

# КВАЗІКЛАСИЧНИЙ ПІДХІД В ТЕОРІЇ ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ БАГАТОЗАРЯДНИХ ІОНІВ З ДВОАТОМНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

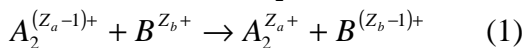
О.М. Карбованець

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Аналітично досліджено асимптотичні властивості трицентрової квазімолекулярної системи  $A_2^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ , яка складається з гомоядерної двоатомної молекули та багатозарядного атомарного іону. В рамках непертурбативного квазікласичного підходу обчислено асимптотику (при великих відстанях  $R$  між взаємодіючими частинками) потенціалу одноелектронної обмінної взаємодії.

## 1. Вступ

Процеси одноелектронного захоплення у повільних зіткненнях багатозарядних іонів  $B^{Z_b+}$  з молекулами  $A_2^{(Z_a-1)+}$  виду



становлять значний інтерес як для теоретичної атомної фізики, так і для прикладних галузей, таких, як фізика плазми та астрофізика. При теоретичному дослідженні таких процесів основними є відомості про обмінну енергію  $\Delta E$  між електронними станами квазімолекулярної системи  $[A_2B]^{(Z_a+Z_b-1)+}$  [1]. Більш того, обмінна енергія має вирішальне значення не лише для розуміння процесів електронного захоплення у атомних зіткненнях, але і в дослідженнях хімічного зв'язку [2]-[6] та магнетизму в багаточастинкових системах [7]. У теоретичних дослідженнях процесів електронного обміну (1) у багатьох випадках необхідно знати обмінні взаємодії при великих відстанях  $R$  між атомними частинками, оскільки вони асоціюються з великими перерізами вказаних процесів. Проте, їх точне обчислення в асимптотичній області великих  $R$  за допомогою традиційних *ab-initio* методів наразі вимагає значних обчислювальних зусиль. Це особливо стосується процесів зіткнень за участю багатозарядних іонів, для яких необхідно враховувати велике число високоенергійних квазімолекулярних станів.

Однією із привабливих альтернатив стандартним *ab-initio* підходам для обчислення асимптотики обмінної енергії є метод поверхневих інтегралів [8]-[11]. У цьому методі обмінна взаємодія  $\Delta E$  може бути представлена в термінах поверхневого інтегралу по поверхні  $S$ , яка розділяє області локалізації електрона в початковому  $\Psi_a$  та кінцевому  $\Psi_b$  станах відповідно квазімолекул  $A_2^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  та  $A_2^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ :

$$\Delta E = \int_S d\vec{S} (\Psi_a^* \nabla \Psi_b - \Psi_b^* \nabla \Psi_a). \quad (2)$$

Метод поверхневих інтегралів дозволяє одержати потенціал обмінної взаємодії  $\Delta E$  у замкнутому аналітичному вигляді із ясною фізичною інтерпретацією його структури. Детальні огляди застосувань методу поверхневих інтегралів у теоретичних дослідженнях процесів атомних зіткнень та хімічного зв'язку можна знайти в [1] та [4].

В рамках методу Ландау-Херінга, при обчисленні поверхневого інтегралу (2) хвильові функції  $\Psi_a$  ( $\Psi_b$ ) можна замінити (у всьому конфігураційному просторі за винятком малих областей в околі збурюючої частинки) наближеними розв'язками  $\Psi_a^{(0)} \chi_a$  ( $\Psi_b^{(0)} \chi_b$ ), де  $\Psi_a^{(0)}$  ( $\Psi_b^{(0)}$ ) - хвильова функція ізольованої частинки  $A_2^{(Z_a-1)+}$  ( $B^{(Z_b-1)+}$ ). Збурення хвильових функцій  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  відповідно іонами  $B^{Z_b+}$  і  $A_2^{Z_a+}$ , що знаходяться на великих відстанях  $R$ , мож-

на врахувати за допомогою поправкових функцій  $\chi_a = \exp(-S_1^{(a)} - S_2^{(a)} - \dots)$  та  $\chi_b = \exp(-S_1^{(b)} - S_2^{(b)} - \dots)$ , де  $S_1^{(a,b)}$ ,  $S_2^{(a,b)}$  - величини вищого порядку за  $1/R$  і можуть бути обчислені методами теорії збурень Релея-Шредінгера [5,8-12]. Альтернативний непертурбативний метод, запропонований у роботі [13], полягає у наближеному обчисленні хвильових функцій  $\Psi_a$  та  $\Psi_b$  у рамках стандартного квазікласичного наближення [14].

Незважаючи на успішне застосування методу поверхневих інтегралів до дослідження хімічного зв'язку у двоатомних [2-5] та триатомних [6] системах, його застосування до проблем зарядового обміну в іон-молекулярних зіткненнях, наскільки нам відомо, обмежується роботами [15,16]. Метою даної роботи є обчислення головного члену розкладу експоненціально малої одноелектронної обмінної взаємодії між квазімолекулярними конфігураціями  $A_2^{(Z_a-1)^+} + B^{Z_b^+}$  та  $A_2^{Z_a^+} + B^{(Z_b-1)^+}$  в рамках квазікласичного підходу.

## 2. Одноелектронна трицентрова хвильова функція системи

$$[A_2B]^{(Z_a+Z_b-1)^+}$$

Електронний гамільтоніан системи  $[A_2B]^{(Z_a+Z_b-1)^+}$  залежить від трьох параметрів: відстані  $R$  від центра мас двоатомної молекули  $A_2^{Z_a^+}$  до іона  $B^{Z_b^+}$ , відстані  $d$  між однаковими ядрами молекулярного іона  $A_2^{Z_a^+}$  і кута  $\beta$  між векторами  $\vec{d}$  і  $\vec{R}$  (рис. 1).

Розглянемо рівняння Шредінгера, що описує рух електрона в аксіально-симетричному потенціалі  $V_a$  іона двоатомної молекули  $A_2^{Z_a^+}$  та сферично-симетричному потенціалі  $V_b$  атомарного іона  $B^{Z_b^+}$

$$(-\Delta/2 + V_a(r_a) + V_b(r_b) - E)\Psi(\vec{r}_a) = 0, \quad (3)$$

де  $\Psi(\vec{r}_a)$  та  $E$  - відповідно хвильова функція та енергія активного електрона,  $\vec{r}_a$  та  $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$  - радіус-вектори електрона від-

носно молекулярного іона  $A_2^{Z_a^+}$  та атомарного іона  $B^{Z_b^+}$  (рис. 1). Ефективні потенціали  $V_a$  і  $V_b$  мають наступну асимптотичну поведінку:

$$\begin{aligned} V_a(r_a) &\xrightarrow{r_a \rightarrow \infty} -Z_a / r_a, \\ V_b(r_b) &\xrightarrow{r_b \rightarrow \infty} -Z_b / r_b, \end{aligned} \quad (4)$$

де  $Z_a$  і  $Z_b$  - асимптотичні заряди відповідно молекулярного  $A_2^{Z_a^+}$  та атомного  $B^{Z_b^+}$  залишків.

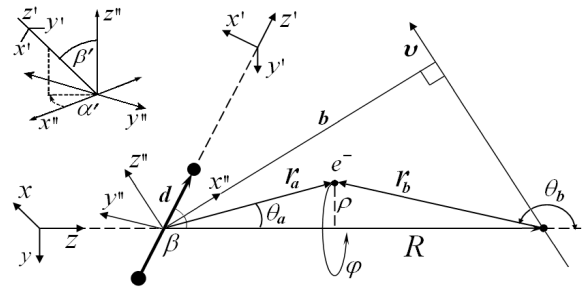


Рисунок 1. Геометрія квазімолекули  $[A_2B]^{(Z_a+Z_b-1)^+}$ .

У границі, коли  $R \rightarrow \infty$ , спектр власних значень енергії рівняння (3) збігається з власними значеннями  $E_a^{(0)}$  або  $E_b^{(0)}$  відповідно ізольованих іонів  $A_2^{Z_a^+}$  та  $B^{Z_b^+}$ . Позначимо через  $E_a$  збурені рівні енергії у випадку, коли електрон перебуває у зв'язаному стані двоатомної молекули  $A_2^{(Z_a-1)^+}$  (квазімолекула  $A_2^{(Z_a-1)^+} + B^{Z_b^+}$ ), та  $E_b$ , якщо електрон зв'язаний з атомним іоном  $B^{Z_b^+}$  (квазімолекула  $A_2^{Z_a^+} + B^{(Z_b-1)^+}$ ).

Знайдемо асимптотичні розв'язки  $\Psi(\vec{r})$  трицентрового рівняння (3) у випадку, коли стан електрона у полі іонного залишку  $B^{Z_b^+}$  невироджений. Позначимо через  $d$  рівноважну відстань між ядрами двоатомної молекули. Запровадимо системи координат  $\{x, y, z\}$  та  $\{x', y', z'\}$  із спільним центром  $O$  посередині відрізка  $d$ , так, щоб вісь  $z$  була направлена вздовж вектора  $\vec{R}$ , а вісь  $z'$  - уздовж вектора  $\vec{d}$  (рис. 1). Перехід від  $\{x', y', z'\}$  до  $\{x, y, z\}$  визначається трьома кутами Ейлера  $\alpha, \beta, \gamma$  [17]. Оскільки взаємна орієнтація координатних осей  $(x', x)$  та  $(y', y)$  заздалегідь не фіксована, зручно вибрати їх таким чином, щоб

$Oy' \parallel Oy$ . У цьому випадку  $\alpha = \gamma = 0$  і перехід від  $\{x', y', z'\}$  до  $\{x, y, z\}$  можна здійснити одним поворотом навколо осі  $Oy'$  (або  $Oy$ ) на кут  $\beta$ .

Визначимо одноелектронну трицентрову хвильову функцію  $\Psi_a(\vec{r})$  у далекій підбар'єрній області, де  $r_a \sim R/2$ . Використовуючи в рівнянні (3) асимптотичні вирази (4) для потенціалів  $V_a$  і  $V_b$ , одержимо

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{r_b} + E_a \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0, \quad (5)$$

де  $E_a = E_a^{(0)} - Z_b / R + O(1/R^2)$ . Рівняння (5) будемо розв'язувати з наступною граничною умовою:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \xrightarrow{2n_a^2 \ll r_a \ll R} \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a). \quad (6)$$

Нормована власна функція  $\Psi_a^{(0)}$  двоатомної молекули  $A_2^{(Z_a-1)^+}$  в області  $1 \ll r'_a \ll R$  може бути зображена у вигляді одноцентрової хвильової функції:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}'_a) \underset{2n_a^2 \ll r'_a \ll R}{\approx} A(\theta'_a) r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-r'_a/n_a} \times e^{-r'_a/n_a} \exp(im_a \varphi'_a) (2\pi)^{-1/2}, \quad (7)$$

де  $\theta'_a, \varphi'_a$  - сферичні кути вектора  $\vec{r}'_a$  у координатній системі  $\{x', y', z'\}$ ,  $m_a$  - проекція орбітального моменту  $\ell_a$  електрона на молекулярну вісь  $\vec{d}$ ,  $n_a = (-2E_a^{(0)})^{-1/2}$ . Асимптотичний коефіцієнт можна одержати, розклавши його за нормованими приєднаними поліномами Лежандра  $\Theta_\ell^m(\theta')$  ( $Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \Theta_\ell^m(\theta) e^{im\varphi} (2\pi)^{-1/2}$ , де  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$  - нормовані сферичні гармоніки):

$$A(\theta'_a) = \sum_{s=0,1} a_s^{m_a \ell_a} \Theta_{s+|m_a|}^{m_a}(\theta'). \quad (8)$$

Коефіцієнти розкладу  $a_s^{m_a \ell_a}$  обчислюють, порівнюючи асимптотику хвильової функції (7) з точною (чисельною) електронною хвильовою функцією, а підсумовування в (8) проводиться за цілими  $s$  тієї ж парності, що і число  $\delta$ :

$$\delta = \begin{cases} 0, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ парне,} \\ 1, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ непарне.} \end{cases}$$

При переході від системи координат  $\{x', y', z'\}$  до  $\{x, y, z\}$  вираз (8) для асимп-

тотичного коефіцієнта  $A(\theta'_a)$  перетворюється наступним чином [17]:

$$A(\theta'_a) \frac{e^{im_a \varphi'_a}}{\sqrt{2\pi}} = \sum_{s=0, 1, k=-|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a), \quad (9)$$

де  $D_{mm}^j(\alpha, \beta, \gamma)$  - функції Вігнера, а  $\theta_a, \varphi_a$  - сферичні кути вектора  $\vec{r}_a$  в координатній системі  $\{x, y, z\}$  (зазначимо, що  $\varphi_a \equiv \varphi_b$ ). Використовуючи (9), одержимо наступне зображення асимптотики хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$  у координатній системі  $\{x, y, z\}$ :

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \underset{2n_a^2 \ll r_a \ll R}{=} r_a^{Z_a n_a - 1} \exp(-r_a/n_a) \times \sum_{s=0, 1, k=-|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a). \quad (10)$$

Розв'язок рівняння (5) у міжцентровій області ( $z \sim R/2$ ) шукаємо у вигляді:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{\approx} \frac{Q_a(\vec{r}_a)}{r_a} \sum_{s=0, 1, k=-|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} \times D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a), \quad (11)$$

де сферичні гармоніки  $Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a)$  визначають основну залежність функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  від кутів  $\theta_a, \varphi_a$ . У той же час залежність функції  $Q_a(\vec{r}_a)$  від напрямку  $\vec{r}_a$  слабка і обумовлена наявністю іона  $B^{Z_b+}$  на асимптотично великій відстані  $R$ .

У сферичних координатах  $(r, \theta, \varphi)$  оператор Лапласа  $\Delta$  має вигляд [11]:

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_\Omega, \quad (12)$$

де  $\Delta_\Omega$  - кутова частина оператора  $\Delta$ :

$$\Delta_\Omega = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Підставивши вирази (11) і (12) у рівняння (2.5) та використавши співвідношення

$$\Delta_\Omega Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) = -(s+|m_a|) \times (s+|m_a|+1) Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a),$$

одержимо:

$$\sum_{s=0,1k=-(s+|m_a|)}^{\infty} \sum_{s+|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \left\{ -\frac{1}{2} Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) \frac{1}{r_a} \frac{\partial^2 Q_a(\vec{r}_a)}{\partial r_a^2} - \frac{1}{2r_a^3} Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) \Delta_{\Omega} Q_a(\vec{r}_a) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2r_a^3} (s+|m_a|)(s+|m_a|+1) Q_a(\vec{r}_a) Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) - \frac{1}{r_a^3} \nabla Q_a(\vec{r}_a) \nabla Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) - \right. \\ \left. - \left( Z_a / r_a + Z_b / |\vec{r}_a - \vec{R}| + E_a \right) \frac{Q_a(\vec{r}_a)}{r_a} Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) \right\} = 0.$$

Оскільки  $a_s^{m_a \ell_a} \neq 0$ ,  $D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \neq 0$ ,

із останнього рівняння маємо:

$$Y_{s+|m_a|}^k(\theta, \varphi) \left[ \frac{\partial^2 Q_a(\vec{r}_a)}{\partial r_a^2} + 2 \left( \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}|} + E_a \right) Q_a(\vec{r}_a) \right] + \\ + Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) \left[ \frac{\Delta_{\Omega} Q_a(\vec{r}_a)}{r_a^2} - \frac{1}{r_a^2} (s+|m_a|)(s+|m_a|+1) Q_a(\vec{r}_a) \right] + \frac{2}{r_a^2} \nabla Q_a(\vec{r}_a) \nabla Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a) = 0. \quad (13)$$

Знехтувавши в (13) членами порядку  $R^{-2}$  (і вище), які малі при  $R \gg 1$ , одержимо наступне рівняння для функції  $Q_a(\vec{r}_a)$  в області  $r_a \sim R/2$ :

$$\frac{d^2 Q_a(\vec{r}_a)}{dr_a^2} - p^2(\vec{r}_a) Q_a(\vec{r}_a) = 0, \quad (14)$$

де квазіімпульс  $p(\vec{r}_a)$ :

$$p^2(\vec{r}_a) = 2 \left( |E_a| - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}|} \right). \quad (15)$$

Рівняння (14) - одновимірне, а функція  $Q_a(\vec{r}_a)$  залежить від кутів  $\theta_a, \varphi_a$  параметрично. При  $2m_a^2 \ll r_a \ll R$  розв'язок рівняння (14) (точніше – хвильова функція (11)) повинен збігатися з асимптотикою (10) незбуреної хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$ .

Оскільки тунелювання електрона через потенціальний бар'єр, що розділяє центри  $A_2^{Z_a+}$  і  $B_2^{Z_b+}$ , відбувається, в основному, уздовж осі  $\vec{R}$ , зобразимо  $p(\vec{r}_a)$  у вигляді:

$$p^2(\vec{r}_a) \approx p^2(z) + O(\rho^2 / R^2), \quad (16)$$

де  $p(z)$  - квазіімпульс при русі електрона в напрямку осі  $\vec{R}$

$$p^2(z) = 2 \left( |E_a| - \frac{Z_a}{z} - \frac{Z_b}{R-z} \right). \quad (17)$$

Тут  $z$  - компонента вектора  $\vec{r}_a$  уздовж  $\vec{R}$ ,

а  $\rho$  - відстань від осі  $\vec{R}$ :  $r \approx z + \frac{\rho^2}{2z} + \dots$ ,

$$\rho^2 = x^2 + y^2, \quad \rho \ll R, \quad z \sim R.$$

Оскільки  $z = const$ , маємо  $dr_a \approx d(\rho^2 / 2z)$ , що дозволяє зобразити розв'язок рівняння (14) у вигляді:

$$Q_a(\vec{r}_a) \approx Q_a(z) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right), \quad (18)$$

де  $Q_a(z)$  - квазікласичний розв'язок рівняння

$$\frac{d^2 Q_a(z)}{dz^2} - p^2(z) Q_a(z) = 0. \quad (19)$$

Загальний розв'язок рівняння (19), що відповідає фізичній постановці задачі, у квазікласичному наближенні має стандартний вигляд

$$Q_a(z) = \frac{C}{\sqrt{p(z)}} \exp\left(-\int_{z_1}^z p(z') dz'\right), \quad (20)$$

а  $z_{1,2}$  - точки повороту на між'ядерній осі:

$$z_{1,2} = \frac{1}{2} \left( R - \frac{Z_b - Z_a}{|E_a|} \right) \pm \\ \pm \frac{1}{2} \left[ \left( R - \frac{Z_b - Z_a}{|E_a|} \right)^2 - \frac{4Z_a R}{|E_a|} \right]^{1/2}. \quad (21)$$

Константу нормування  $C$  в розв'язкові (20) знайдемо, підставивши одержані вира-

зи (18), (20) у хвильову функцію (11) і "зшиваючи" одержаний розв'язок із граничною умовою (10) при  $2n_a^2 \ll r_a \ll R$ :

$$C = \frac{1}{\sqrt{n_a}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a}, \quad e = 2.718... \quad (22)$$

Використовуючи результати (11), (18), (20) та (22), одержимо кінцевий вираз для асимптотики одноелектронної трицентрової хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A_2^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у далекій підбар'єрній області у квазікласичному наближенні:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \approx \frac{Q_a(z)}{z} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \times \sum_{s=0,1k=-|s+m_a|}^{\infty} \sum_{|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a), \quad (23)$$

$$Q_a(z) = \frac{1}{\sqrt{n_a p(z)}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \times \exp\left(-\int_{z_1}^z p(z') dz'\right). \quad (24)$$

Дослідимо двоцентрову границю одержаної трицентрової хвильової функції (23), (24). Оскільки у границі об'єднаних атомів  $\beta = 0$  і, отже,  $D_{km_a}^{s+|m_a|}(0,0,0) = \delta_{km_a}$ , а також  $\{r, \theta', \varphi'\} \equiv \{r, \theta, \varphi\}$ , то вирази (23) і (24) приводять до наступної асимптотики квазікласичної одноелектронної двоцентрової хвильової функції системи "атом + іон":

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \approx \frac{A_0 Q_a(z)}{z} \times \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta_a, \varphi_a), \quad (25)$$

де  $A_0$  - асимптотичний коефіцієнт [18] хвильової функції валентного електрона в об'єднаному іоні  $A^{(Z_a-1)+}$ :

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) = A_0 r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-r_a/n_a} \times Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta_a, \varphi_a). \quad (26)$$

Використовуючи (25), легко одержати вираз для асимптотики одноелектронної трицентрової хвильової функції  $\Psi_b(\vec{r}_b)$  квазімолекули  $A_2^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ . Для цього достатньо у виразах (24) та (25) виконати

наступні заміни:  $Z_a \rightarrow Z_b$ ,  $A_0 \rightarrow B_0$ ,  $n_a \rightarrow n_b$ ,  $\ell_a \rightarrow \ell_b$ ,  $m_a \rightarrow m_b$ ,  $z_1 \rightarrow z_2$ ,  $z \rightarrow z' = R - z$ ,  $\theta_a \rightarrow \pi - \theta_b$ ,  $\varphi_a \rightarrow \varphi_b$ . Результат має вигляд:

$$\Psi_b(\vec{r}_b) \approx \frac{(-1)^{\ell_b} B_0 Q_b(z')}{z'} \times \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z')}{2z'}\right) Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi_b), \quad (27)$$

де

$$Q_b(z') = \frac{1}{\sqrt{n_b p(z')}} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \times \exp\left(\int_{z_2}^{z'} p(z'') dz''\right). \quad (28)$$

Тут  $n_b = (-2E_b^{(0)})^{-1/2}$ , а  $B_0$  - асимптотичний коефіцієнт хвильової функції валентного електрона в багатозарядному іоні  $B^{(Z_b-1)+}$ :

$$\Psi_b^{(0)}(\vec{r}_a) = (-1)^{\ell_b} B_0 r_b^{Z_b n_b - 1} \times e^{-r_b/n_b} Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi_b). \quad (29)$$

Зазначимо, що двоцентровий аналог трицентрової функції (27) був раніше одержаний у праці [13] і використовувався для дослідження процесів одно- (робота [13]) та двоелектронної (робота [19]) перезарядки у повільних іон-атомних зіткненнях.

### 3. Одноелектронна обмінна взаємодія

Обчислимо тепер поверхневий інтеграл (2), використовуючи одержані вище трицентрові хвильові функції  $\Psi_a$  (вирази (23), (24)) та  $\Psi_b$  (вирази (27), (28)). Виконуючи обчислення у циліндричних координатах  $\{\rho, z, \varphi \equiv \varphi_a \equiv \varphi_b\}$ , одержимо:

$$\Delta E_n = \frac{(-1)^{\ell_b} \omega_{ab}}{z \cdot z'} \times \int_0^\infty d\rho \rho \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2} \frac{(z+z')}{zz'}\right] \times \sum_{s=0,1k=-|s+m_a|}^{\infty} \sum_{|m_a|}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{s+|m_a|}^{k*}(\theta_a, \varphi) Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi), \quad (30)$$

$$\begin{aligned}\omega_{ab} &= Q_a(z) \frac{dQ_b(z)}{dz} - Q_b(z) \frac{dQ_a(z)}{dz} = \\ &= \frac{2B_0}{\sqrt{n_a n_b}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \times \\ &\quad \times \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz\right).\end{aligned}\quad (31)$$

Оскільки близько до осі  $\vec{R}$  справедливі розклади [11]

$$\begin{aligned}Y_\ell^m(\theta, \varphi) &\approx B_\ell^m \left( \frac{\rho}{z} \right)^{|m|} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \\ B_\ell^m &= \frac{1}{2^{|m|} m!} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell+|m|)!}{2(\ell-|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}},\end{aligned}$$

то, після інтегрування за змінними  $\varphi$  та  $\rho$ , вираз для обмінної взаємодії (30) прийме вид:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{(-1)^{\ell_b} \omega_{ab} |m_b|!}{2} \left( \frac{R}{2n_a} \right)^{-|m_b|-1} B_{\ell_b}^{m_b} \times \\ &\quad \times \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0).\end{aligned}\quad (32)$$

Врахувавши тепер вираз (31) для  $\omega_{ab}$ , зведемо формулу (32) до наступного вигляду:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{(-1)^{\ell_b} B_0}{\sqrt{n_a n_b}} |m_b|! \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \times \\ &\quad \times B_{\ell_b}^{m_b} \left( \frac{R}{2n_a} \right)^{-|m_b|-1} \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz\right) \times \\ &\quad \times \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0).\end{aligned}\quad (33)$$

Як видно з одержаного результату (33), обмінна взаємодія  $\Delta E$  виражається через квантову проникливість потенціального бар'єру, що розділяє взаємодіючі частинки. Цей результат є тривимірним узагальненням відомого одновимірного результату [11]. Квантова проникливість бар'єра у тривимірному випадку (як і у одновимірному) визначається, в основному, напрямком уздовж осі  $\vec{R}$ . У той час як проникливість бар'єру в напрямку, перпендикулярному осі  $\vec{R}$ , експоненціально зменшується із збільшенням відстані  $\rho$  від  $\vec{R}$ . Одержаний результат (33) справедливий за умови, що відстань  $R$  між взаємодіючими части-

нками набагато більша тієї відстані  $R_0$ , при якій зникає потенціальний бар'єр вздовж осі між частинками (тобто, коли точки повороту  $z_{1,2}$  збігаються):

$$R \gg R_0 = \left( 2\sqrt{Z_a Z_b} + Z_a \right) E_a^{-1}.\quad (34)$$

При виконанні цієї умови поляризаційне зміщення енергії електрона мале порівняно з  $E_a$ .

Використовуючи для бар'єрного інтеграла одержаний у роботі [20] розклад

$$\begin{aligned}\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz &\cong \frac{R}{n_a} - n_a Z_a \ln\left(\frac{4eR^2}{n_a^4 Z_a Z_b}\right) - \\ &\quad - \frac{2(Z_b - Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2} + 2Z_b/R}} \ln\left(\sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b}} + \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b} + 1}\right),\end{aligned}\quad (35)$$

представимо вираз (33) для розщеплення термів у вигляді:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-1)^{\ell_b} B_0 \cdot B_{\ell_b}^{m_b} \frac{2^{|m_b|+1} |m_b|!}{\sqrt{n_a n_b}} \times \\ &\quad \times \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \left( \frac{2}{Z_b} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{R}{n_a} \right)^{2n_a Z_a - |m_b|-1} \times \\ &\quad \times \left( \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b}} + \sqrt{\frac{R}{2n_a^2 Z_b} + 1} \right)^{\frac{2(Z_b - Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2} + 2Z_b/R}}} \times \\ &\quad \times \exp(-R/n_a) \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0).\end{aligned}\quad (36)$$

Формула (36) є кінцевим результатом для розщеплення термів у випадку перезарядки двоатомних молекул на багатозарядних іонах у квазікласичному варіанті асимптотичного методу теорії атомних зіткнень. Вона відтворює низку відомих результатів, одержаних у випадку іон-атомних взаємодій та асимптотично великих значень  $R$ . Так, для асимптотично великих міжцентрових відстаней  $R \gg 2n_a^2 Z_b$  і додаткового припущення  $Z_a \sim Z_b$ , із (36) одержимо:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-1)^{\ell_b} B_0 2^{|m_b|+1} B_{\ell_b}^{m_b} \left( \frac{2n_a n_b}{n_a + n_b} \right)^{|m_b|} \times \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{Z_a n_b + Z_b n_a}{2}\right) \times \\ &\quad \times R^{n_a(Z_a + Z_b) - |m_b|-1} \exp(-R(n_a + n_b)/2n_a n_b) \times \\ &\quad \times \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0).\end{aligned}$$

Зазначимо, що цей вираз для  $\Delta E$  може бути одержаний безпосередньо у рамках методу Ландау-Херінга (див. [15]).

У випадку взаємодії молекули з багато-зарядним іоном, коли  $Z_b \gg Z_a$ , для між-центрових відстаней  $R \gg n_a^3 Z_b^2$  із (36) одержимо наступний вираз для  $\Delta E$ :

$$\Delta E = (-1)^b B_0 B_{\ell_b}^{m_b} \frac{(2n_a)^{m_b+1} |m_b|!}{\sqrt{n_a n_b}} \times \left( \frac{2}{n_a Z_b} \right)^{n_a Z_b} \left( \frac{n_b^2 Z_b}{2e} \right)^{n_b Z_b} \times R^{n_a(Z_a+Z_b)-|m_b|-1} \exp(-R/n_a) \times \sum_{s=|m_b|}^{\infty} a_s^{m_a \ell_a} B_{s+|m_a|}^{m_b} D_{m_b m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0). \quad (37)$$

У границі об'єднаних атомів молекули  $A_2^{(Z_a-1)+}$  вираз (37) зводиться до результату роботи [21], який був одержаний методом поправкової функції (метод Ландау-Херінга).

Квазікласичний вираз (36) справедливий при виконанні умови (34), тобто коли енергетичний рівень  $E_a$  знаходиться значно нижче вершини потенціального бар'єру, що локалізована при  $R = R_0$ . З іншого боку, метод Ландау-Херінга застосовний, якщо між'ядерна відстань  $R$  набагато більша від радіусів електронних орбіт на обох центрах, тобто при  $R \gg Z_a n_a^2 \sim 1$  та  $R \gg Z_b n_b^2 \gg 1$ . Оскільки в області квазіперетину термів  $n_b^{-2} \approx n_a^{-2} + 2Z_b/R$ , то область застосування квазікласичного результату (36) набагато ширша, ніж у випадку результату (37), одержаного методом Ландау-Херінга.

#### 4. Врахування ефектів переносу імпульсу електрона

Одержаний вираз (36) для обмінної взаємодії  $\Delta E$  не враховує ефектів переносу імпульсу електрона у реакції (1), які стають особливо відчутними при швидкостях зіткнення  $v > 1$  а.о. (див., наприклад, [22]). Для врахування таких ефектів використаємо метод, запропонований у [23], який полягає у модифікації потенціалу обмінної взаємодії (36). Це приводить до поняття

“динамічного” потенціалу обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta E}(v)$ , що параметрично залежить від швидкості зіткнення. З цією метою запровадимо так звані трансляційні фактори  $F_{a,b}$  і зобразимо хвильові функції початкового та кінцевого станів у вигляді

$$\Phi_a = \Psi_a(\vec{r}_a) F_a \equiv \Psi_a(\vec{r}_a) \exp(i\vec{v} \cdot \vec{r}_c / 2), \quad (38)$$

$$\Phi_b = \Psi_b(\vec{r}_b) F_b \equiv \Psi_b(\vec{r}_b) \exp(-i\vec{v} \cdot \vec{r}_c / 2). \quad (39)$$

Тут вектор  $\vec{r}_c$  задає положення електрона по відношенню до центра мас взаємодіючих частинок, а функції  $\Psi_a, \Psi_b$ , що задовольняють рівняння Шредінгера (3) для нерухомих ядер, визначені нами вище (формули (23) та (27)). Для знаходження “динамічної” обмінної взаємодії  $\tilde{\Delta E}(v)$  обчислимо, як і раніше, поверхневий інтеграл (2), але цього разу з функціями  $\Phi_{a,b}$  [23]:

$$\tilde{\Delta E}(v) = \int_S d\vec{S} (\Phi_a^* \nabla \Phi_b - \Phi_b^* \nabla \Phi_a). \quad (40)$$

Запроваджуючи стандартні позначення для тангенціальної  $v_\tau$  та нормальної  $v_r$  компонент відносної швидкості зіткнення  $v$ :  $v_\tau = vb(b^2 + v^2 t^2)^{-1/2}$ ,  $v_r = v^2 t(b^2 + v^2 t^2)^{-1/2}$ , запишемо трансляційні фактори  $F_{a,b}$  у формулах (38) і (39) у вигляді

$$F_{a,b} = \exp \left[ \pm \frac{1}{2} \left( i v_\tau \rho_c \sin \theta_c + i v_r \frac{\vec{r}_c \cdot \vec{R}}{R} \right) \right], \quad (41)$$

де  $\rho_c, \theta_c$  - відповідно полярний радіус і азимутальний кут у площині інтегрування  $S$ . У результаті вираз для  $\tilde{\Delta E}(v)$  у (40) можна записати наступним чином:

$$\Delta \tilde{E}_n = \frac{(-1)^{\ell_b}}{2\pi} \frac{\omega_{ab}}{zz'} \sum_{s=0,1k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a \ell_a} \times \times D_{km_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) B_{\ell_b}^{m_b} B_{s+|m_b|}^k \times \times \int_0^\infty d\rho \rho \exp \left[ -\frac{\rho^2 p(z)(z+z')}{2zz'} \right] \times \times (\rho/z')^{|m_b|} (\rho/z)^{|k|} \times \times \int_0^{2\pi} \exp[i(m_b - k)\varphi - i v_\tau \rho \sin \varphi] d\varphi. \quad (42)$$

Оскільки інтеграл по  $\varphi$  в (42) дорівнює

$$\int_0^{2\pi} \exp[i(m_b - k)\varphi - iv_\tau \rho \sin \varphi] d\varphi =$$

$$= (-1)^{(m_b - k)} 2\pi J_{m_b - k}(v_\tau \rho),$$

( $J_\nu(c\rho)$  - функція Бесселя), то замість (42) одержимо:

$$\Delta \tilde{E}(v) = (-1)^{\ell_b} \frac{\omega_{ab}}{z^{|m_b|+1}} \times$$

$$\times \sum_{s=0,1,k=-}^{\infty} \sum_{(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} (-1)^{(m_b - k)} \frac{1}{z^{|k|+1}} a_s^{m_a \ell_a} \times$$

$$\times D_{km_a}^{s+|m_a|} (0, \beta, 0) B_{\ell_b}^{m_b} B_{s+|m_b|}^k \times \quad (43)$$

$$\times \int_0^\infty d\rho \rho^{|m_b|+|k|+1} \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2} \frac{(z+z')}{zz'}\right] J_{m_b - k}(v_\tau \rho).$$

Обчисливши інтеграл по  $\rho$  у (43), одержимо [24]:

$$\int_0^\infty d\rho \cdot \rho^{|m_b|+|k|+1} \cdot \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2} \frac{R}{z \cdot z'}\right] \times$$

$$\times J_{m_b - k}(v_\tau \rho) = v_\tau^{|m_b| - k} \cdot 2^k \cdot R^{-|m_b| - 1} \times$$

$$\times \left(\frac{p(z)}{zz'}\right)^{-|m_b| - 1} \frac{\Gamma(|m_b| + 1)}{\Gamma(|m_b| - k + 1)} \times \quad (44)$$

$$\times {}_1F_1\left(|m_b| + 1; |m_b| - k + 1; -\frac{v_\tau^2 R}{8p(z)}\right),$$

де  ${}_1F_1(\alpha, \beta, z)$  - вироджена гіпергеометрична функція.

Підставивши (44) у вираз для  $\tilde{\Delta E}(v)$  (43) і врахувавши, що із збереження проекції моменту електрона на між'ядерну вісь  $\vec{R}$  випливає рівність  $|m_b| = k$ , одержимо:

$$\tilde{\Delta E}(v) = {}_1F_1\left(|m_b| + 1; 1; -\frac{v_\tau^2 R n_a}{8}\right) \Delta E, \quad (45)$$

де обмінна взаємодія  $\Delta E$  визначається виразом (36). Якщо  $v_\tau = 0$ , то  ${}_1F_1(|m_b| + 1; 1; 0) = 1$  і (45) переходить у попередній результат (36).

Одержаний результат (45) для  $\tilde{\Delta E}(v)$  враховує ефекти, пов'язані з поступальним рухом ядерної підсистеми частинок, що дозволяє, при обчисленні повних та парціальних перерізів, розширити діапазон енергій далеко за теплові енергії зіткнення.

Автор висловлює подяку науковому керівнику проф. Лазуру В.Ю. за стимулюючі дискусії та цінні зауваження.

## Література

1. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems // Physics Reports. – 1988. – Vol.166. – №1. – P. 1 - 87.
2. Scott T.C., Aubert-Frecon M., Hadinger G., Andrae D., Grotendorst J., Morgan J.D. Asymptotically exact calculation of the exchange energies of one-active-electron diatomic ions with the surface integral method // J. Phys. B. – 2004. – Vol.37. – P.4451 – 4469.
3. Zemke W.T. and Stwalley W.C. Analysis of exchange energy at long range for states of alkali diatomic molecules correlating to two ground state atoms // J. Chem. Phys. - 1999. - Vol.111. – №11. – P. 4962 – 4965.
4. Kleinekathoefter U., Tang K.T., Toennies J.P. and Yiu C.I. Van der Waals potentials of He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>, and Ar<sub>2</sub> with the exchange energy calculated by the surface integral method // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol.107. – P.9502 - 9513.
5. Tang K.T., Toennies J.P. and Yiu C.I. The exchange energy of H<sup>2+</sup> calculated from polarization perturbation theory // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol.94. - №11. – P.7266 - 7277.
6. Kleinekathoefter U., Sachse T.I., Tang K.T., Toennies J.P. and Yiu C.I. Three-body exchange energies in H<sub>3</sub> and He<sub>3</sub> calculated by the surface integral method // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113. – №3. - P.948 – 956.



7. Herring C. Magnetism, Vol.2B ed Rado G and Suhl H. – New York: Academic, 1966. – P. 1.
8. Фирсов О.Б. Резонансная перезарядка ионов при медленных столкновениях // ЖЭТФ. – 1951. – Т.21. – Вып.9. – С. 1001 - 1008.
9. Holstein T.// J. Phys. Chem. – 1952. – Vol.56. – P. 832.
10. Herring C. Critique of the Heitler-London Method of Calculating Spin Couplings at Large Distances // Rev. Mod. Phys. – 1962. – Vol. 34. – P. 631 - 645.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974. – 752 с.
12. Bardsley J.N., Holstein T., Junker B.R. and Sinha S. Calculation of ion-atom interactions relating to resonant charge-transfer collisions// Phys. Rev. A. – 1975. – Vol.11. – P. 1911 - 1920.
13. Чибисов М.И. О перезарядке атомов на многозарядных ионах // ЖЭТФ. – 1979. – Т.76. - Вып.6. – С. 1898 - 1906.
14. Brack M. and Bhaduri R.K. Semiclassical Physics. - Reading, MA: Addison Wesley, 1997. – 444 с.
15. Lazur V.Yu., Khoma M.V., Janev R.K. Asymptotic properties of the three-Coulomb-center problem  $eZ_1ZZ$  // Phys. Rev. A. – 2006. – Vol.73. – P. 032723.
16. Кереселидзе Т.М. Перезарядка молекулярного иона водорода  $H_2^+$  на ядрах // Сообщения АН СССР. – 1990. – Т.140. - С.53 - 56.
17. Д.А. Варшалович, А.М. Москалёв, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. – Ленинград: Наука, 1975. – 439 с.
18. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
19. Карбованец М.И., Лазур В.Ю., Чибисов М.И. Нерезонансный обмен двумя электронами // ЖЭТФ. – 1984. – Т.86. - Вып.1. – С. 84 - 93.
20. Чибисов М.И. Обменное взаимодействие атома с многозарядным ионом // ЖТФ. – 1981. – Т.51. – Вып.3. – С. 470 - 474.
21. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.–М.: Атомиздат, 1968.–364 с.
22. Пресняков Л.П., Шевелько В.П., Янев Р.К. Элементарные процессы с участием многозарядных ионов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 200 с.
23. Думан Е.Л., Тищенко Н.П., Шматов И.П. Вклад поступательного движения ядер в энергию обменного взаимодействия иона и атома // ДАН СССР. – 1989. – Т.305. – С. 1365 - 1368.
24. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Специальные функции. – М.: Наука, 1983. – 752 с.

## ON THE SEMICLASSICAL APPROACH IN THE THEORY OF THE HIGHLY CHARGED ION-DIATOMIC EXCHANGE INTERACTION

**O.M. Karbovanets**

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin str., 54

An analytic study is presented of asymptotic properties of the three-center quasi-molecular system  $A_2^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  consisting of a homonuclear diatomic molecule and a highly charged atomic ion. The potential of the one-electron exchange interaction of this system is calculated asymptotically correctly (for large distances  $R$  between interacting particles) in the framework of the non-perturbative semiclassical approach.