekulas un fotona sadursmes elementār process, kura rezultātā sākotnējā molekula sadalās to veidojošajos atomos:



Fotodisociācijas procesā fotons ar frekvenci  $\nu$  ierosina molekulu  $AB$  kontinuuma stāvoklī  $AB^*$ , kā rezultātā molekula disociē, sadaloties divos neatkarīgos fragmentos  $A$  un  $B^*$ . Šis fotodisociācijas process var tikt teorētiski aprakstīts Borna-Oppenheimera tuvinājuma ietvaros, kura viens no pieņēmumiem ir tāds, ka elektronu kustība adiabatiski pielāgojas salīdzinoši lēnajai kodolu konfigurācijas maiņai. Tiešajā fotodisociācijas procesā fotona ierosināto elektronisko stāvokli  $AB^*$  apraksta atgrūdoša tipa potenciālās enerģijas virsma. Šāda situācija divatomu molekulas fotodisociācijas gadījumam ir attēlota zīm 13.

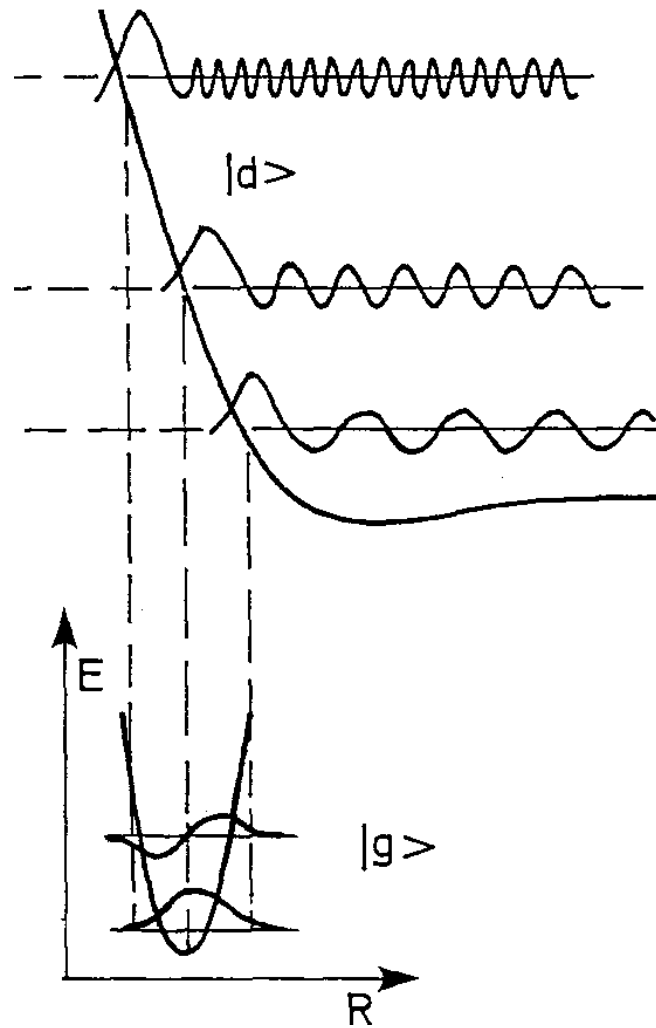
Optiskā pāreju varbūtība starp diviem zīmējumā redzamajiem elektroniskiem stāvokļiem ir proporcionāla pārejas matricas elementa kvadrātam [8]:

$$\left| \int dR \chi_g(R) \mu_{gd}(R) \chi_d(R) \right|^2, \quad (56)$$

kur  $\chi_g$  un  $\chi_d$  ir attiecīgi sākuma un kontinuuma beigu svārstību stāvokļu īpašfunkcijas, bet  $\mu_{gd}$  ir elektroniskās  $g \rightarrow d$  pārejas dipola momenta operatora matricas elements. Kontinuuma stāvokļa viļņu funkcija  $\chi_d$  atbilst summārai molekulas enerģijai:  $E_d = E_g + h\nu$ , kur  $E_g$  ir sākuma elektroniskā stāvokļa rotācijas-svārstību enerģija. Disociācijas stāvokļa svārstību īpašfunkcija  $\chi_d$  ir oscilējoša funkcija, kas atkarīga no starpkodolu attāluma  $R$ , un tās maksimums atrodas klasiskā pagrieziena punkta tuvumā. Tāpēc integrāļa (56) vērtību galvenokārt nosaka integrāļa daļa, kas izrēķināta pagrieziena punkta tuvumā, ja vien sākuma stāvokļa īpašfunkcija  $\chi_g$  šajā apgabalā nav neievērojami maza.

Šī darba galvenais uzdevums ir nātrija molekulas  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$  fotodisociācijas šķērsgriezumu aprēķināšana visiem iespējamajiem svārstību  $v''$  līmeņiem, ja ierosme uz molekulas kontinuuma stāvokļiem notiek ar  $\lambda_{PD} = 458$  nm viļņa garuma  $\text{Ar}^+$  jonu lāzera starojumu [publ7]. Šie dati bija nepieciešami attēlveidošanā (imaging) eksperimentu

interpretācijai šim fotodisociācijas procesam. Tā kā fotodisociācijas šķērsgriezums ir proporcionāls matricas elementa kvadrātam starp saistīto sākuma un disociatīvo kontinuuma molekulāro stāvokli, tad uzdevums tiek reducēts uz sākuma un beigu svārstību stāvokļu viļņu funkciju atrašanu.



**Zīm 13.** Potenciālās enerģijas līknes un viļņu funkcijas tiešajam fotodisociācijas procesam. Ierosinātam elektronu stāvoklim ir attēlotas kontinuuma īpašfunkcijas 3 dažādām enerģijām. Pamatstāvoklī attēlotas divu zemāko svārstību stāvokļu īpašfunkcijas.

#### 4.2. $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$ molekulas fotodisociācijas eksperiments

Selektīvi ierosinātu nātrija molekulu fotodisociācijas process  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'') + h\nu \rightarrow \text{Na}_2^*(B^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}^*(3p_{3/2}) + \text{Na}(3s_{1/2})$  tika pētīts gan teorētiski gan eksperimentāli Kaiserslauternas universitātē, izmantojot jaunu brīvā lauka (field-free) jonu



attēlveidošanas tehniku [publ7]. Eksperimentā tika izmantots virsskaņas Na/Na<sub>2</sub> daļiņu kūlis, kurā Na<sub>2</sub> molekulas pamata stāvokļa X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> ierosinātos svārstību-rotācijas stāvokļos tika sagatavotas, izmantojot stimulētās Ramana adiabatiskās pārejas (STIRAP - stimulated Raman adiabatic passage) tehniku [73]. Molekulas ar svārstību līmeņiem, kas atbilst kvantu skaitļiem  $v'' \geq 10$ , Ar<sup>+</sup> jonu lāzera ( $\lambda_{PD} = 458$  nm) starojuma ietekmē fotodisociēja Na(3p<sub>3/2</sub>) un Na(3s<sub>1/2</sub>) atomu fragmentos caur disociatīvo molekulas starpstāvokli B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>. Ierosinātie Na(3p<sub>3/2</sub>) fotofragmenti tika fotojonizēti vai ierosināti augstos Ridberga stāvokļos ( $\lambda_{PI} = 408$  nm) un reģistrēti ar jonu attēlveidošanas detektoru. Iegūtie attēli parādīja, ka veidojas ne tikai relatīvi (attiecībā pret disociējošās molekulas masas centru) ātrie fotodisociācijas fotofragmenti, bet arī notiek efektīva lēno Na(3p<sub>3/2</sub>) atomu veidošanās. Atbilstoši Na<sub>2</sub> svārstību līmeņiem  $v'' = 17$  un  $v'' = 23$  lēno un ātro fotofragmentu skaita attiecība bija attiecīgi 0.16 un 0.22. Lēno Na(3p<sub>3/2</sub>) atomu veidošanās var tikt izskaidrota izmantojot starojuma pārnese mehānismu. Ātros Na(3p<sub>3/2</sub>) atomus iekļauj lēnie pamatstāvokļa atomi Na(3s<sub>1/2</sub>) no primārā Na/Na<sub>2</sub> kūļa. Ātro fotofragmentu Na(3p<sub>3/2</sub>) emitētie fotoni absorbcijas rezultātā ierosina lēnos Na(3s<sub>1/2</sub>) atomus uz stāvokli 3p<sub>3/2</sub>. Šāds starojuma pārnese process ir iespējams, jo 3p<sub>3/2</sub> stāvokļa dzīves ilgums ir daudz mazāks nekā vidējais laiks, kas nepieciešams, lai ierosinātie fotofragmenti izlidotu no primārā daļiņu kūļa. Tādējādi lielākā daļa ierosināto fotofragmentu Na(3p<sub>3/2</sub>) emitē fotonu vēl atrodoties Na(3s<sub>1/2</sub>) atomu apkārtnē. Šis starojuma pārnese process var tikt aprakstīts, izmantojot iepriekšējā nodaļā apskatīto starojuma pārnese procesa modeli.

### 4.3. Na<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) molekulas fotodisociācijas procesa teorētiskais apraksts

Na<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>,  $v''J''$ ) molekulas fotodisociācijas šķērsgrizumu aprēķinos tika izmantots fakts, ka šajā fotodisociācijas procesā, B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> ir vienīgais vērā ņemamais fotodisociatīvais starpstāvoklis. Izmantojot Ar<sup>+</sup> jonu lāzeru ar 458 nm lielu viļņa garumu, elektroniskā pamatstāvokļa svārstību-rotācijas stāvoklis ar enerģiju  $E(v''J'')$  tiek ierosināts uz disociatīvo stāvokli B<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> ar enerģiju  $\varepsilon = E(v''J'') + h\nu_{Ar^+}$ . Borna-Oppenheimeru tuvinājumā sākuma un beigu stāvokļu viļņu funkcijas var sadalīt elektronu un kodolu viļņu funkcijās:

$$\begin{aligned} |X^1\Sigma_g^+, \nu''J''M''\rangle &= |X^1\Sigma_g^+\rangle_{el} |X^1\Sigma_g^+, \nu''J''M''\rangle_{nuc}; \\ |B^1\Pi_u^+, \epsilon J'M'\rangle &= |B^1\Pi_u^+\rangle_{el} |B^1\Pi_u^+, \epsilon J'M'\rangle_{nuc}, \end{aligned}$$

kur  $M$  ir kodolu kustības leņķiskā momenta  $J$  projekcija uz laboratorijas  $z$ -asi. Fotodisociācijas šķērsriezums ir atkarīgs no absorbētā fotona frekvences un pārejas matricas elementa kvadrāta [74, 75]. Lineāri polarizētas gaismas un izotropa sākuma stāvokļa molekulārās ass sadalījuma gadījumā, fotodisociācijas šķērsriezums ir:

$$\sigma(X^1\Sigma_g^+, \nu''J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, \epsilon J') = \frac{8\pi}{3c} \frac{\nu}{2J''+1} \sum_{J'=-J''-1}^{J''+1} R_{X^1\Sigma_g^+, \nu''J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, \epsilon J'}^2 \xi_{X^1\Sigma_g^+, J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, J'}$$

Šeit  $c$  ir gaismas ātrums un  $\xi_{X^1\Sigma_g^+, J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, J'}$  ir pārejas matricas elementu leņķiskās daļas kvadrātu summa pa visiem iespējamajiem kvantu skaitļiem  $M$  [76, 77], ko var izteikt, izmantojot 3- $j$ -simbolu:

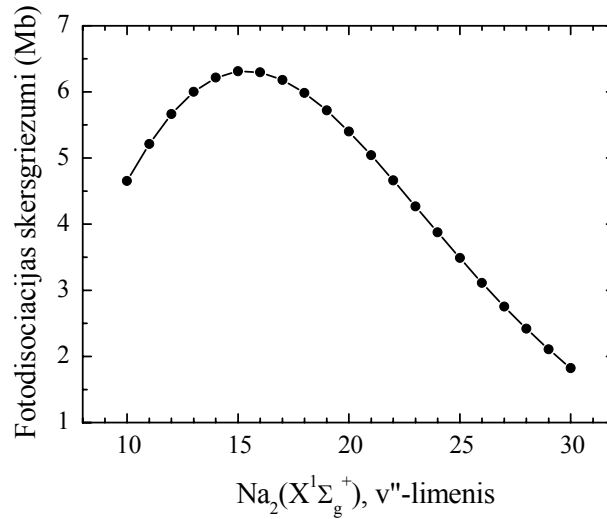
$$\xi_{X^1\Sigma_g^+, J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, J'} = \sum_{M=-J}^{+J} |R_{J''J'}^{rot}|^2 = \frac{1}{3} (2J''+1)(2J'+1) \begin{pmatrix} J'' & 1 & J' \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}^2$$

Summējot tika ņemts vērā tas, ka ierosme uz kontinuuma stāvokli notiek ar lineāri polarizētu gaismu  $\Delta M=0$ . Radiālā matricas elementa daļa ir:

$$R_{X^1\Sigma_g^+, \nu''J'' \rightarrow B^1\Pi_u^+, \epsilon J'} = \int \chi_{X^1\Sigma_g^+, \nu''J''}(R) \mu(R) \chi_{B^1\Pi_u^+, \epsilon J'}(R) dR. \quad (57)$$

Šeit izmantotās elektronisko stāvokļu potenciālās enerģijas līknes un dipola pāreju momenti  $\mu = e \langle X^1\Sigma_g^+ | \sum q_i | B^1\Pi_u^+ \rangle_{el}$  (kur  $e$  ir elektrona lādiņš un  $q_i$  ir elektrona telpiskā koordināta) ir apkopoti darbā [12]. Potenciālu un dipola momenta funkciju  $\mu(R)$  noteikšanai darbā [12] tika izmantota kombinēta valences konfigurācijas mijiedarbības un serdes polarizācijas metode (combined valence configuration interaction and the core polarization potential method). Radiālās viļņu funkcijas  $\chi_{X^1\Sigma_g^+, \nu''J''}(R)$  un  $\chi_{B^1\Pi_u^+, \epsilon J'}(R)$  vienādojumā (57) tika iegūtas izmantojot skaitlisko Numerova metodi [53]. Promocijas darbā iegūtie fotodisociācijas šķērsriezumi svārstību kvantu skaitļu apgabalam  $\nu''=10-30$  ir attēloti zīm. 14. Teorētiski tika pārbaudīta arī molekulas fotofragmentu  $\text{Na}(3p_{1/2})$  un  $\text{Na}(3s_{1/2})$  veidošanās iespēja caur disociatīvo  $A^1\Sigma_u^+$  elektronisko stāvokli. Aprēķini parādīja, ka fotoniem ar viļņa garumu 458.06 nm šis fotodisociācijas kanāls ir par vairākām kārtām mazāk efektīvs, nekā ja fotodisociācija notiktu caur  $B^1\Pi_u$  elektronisko

stāvokli. Balsoties uz šiem rezultātiem  $A^1\Sigma_u^+$  disociācijas kanāla ietekmi uz fotodisociācijas šķersgriezumu vērtībām var neņemt vērā, jo bez disociatīvajiem  $A^1\Sigma_u^+$  un  $B^1\Pi_u$  stāvokļiem nav citu antisimetrisku (ungerade) molekulāro elektronisko stāvokļu šajā enerģijas diapazonā.



**Zīm. 14.**  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'', J''=9)$  molekulas fotodisociācijas šķersgriezumi pārejai uz disociatīvo  $B^1\Pi_u$  stāvokli, absorbējot fotonu ar 458 nm lielu viļņa garumu. Līmeņu enerģija  $\varepsilon = E(v'', J'') + h\nu_{A^1\Sigma_u^+}$  svārstību kvantu skaitļiem  $v'' \leq 9$  ir nepietiekama, lai pārvarētu  $B^1\Pi_u$  stāvokļa potenciāla barjeru, kuras maksimums atrodas 46 meV virs  $3p_{3/2} + 3s_{1/2}$  disociācijas asimptotas [78]. Arī eksperimentā netika detektēti fotodisociācijas fotofragmenti no līmeņa  $v''=9, J''=9$ .

#### 4.4. Nobeigums

Promocijas darbā [publ7] tika veikti fotodisociācijas procesa  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'', J'') + h\nu_{458\text{nm}} \rightarrow \text{Na}_2^*(B^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}^*(3p) + \text{Na}(3s)$  teorētiski aprēķini Borna-Openheimera tuvinājumā. No enerģijas balansa nosacījumiem izriet, ka pārejām no pamatstāvokļa svārstību līmeņiem  $v'' \leq 9$  fotonam ar viļņa garumu 458 nm nepietiek enerģijas, lai pārvarētu  $B^1\Pi_u$  elektroniskā stāvokļa potenciālo barjeru. Tāpēc fotodisociācijas šķersgriezumi tika rēķināti sākot no svārstību līmeņiem  $v''=10, J''=9$  līdz  $v''=30, J''=9$ . Tika pārbaudīts, ka  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$  foto-defragmentācijas procesā ar fotona ar viļņa garumu 458 nm vienīgais iespējamais disociācijas kanāls iet caur  $B^1\Pi_u$  elektronisko starpstāvokli. Aprēķinos mēs izmantojām reālistiskas no starpkodola attāluma  $R$  atkarīgas pāreju dipola

momenta  $\mu(R)$  funkcijas. Šāds tuvinājums ir tuvāks eksperimentālai situācijai nekā vienkāršotais un bieži izmantotais Franka-Kondona tuvinājums.

## 5. Kopsavilkums

Saskaņā ar šī promocijas darba izvirzītajiem uzdevumiem tika iegūti sekojoši rezultāti:

- Tika veikta atomu sadursmes procesa  $A^{**} + A$  izpēte, ņemot vērā daudzkārtējas neadiabātiskās pārejas kvazimolekulāro enerģijas līmeņu krustpunktu apgabalos. Šo pārejas apgabalu parklāšanās gadījumā, procesa dinamika tika aprakstīta, izmantojot stohastikas teoriju [publ1, publ3, publ4] kā alternatīvu Landau-Zīnera modelim. Saistībā ar šo pieeju tika būtiski uzlabots un modificēts DSMJ (Dumana-Šmatova-Mihailova-Jaņeva) modelis, iekļaujot šajā modelī arī Ridberga elektrona stohastisku dinamiku aprakstu sadursmes laikā [publ3]. Papildus tika ņemts vērā tas, ka pie lieliem starpkodolu attālumiem notiek  $l$ -samaisīšanās un jāņem vērā centrifugālais efekts, kuru izsauc centrifugālā potenciāla daļa, kas veido potenciāla barjeru. Savukārt melnā ķermeņa starojuma ietekme uz ierosināto Ridberga stāvokļu sadalījumu kvantitatīvi aprakstīta darbā [publ3]. Promocijas darbā attīstītais modelis tika izmantots asociatīvās jonizācijas ātruma konstanšu aprēķinos nātrija atomu sadursmēs  $Na^{**} + Na$ . Šādā veidā iegūtās ātruma konstantes tika salīdzinātas ar nātrija atomu krustotu kūļu eksperimentos  $nP$  stāvokļiem ( $n=5-15$ ) [34] iegūtajām ātruma konstantēm. Tāpat promocija darbā tika veikti ātruma konstanšu aprēķini  $Na$  atomu sadursmēm efuzīva atomu kūļa iekšienē  $nS$ ,  $nP$ ,  $nD$  stāvokļiem atbilstoši eksperimenta nosacījumiem [19, 35, publ2]. Iegūtie rezultāti parādīja, ka stohastikas modelis apraksta eksperimentu labāk, nekā reakcijas (1) aprakstam tradicionāli lietotais DSMJ modelis [publ3].
- Promocijas darbā tika pilnveidota universāla analītiska metode Bibermana-Holsteina starojuma pārnese vienādojuma atrisināšanai [10, 67, publ6]. Atrisinājuma iegūšanai pielietotā ģeometriskās kvantēšanas metode (ĢKM) izmanto kvantēšanās nosacījumus kvazidaļīnai, kas ieviesta ar nolūku iegūt Bibermana-Holsteina vienādojumu viļņu vienādojuma formā. Šajā darbā mēs ĢKM metodi vispārinām 3-dimensiju gāzes šūniņām. Kvazidaļīņas Debroljī viļņu fronteī atstarojoties no šūniņas virsmas notiek fāzu nobīde. Atkarībā no virsmas punkta mainās viļņa krišanas leņķis

$\theta$ , un viļņa fāzu nobīde mainās atkarībā no virsmas koordinātas. Sakarā ar šo maiņu tika ieviesta vidējā fāzu nobīde (53). Šajā darbā tika veikti Holsteina parametru  $g_0$  aprēķini tādām sarežģītām gaismas avotu ģeometrijām kā eliptisks cilindrs, saspiests un izstiepts elipsoīds. Iegūto rezultātu salīdzinājums ar skaitlisko Montekarlo aprēķinu metodi dotajiem rezultātiem parādīja, ka mūsu aprēķinu precizitāte nav sliktāka par 5%. ĢKM dod iespēju risināt ļoti dažādas starojuma pārnese problēmas ar ļoti nelielu skaitļošanas operāciju apjomu. Tā ir pietiekoši vienkārša un universāla salīdzinājumā ar citām analītiskām metodēm.

- Model-potenciālu metode tika izmantota, lai iegūtu Na  $3p_{3/2} \leftarrow (ns_{1/2}, nd_{5/2}, nd_{3/2})$  pāreju varbūtības no Ridberga stāvokļiem ar  $n \leq 50$ , kā arī tika iegūti fotojonizācijas šķērsgriezumi no  $3p_{3/2}$  stāvokļa uz kontinuumu [pub15]. Viļņu funkcijas tika iegūtas skaitliski risinot Šrēdingera vienādojumu Na atoma valences elektronam. Šim nolūkam tika iegūts neperturbētā  $\text{Na}^+$  jona Kulona potenciāls (31). Modelī tika ievērots atoma serdes polarizācijas efekts. Serdes polarizācija iespaido viļņu funkcijas un dipola pārejas operatora funkcijas. Mūsu aprēķinos tika izmantots apmaiņas potenciāls starp nātrija valences un iekšējiem atoma elektroniem [40] un divi dažādi atoma serdes polarizācijas potenciāli, kuri jau tika iepriekš izmantoti darbos [40] un [55]. Testi ar šo potenciālu parametriem ļāva novērtēt šeit izmantotās model-potenciāla metodes precizitāti. Šajā darbā iegūtie nātrija atoma dažādu stāvokļu dzīves ilgumi, pāreju varbūtības un fotojonizācijas šķērsgriezumi tika salīdzināti ar citiem teorētiskiem aprēķinu rezultātiem un pieejamajiem eksperimentālajiem datiem. Ja atoma serdes polarizācijas potenciāla parametri tiek empīriski piemeklēti tā, lai Šrēdingera vienādojuma īpašvērtības atbilstu eksperimentā iegūtajām valences elektrona enerģijām, tad novērtētā pāreju varbūtība sakrīt ar eksperimentā iegūtajām vērtībām 5% robežās. Ērtākai lietošanai dipola matricas elementi diskrētiem un kontinuuma stāvokļiem promocijas darbā ir aproksimēti ar analītiskām funkcijām.
- Promocijas darbā, izmantojot Born-Oppenheimer tuvinājumu, tika teorētiski izpētīta fotodisociācijas reakcija  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+, v'', J'') + h\nu_{458\text{nm}} \rightarrow \text{Na}_2^*(B^1\Pi_u) \rightarrow \text{Na}^*(3p) + \text{Na}(3s)$  [pub17]. Tika iegūti šīs reakcijas fotodisociācijas šķērsgriezumi. Eksperimentā  $\text{Na}_2$  molekulas ar  $\text{Ar}^+$  jonu lāzera ( $\lambda_{PD}=458 \text{ nm}$ ) palīdzību tiek ierosinātas no elektroniskā pamatstāvokļa  $X^1\Sigma_g^+$  svārstību-rotāciju līmeņiem ( $v'', J''$ )

uz kontinuuma stāvokli  $B^1\Pi_u$ . Pamatstāvokļa  $X^1\Sigma_g^+$  svārstību un beigu kontinuuma  $B^1\Pi_u$  stāvokļu radiālās viļņu funkcijas tika iegūtas skaitliski risinot Šrēdingera vienādojumu. Reakcijas fotodisociācijas šķērsriezumi izteikti atkarībā no sākuma pamatstāvokļa svārstību kvantu skaitļa  $v$ ". Tika parādīts, ka  $\text{Na}_2(X^1\Sigma_g^+)$  fotodisociācija, absorbējot fotonu ar viļņa garumu 458 nm, var notikt tikai caur  $B^1\Pi_u$  disociatīvo starpstāvokli un kontinuuma stāvokļa  $A^1\Sigma_u^+$  ietekmi disociācijas procesā var neievērot.

## Literatūra:

- [1] T. B. Lucatorto and T. J. McIlrath, *Appl. Opt.* 19, 3948 (1980).
- [2] A. Dalgarno and J. H. Black, *Rep. Prog. Phys.* 39, 573 (1976).
- [3] J. Weiner, F. Masnou-Seeuws, and A. Giusti-Suzor, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 26, 209 (1990).
- [4] A. N. Klucharev and V. Vujnović, *Phys. Reports* 185, 55 (1990).
- [5] D. Mihalas, *Stellar Atmospheres* (Freeman, San Francisco, 1978), 2nd ed..
- [6] A. F. Molisch and B. P. Oehry, *Radiation Trapping in Atomic Vapours* (Oxford University, Oxford, 1998).
- [7] M. N. Berberan-Santos, E. Pereira, and J. M. G. Martinho, in *Resonance Energy Transfer*, edited by D. L. Andrews and A. A. Demidov (John Wiley & Sons, Chichester, 1999).
- [8] F. Bardou, J. P. Bouchaud, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji, *Levy Statistics and Laser Cooling* (Cambridge University, Cambridge, England, 2002).
- [9] T. Holstein, *Phys. Rev.* 72, 1212 (1947).
- [10] N. N. Bezuglov, Molisch A., Klucharev A.N., Fuso F., Allegrini M.// *Phys. Rev. A* 59, 4340 (1999).
- [11] Kaufmann O, Ekers A, Gebauer-Rochholz C, Mettendorf K U, Keil M and Bergmann K 2001 *Int. J. Mass. Spectrom.* 205 233
- [12] I. Schmidt, *Diplomarbeit* (Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern 1987). The potentials are also available upon request from W. Meyer.
- [13] Weiner J, Bagnato V S, Zilio S, Julienne P S, 1999 *Rev. Mod. Phys.* 71 1.
- [14] Gallagher T F 1994 *Rydberg Atoms* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [15] A.N., Klyucharev *Usp. Fiz. Nauk*, 163, 39 (1993).
- [16] Duman E L and Shmatov I P 1980 *Sov. Phys. JETP* 51 1061
- [17] R.K.Janev and A.A.Mihajlov, *Phys. Rev. A*, 21, 819 (1980).
- [18] A.A.Mihailov and R.K.Janev, *J. Phys. B*, 14, 1639 (1981).
- [19] J.Weiner, J.Boulmer, *J. Phys. B*, 19, 599 (1986).

- [20] N.N.Bezuglov, V.M.Borodin, A. K. Kazanskii, A.N.Klyucharev, A.A.Matveev, and K.V.Orlovskii, *Opt. Spectrosc.* 91, 25 (2001).
- [21] Nikitin E E and Umansky S Y 1984 *Theory of Slow Atomic Collisions* (Springer, New York)
- [22] N.N.Bezuglov, V.M.Borodin, A.Ekers and A.N.Klyucharev, *Opt. Spectrosc.*, 93, 721 (2002)
- [23] Beigman I.L., Lebedev V.S. *Physics Reports*, 250, 95 (1995).
- [24] Nikitin E. and Smirnov B. *Sov. Phys. Usp.*, 21, 95 (1978)
- [25] Nikitin E E and Umansky S Ya 1984 *Theory of Slow Atomic Collisions* (New York: Springer)
- [26] N.N.Bezuglov, V.M.Borodin, A.N.Klyucharev, F.Fuso, M.Allegrini, K.V.Orlovsky and M.L.Janson, *Opt. Spektrosc.* 86, 824 (1999).
- [27] Zaslavsky M.G. *Physics of Chaos in Hamiltonian systems.* (Imperial College Press, River Edge, N.J., 1998).
- [28] Reichl L.E. *The Transition to Chaos In Conservative Classical Systems: Quantum manifestations* (Springer-Verlag New York, 1992).
- [29] Jensen R.V., Susskind S.M., and Sanders M.M. *Phys.Rep.* 1991,..201., P.1.
- [30] Matrasulov D.U. *Phys. Rev. A*, 60 , 700 (1999).
- [31] Delone N.B., Zon V.A., and Krainov V.P., *Sov. Phys. JETP*, 48, 223 (1978).
- [32] Gontis V., and Kaulakys B., *J.Phys.B.* 1987.20. P.5051.
- [33] N.N.Bezuglov, V.M.Borodin, *Opt. and Spectrosc.*, 86, 467 (1999).
- [34] J.Boulmer, R.Bonanno, J.Weiner, *J. Phys. B*, 16, 3015 (1983).
- [35] S.B.Zagrebin, A.V.Samson, *J. Phys. B*, 18, L217 (1985).
- [36] Nesmeyanov A N *Vapour pressure of the chemical elements* (Elsevier, Amsterdam / London / New York, 1963)
- [37] Browning P and Potter P E *An Assessment of the Experimentally Determined Vapour Pressures of the Liquid Alkali Metals*, Chapter 6.2 in *Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals* (IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Boston, 1985)
- [38] D.R. Bates, A. Damgaard, *Philos. Trans. R. Soc. London, Sect. A* 242, 101 (1949).
- [39] A.Lingaard, S.E. Nielsen, *Data Nucl. Data Tables* 19, 533 (1977).



- [40] J.W. Weisheit, Phys. Rev. A. 5, 1621 (1972).
- [41] D.W. Norcross, Phys. Rev. A. 7, 606 (1973).
- [42] C. Laughlin, J. Phys. B 11, 1399 (1978).
- [43] H.T. Duong, J. Pinard, J.L. Vialle, J. Phys. B 11, 797 (1978).
- [44] C.E. Theodosiou, Phys. Rev. A 30, 2881 (1984).
- [45] C. Laughlin, Phys. Scr. 45, 238 (1992).
- [46] Davydkin, V. A. and Zon, B. A., Opt. Spekr., 1982. vol. 52, no. 2, p. 386.
- [47] Bureeva, L. A., Astron. Zh., 1968, vol. 45, p. 1218
- [48] Aymar M., Robaux O., Wane S. // J. Phys. B. 1984. V. 17. P. 993.
- [49] C. Guet, S. A. Blundell, and W. R. Johnson, Phys. Rev. A 49, 2181 (1994).
- [50] S. Salomonson and A. Ynnerman, Phys. Rev. A 43, 88 (1991).
- [51] T. Brage, C. Froese Fischer, P. Jönsson, Phys. Lett. A 143, 384 (1990).
- [52] P. Jönsson, A. Ynnerman, C. Froese Fischer, M. R. Godefroid, and J. Olsen Phys. Rev. A 53, 4021 (1996).
- [53] B.R. Johnson, JCP 67, 4086 (1977).
- [54] C. Bottcher, J. Phys. B 4, 1140 (1971).
- [55] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer J. Chem. Phys. vol. 80, No 7, 3311 (1984).
- [56] I.D. Petrov, V.L. Sukhorukov, H. Hotop, J. Phys. B 32, 973 (1999).
- [57] W.C. Martin, R. Zalubas, J. Phys. Chem. Ref. Data 10, 153 (1981).
- [58] Sobelman, I.I., Vvedenie v teoriyu atomnyh spektrov (Introduction to the Theory of Atomic Spectra), Moscow: Nauka, (1977).
- [59] S. Hameed, A. Herzenberg, and M. G. James, J. Phys. B 1, 822 (1968).
- [60] D.E.J. Rothe, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 9, 49 (1969).
- [61] C.E. Burkhardt, J.L. Libbert, Xu. Jian, J.J. Leventhal, J.D. Kelley, Phys. Rev. A 38, 5949 (1988).
- [62] J.M. Preses, C.E. Burkhardt, R.L. Corey, D.L. Earsom, T.L. Daulton, W.P. Garver, J.J. Leventhal, A.Z. Msezane, S.T. Manson, Phys. Rev. A 32, 1264 (1985).

- [63] I.D. Petrov, V.L. Sukhorukov, E. Leber, H. Hotop, Eur. Phys. J. D 10, 53 (2000).
- [64] M. Aymar, E. Luc-Koenig, F. Combet Farnoux, J. Phys. B 9, 1279 (1976).
- [65] A. G. Mitchell and M. W. Zemanski, Resonance Radiation And excited atoms (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1961)
- [66] Нагирнер Д. И. Перенос излучения в линиях молекул и атомов. Препринт Ин-та космических исследований № 457. М., 1979. 24 с. 25.
- [67] Bezuglov N.N., Molisch A., Klucharev A.N., Fuso F., Allegrini M.// Phys. Rev. A, 57, 2612 (1998)
- [68] Перель В. И., Рогова И. В. Релаксация распределения возбужденных атомов по скоростям и поляризации при полном пленении резонансного излучения – Журнал эксп. и теор. физ. 1971. Т. 61. С. 1815-1821. 26.
- [69] A. Corney, Atomic and Laser Spektroskopy (Oxford University Press, Oxford, 1977).
- [70] V. V. Ivanov, Transfer of Radiation in Spectral lines, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Special Publ. No. 385 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1973).
- [71] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mecahnics* (Pergamon, Oxford, 1965).
- [72] G. Herzberg, Molecular spectra and Molecule structure, vol. 1 and 3, Van Nostrand, New-York (1950)
- [73] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore, Rev. Mod. Phys. 70, 1003 (1998); U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann, J. Chem. Phys. 92, 5363 (1990).
- [74] J.-A. Beswick and J. Durup, in *Half Collisions Induced by Lasers*, Proceedings of the Summer School on Chemical Physics, Les Houches, France, edited by P. Glorieux, D. Lecler, and R. Vetter (Ed. CNRS, Paris, 1979).
- [75] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North Holland, Amsterdam, 1962) Vol. 2.
- [76] I. Kovacs, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules* (Adam Hilger LTD, Lodon, 1969).
- [77] B. R. Judd, *Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules* (Academic, New York, 1975).
- [78] E. Tiemann, Z. Phys. D 5, 77 (1987).
- [79] P. M. Koch and K. A. Leeuwen, Phys. Rep. 225, 289 (1995).

[80] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Course of Theoretical Physics, Vol. 2: The Classical Theory of Fields, 7th ed. (Nauka, Moscow, 1988).

## Iegūtie rezultāti tika aprobēti vairākās konferencēs, kas ir atspoguļots

### konferenču tēzēs:

1. **K. Miculis**, W. Meyer, "*Transition probabilities from  $Na(3p3/2)$  to discrete and continuum states*", in: Abstracts of the 7<sup>th</sup> European Conference on Atomic and Molecular Physics, ECAMP VII, Berlin, Germany, edited by H. Rottke, U. Eichmann, and W. Sander (EPS, Berlin, 2001)
2. N. Bezuglov, V. M. Borodin, A. N. Klucharev, A. Ekers, and **K. Miculis**, "*Quasiclassical description of chaotic dynamics in Rydberg atom collisions*", in: Abstracts of the 34<sup>th</sup> EGAS Conference, Sofia, Bulgaria, edited by K. Blagoev (EPS, Sofia, 2002), Europhysics Conference Abstracts Vol. 26C, pp. 92-93.
3. A. Ekers, O. Kaufmann, K. Bergmann, **K. Miculis**, M. Auzinsh, N. Bezuglov, and W. Meyer, "*Field-free imaging of photofragmentation of  $Na_2$* ", in: Abstracts of the 34<sup>th</sup> EGAS Conference, Sofia, Bulgaria, edited by K. Blagoev (EPS, Sofia, 2002), Europhysics Conference Abstracts Vol. 26C, pp. 78-79.
4. **K. Miculis**, N. N. Bezuglov, A. K. Kazansky, A. N. Klucharev, **A. Ekers**, F. Fuso, M. Allegrini, "*Semiclassical treatment of radiation imprisonment in spatially nonuniform vapour*", in: Abstracts of the XXIII ICPEAC (Stockholm, 2003), p. Mo034.
5. **K. Miculis**, I.I. Beterov, N.N. Bezuglov, A. Ekers, I.I. Ryabtsev, D.B. Tretyakov, and A.N. Klucharev, "*Stochastic dynamics in the Associative Ionization of Rydberg atoms*", in: Abstracts of the 37th EGAS (Dublin 2005), p1:32, 119

## **Pateicības**

Es pateicos prof. Nikolajam Bezuglovam (Николай Безуглов) un prof. Vjatčeslavam Borodinam (Вятчеслав Бородин) no Sankt-Pēterburgas valsts universitātes, sadarbībā ar kuriem tika izstrādāta nozīmīga mana promocijas darba daļa. Tāpat es izsaku pateicību manam darba vadītājam prof. Mārcim Auziņam par atbalstu un palīdzību zinātniskajā darbā. Es pateicos darba kolēģiem Dr. Jānim Kļaviņam un Vladimiram Gruševskim, kurš man ir palīdzējis ar derīgu padomu, un kuru es augstu vērtēju kā kolēģi, kā arī Konstantīnam Orlovskim par palīdzību, iepazīstinot mani ar programmēšanas valodu. Liels paldies Dr. Aigaram Ekeram par atbalstu manas visas zinātniskās darbības laikā, īpaši laika periodā, kad man bija tas gods būt Kaizerslauternas Universitātē. Pateicība pienākas prof. Klāsam Bergmanim (Klaas Bergmann) un viņa zinātniskajai grupai no Kaizerslauternas Universitātes. Paldies arī prof. Vilfrīdam Maijeram (Wilfried Meyer) no Kaizerslauternas Universitātes, ar kuru man bija tas gods kopā strādāt un diskutēt fizikālas problēmas.