

УДК 539.186, 539.196

PACS 34.50.-s; 34.70.+e; 03.65.Ge; 03.65.Sq

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.42.85-94

Т.І. Велеган, М.М. Руснак, М.І. Карбованець

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

e-mail: m.karbovanets@gmail.com

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННИХ КОРЕЛЯЦІЙ НА ДИНАМІКУ ДВОЕЛЕКТРОННОЇ ПЕРЕЗАРЯДКИ ІОНІВ НА ПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛАХ

У рамках асимптотичної теорії одержано аналітичне представлення для матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії, що визначає процес постадійної двоелектронної перезарядки у повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами.

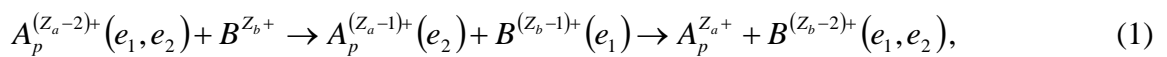
**Ключові слова:** полярні молекули, повільні зіткнення, постадійна двоелектронна обмінна взаємодія, асимптотична теорія.

### 1. Вступ

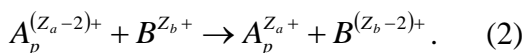
Непружні зіткнення багатоелектронних атомних та молекулярних частинок супроводжуються низкою процесів зміни їх зарядових та електронних станів. Найпростішими, добре вивченими прикладами є одноелектронні іон-атомні процеси (перезарядка та іонізація), в яких змінює свій стан лише один електрон, а решту можна вважати “замороженими”. Однак, при теплових енергіях зіткнення настільки ж, а часто і більш ймовірними, ніж одноелектронні, виявляються двоелектронні процеси, зокрема, двоелектронна перезарядка та перезарядка з одночасним збудженням чи іонізацією.

Дана робота присвячена розвиненню асимптотичної теорії атомних зіткнень для описання процесів двоелектронного обміну при повільних зіткненнях багатозарядних іонів з полярними молекулами, які становлять значний інтерес для астрофізики, фізики плазми та квантової хімії (див., напр., [1,2]).

Відомо [1,2], що процес двоелектронного захоплення при низькоенергетичних зіткненнях багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$  з полярною молекулою  $A_p^{(Z_a-2)+}$  може здійснюватися як у результаті двох послідовних незалежних одноелектронних переходів в одному акті зіткнення



так і шляхом одночасного переходу двох електронів від молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  до іона  $B^{Z_b+}$  в околі точки квазіперетину двоелектронних термів початкового  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$  та кінцевого  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  квазімолекулярних станів:



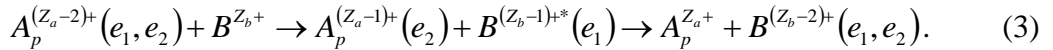
Тут  $Z_a$  і  $Z_b$  – ефективні заряди молекулярного залишку  $A_p^{Z_a+}$  та іона  $B^{Z_b+}$ .

У випадку реалізації двоелектронного обміну шляхом двох послідовних одноелектронних переходів (1) початковий та кінцевий квазімолекулярні стани зв'язані через дві проміжні одноелектронні сильно взаємодіючі конфігурації у двох областях сильного неадіабатичного зв'язку. Хоча цей механізм визначає перебіг двоелект-

ронних процесів у багатьох квазімолекулярних системах, з теоретичної точки зору він менш цікавий, ніж прямий двоелектронний обмін (2), оскільки динаміка послідовних одноелектронних переходів наразі вивчена достатньо повно. Матричні елементи одноелектронної обмінної взаємодії, що визначають реакцію (1), можна обчислити методом, розвиненим у роботах [3,4]. У той же час, одноступінчатий двоелектронний процес (2) має чисто кореляційний характер – одночасний перехід двох електронів у такому процесі здійснюється внаслідок корельованої двоелектронної обмінної взаємодії, теорію якої було побудовано в праці [5].

Якщо захоплення електрона в реакції (1) призводить до утворення збудженого стану іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ , то можуть відкриватися додаткові канали реакції двоелектронної перезарядки. Дійсно, електронний терм початкової конфігурації  $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ , взагалі кажучи, може перетинатися з термами збуджених станів квазімолекулярної системи  $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{(Z_b-1)+*}$ . Наявність таких квазіперетинів може призвести до того, що при зближенні молекули з багатозарядним

іоном раніше відбудеться захоплення одного електрона у збуджений стан іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ . Оскільки такий процес має, як правило, більший переріз, ніж пряме двоелектронне захоплення (2), то цей факт, здавалося б, закриває канал прямого двоелектронного обміну (2) тим сильніше, чим з більшою ймовірністю відбувається захоплення електрона у збуджений стан іона  $B^{(Z_b-1)+*}$ . Проте, така ситуація не завжди має місце. Наприклад, якщо дозволений дипольний перехід (або переходи вищої мультипольності)  $B^{(Z_b-1)+*} \rightarrow B^{(Z_b-1)+}$ , то в подальшому стають можливими двоелектронні процеси, у яких “активні” електрони, обмінюючись енергією, здійснюють наступні переходи: збуджений електрон  $e_1$  іона  $B^{(Z_b-1)+*}$  переходить в основний стан  $B^{(Z_b-1)+}$ , а інший електрон  $e_2$ , за рахунок міжелектронної взаємодії, захоплюється з основного стану молекулярного іона  $A^{(Z_a-1)+}$  на зовнішню орбіту частинки  $B^{(Z_b-2)+}$ . Вказану послідовність електронних переходів, що відбуваються впродовж одного акту зіткнення, можна подати у такому вигляді:



Така двоступінчата реакція включає одноелектронну обмінну взаємодію на першому етапі зіткнення і корельовану двоелектронну обмінну взаємодію – на другому.

У даній роботі методами асимптотичної теорії атомних зіткнень досліджено асимптотику двоелектронного обмінного матричного елемента, відповідального за корельовану двоелектронну обмінну взаємодію для постадійного обміну двома електронами (3).

Використовується атомна система одиниць ( $e^2 = \hbar = m_e = 1$ ).

## 2. Загальна структура обмінного матричного елемента

Дослідимо асимптотику двоелектронного обмінного матричного елемента  $H_{ab}$ , який визначає процес постадійного захоп-

лення двох електронів при повільних зіткненнях полярної молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$  з іоном  $B^{Z_b+}$  виду (3) (другий етап постадійної реакції (3)). Будемо вважати, що молекулярний  $A_p^{Z_a+}$  та іонний  $B^{Z_b+}$  кістяки містять замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення. Тоді задача зводиться до розгляду руху двох активних електронів у полі двох іонів: молекулярного –  $A_p^{Z_a+}$  і атомного –  $B^{Z_b+}$ . У рамках двоелектронного наближення електронний гамільтоніан квазімолекули запишемо у виді:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\Delta_{\vec{r}_i}}{2} + V_a(\vec{r}_{ia}) + V_b(\vec{r}_{ib}) \right) + r_{12}^{-1}, \quad (4)$$

де  $\vec{r}_{ia}$  ( $\vec{r}_{ib}$ ) – радіус-вектор  $i$ -го електрона відносно центра мас  $A_p^{Z_a+}$  ( $B_p^{Z_b+}$ ) ( $i = 1, 2$ );  $r_{12}$  – відстань між електронами. Потенціали  $V_a(\vec{r}_{ia})$  і  $V_b(\vec{r}_{ib})$  взаємодії  $i$ -го електрона відповідно з іонними залишками  $A_p^{Z_a+}$  і  $B_p^{Z_b+}$  мають наступні асимптотики:

$$V_{a,b}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -Z_{a,b} / r. \quad (5)$$

Матричний елемент двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  задається канонічним виразом (див., напр., [1,2,5]):

$$H_{ab} = \langle \Psi_b | \hat{H}_{el} | \Psi_a \rangle - \langle \Psi_b | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | \hat{H}_{el} | \Psi_a \rangle. \quad (6)$$

Для знаходження правильної асимптотики  $H_{ab}$  необхідно визначити збурені двоелектронні хвильові функції  $\Psi_a$  і  $\Psi_b$  квазімолекули  $(A_p B)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ , які при  $R \rightarrow \infty$  переходять у хвильові функції початкового  $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{(Z_b-1)+*}$  і кінцевого  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  станів роз'єднаних частинок. Зауважимо, що хвильова функція  $\Psi_b$  центрована на іоні  $B^{Z_b+}$ .

Запровадимо системи координат  $\{x, y, z\}$  та  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  із спільним центром  $O$  у центрі мас полярної молекули так, щоб вісь  $z$  була направлена уздовж вектора  $\vec{R}$ , а вісь  $\tilde{z}$  – уздовж напрямку дипольного моменту  $\vec{d}_1$  молекулярного залишку  $A_p^{(Z_a-1)+}$  (рис. 1; детальніше про вибір систем координат див. [5]).

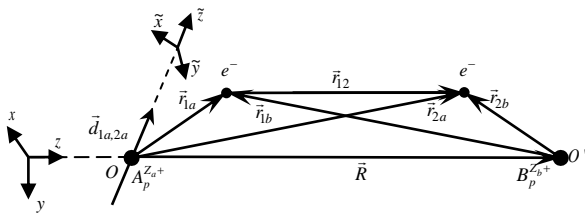


Рис.1. Геометрія квазімолекули

Знайдемо хвильову функцію  $\Psi_a$ , що описує електронну підсистему в початко-

вому стані квазімолекули  $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{(Z_b-1)+*}$ . Позначимо через  $S_a$  сумарний спіновий момент виділеної електронної пари,  $M_{S_a}$  – його проекцію на вісь  $O\tilde{z}$ , а  $m_{1a}$  та  $m_{2a}$  – проекції орбітальних моментів активних електронів на цю ж вісь. Симетризовану двоелектронну хвильову функцію  $\Psi_a$  запишемо у виді (у системі  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ):

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Phi_{1a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) + (-1)^{S_a} \Phi_{2a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) \right] \chi_{S_a M_{S_a}}, \quad (7)$$

де  $\chi_{S_a M_{S_a}}$  – спінова двоелектронна функція,  $\Phi_{1a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2)$  і  $\Phi_{2a}(\tilde{r}_1, \tilde{r}_2) \equiv \Phi_{1a}(\tilde{r}_1 \leftrightarrow \tilde{r}_2)$  – двоелектронні координатні хвильові функції.

Перейдемо до побудови електронної хвильової функції кінцевого стану  $\Psi_b$ . Позначимо через  $\ell_{1b} m_{1b}$ ,  $\ell_{2b} m_{2b}$  орбітальні моменти і їх проекції на міжцентрову вісь  $\vec{R}$  електронів, що беруть участь у перезарядці і центровані на іоні  $B^{Z_b+}$ . Нехай  $L_b$ ,  $S_b$  – їх повний орбітальний і спіновий моменти, а  $M_{L_b}$  і  $M_{S_b}$  – відповідні їм проекції на вісь  $\vec{R}$ . Тоді хвильова функція  $\Psi_b$  у схемі  $LS$  – зв'язку має вигляд (у системі координат  $\{x, y, z\}$ ):

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \times \left[ \Phi_{1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + (-1)^{S_b} \Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \chi_{S_b M_{S_b}}, \quad (8)$$

де  $C_{\dots}$  – коефіцієнти Клебша-Гордона.

Для встановлення правильної асимптотики матричного елемента  $H_{ab}$  необхідно знайти асимптотично точні (при  $R \rightarrow \infty$ ) зображення для двоелектронних квазімолекулярних хвильових функцій  $\Phi_{k\lambda}$ . Очевидно, що при великих  $R$  функції  $\Phi_{kb}$  і  $\Phi_{ka}$  слабо відрізняються від незбурених атомної  $\Phi_{kb}^{(0)}$  і молекулярної  $\Phi_{ka}^{(0)}$  хвильових функцій:  $\Phi_{k\lambda} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \Phi_{k\lambda}^{(0)}$ . Про-

те, ця незначна відмінність, яка викликана спотворенням електронної густини атома або молекули чужим збурюючим центром при  $R \gg 1$ , дуже істотна, оскільки саме вона визначає правильну асимптотику обмінної взаємодії.

Надалі обмежимося випадком, коли перший потенціал іонізації іона  $B^{(Z_b-2)+}$  менший, ніж другий потенціал іонізації молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-2)+}$ , тобто  $1/n_{2a} > 1/n_{1b}$ . У цьому випадку двоелектронний обмінний матричний елемент (6) визначається електронною конфігурацією, що відповідає рознесенню по різних центрах активним електронам, коли зовнішній (слабко зв'язаний) електрон заходить в область чужого атомного (молекулярного) залишку, а внутрішній (більш сильно зв'язаний) – залишається біля свого [5]. Це дозволяє записати двоелектронні координатні хвильові функції  $\Phi_{1a}$  і  $\Phi_{2b}$  у потрібних областях у вигляді простого добутку одноелектронних орбіталей

$$\begin{aligned}\Phi_{1a}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_1), \\ \Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)\varphi_{ba}(\vec{r}_2),\end{aligned}\quad (9)$$

де  $\varphi_{ba}(\vec{r}_2)$  є хвильовою функцією зовнішнього електрона атомної частинки  $B^{(Z_b-2)+}$  у околі молекулярного залишку  $A_p^{Z_a+}$  (другий індекс "a" функції  $\varphi_{ba}$  означає, що розглядається її значення поблизу центру  $A_p^{Z_a+}$ ),  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)$  – хвильова функція основного електронного стану молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$ ,  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)$  і  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_1)$  – хвильові функції основного та збудженого станів іона  $B^{(Z_b-1)+}$ .

Важливою властивістю функцій  $\Phi_{1a}$  і  $\Phi_{2b}$  є їх наближена ортогональність [1,2,5]. Тому в матричному елементі  $H_{ab}$  (6) ненульовий внесок робить лише міжелектронна взаємодія, а для шуканої асимптотики обмінної взаємодії  $H_{ab}$  можна одержати наступне зображення через одноелектронні орбіталі:

$$\begin{aligned}H_{ab} \underset{R \rightarrow \infty}{\cong} & (-1)^{S_b} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \times \\ & \times \langle \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b})\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \rangle.\end{aligned}\quad (10)$$

Значимо, що матричний елемент (10) спадає при  $R \rightarrow \infty$  пропорційно експоненті  $\exp(-R/n_{1b})$ , що не містить потенціал іонізації  $1/2n_{2a}^2$  молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  (або другий потенціал іонізації молекули  $A_p^{(Z_a-2)+}$ ). Добуток функцій  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b})$  під інтегралом в (10) зосереджений в околі центра "b", а добуток іншої пари функцій  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a})$  – у околі центра "a". Тому основний внесок у обмінну взаємодію (10) робить конфігурація, коли електрони локалізовані далеко один від одного – біля різних центрів. Ця обставина спрощує обчислення обмінного матричного елемента (10), оскільки дозволяє використовувати хвильові функції нульового наближення, які не враховують кореляційну взаємодію електронів.

Для обчислення двоелектронного обмінного матричного елемента  $H_{ab}$  (10) необхідно конкретизувати одноелектронну хвильову функцію  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  квазімолекулярної системи  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  у області конфігураційного простору двоелектронних координат, що робить основний внесок у асимптотику  $H_{ab}$  – в околі іона полярної молекули  $A_p^{Z_a+}$ . Що ж стосується хвильових функцій  $\varphi_a^{(0)}(\vec{r})$ ,  $\varphi_b^{(0)}(\vec{r})$  та  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r})$ , то вони вважаються відомими, як незбурені хвильові функції відповідно основного електронного стану молекулярного іона  $A^{(Z_a-1)+}$  та основного і збудженого станів іона  $B^{(Z_b-1)+}$ . Їх явний вид залежить від обраної моделі іонів  $A_p^{Z_a+}$ ,  $B^{Z_b+}$  і буде конкретизовано нижче.

Оскільки найбільш ймовірними електронними переходами на іоні  $B^{(Z_b-1)+}$  є диполь-дипольні переходи, представимо потенціал міжелектронної взаємодії в дипольному наближенні:

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} r_{2a} Y_1^j(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\varphi}_{2a}) D_{qj}^{1*}(0, \beta, 0) r_{1b} Y_1^{-q}(\theta_{1b}, \varphi_{1b}), \quad (11)$$

$D_{km}^\ell(\alpha, \beta, \gamma)$  – функції Вігнера.

Підставивши тепер (11) у (10), одержимо наступний вираз для  $H_{ab}$ :

$$H_{ab}^{dd} = \frac{(-1)^{S+1} 8\pi}{3R^3} \times \sum_{m_{1b}, m_{2b}} C_{\ell_{1b} m_{1b}, \ell_{2b} m_{2b}}^{L_b M_{L_b}} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{D_{qj}^{1*}(0, \beta, 0)}{(1+q)!(1-q)!} H_{1b}^d H_{2a}^d, \quad (12)$$

де

$$H_{1b}^d = \int \varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b}) r_{1b} Y_1^{-q}(\theta_{1b}, \varphi_{1b}) d\vec{r}_{1b}, \quad (13)$$

$$H_{2a} = \int \varphi_{ba}^*(\vec{r}_{2a}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) r_{2a} Y_1^j(\tilde{\theta}_{2a}, \tilde{\varphi}_{2a}) D_{qj}^{1*} d\vec{r}_{2a}. \quad (14)$$

Із (12)-(14) випливає, що хвильові функції  $\varphi_a^{(0)}$ ,  $\varphi_b^{(0)}$  та  $\varphi_b^{(i)}$  необхідно знати в областях, де вони максимальні. Їх можна вважати відомими, як незбурені одноелектронні хвильові функції відповідно молекулярного іона  $A_p^{(Z_a-1)+}$  та атомного іона  $B^{(Z_b-1)+}$ . Явний вигляд функцій  $\varphi_a^{(0)}$ ,  $\varphi_b^{(0)}$  та  $\varphi_b^{(i)}$  для модельного потенціалу приведені у наступному розділі.

Як зазначалося у вступі, в роботі [5] в рамках моделі кулоно-дипольного потенціалу були одержані асимптотика одноелектронної хвильової функції  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  квазімолекулярної системи  $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$  у області конфігураційного простору задачі, що робить основний внесок у асимптотику обмінного матричного елемента (10) – в околі іона полярної молекули  $A^{Z_a+}$ . У наступному розділі результати праці [5] використовуються для обчислення головного члена розкладу матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії  $H_{ab}$  за степенями  $R^{-1} \ll 1$ .

### 3. Асимптотика двоелектронної обмінної взаємодії

Для обчислення обмінної взаємодії  $H_{ab}$  конкретизуємо вид хвильових функцій, що входять у (13) і (14).

Хвильова функція  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  є розв'язком рівняння Шредінгера (у системі координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ ):

$$\left( -\frac{\Delta}{2} + V_a(r_{2a}) + U_b(\left| \vec{R} - \vec{r}_{2a} \right|) - E_{1b} \right) \varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) = 0, \quad (15)$$

де  $V_a(r_a)$  – потенціал взаємодії електрона з молекулярним залишком  $A_p^{Z_a+}$ , а  $U_b(r_b)$  – потенціал взаємодії електрона зі сферично симетричним полем багатозарядного іона  $B^{(Z_b-1)+}$ . У рамках моделі кулоно-дипольного потенціалу вважаємо, що “зовнішній” електрон іона  $B^{(Z_b-2)+}$  рухається у ефективному аксіально-симетричному потенціалі  $V_a(r_a)$ , що включає взаємодію з кулонівським полем молекулярного залишку із зарядом  $Z_a$  та дипольним моментом  $\vec{d}_2$  молекулярного іона  $A_p^{Z_a+}$ :

$$V_a(r_{2a}) = -\frac{Z_a}{r_{2a}} - \frac{\vec{d}_2 \cdot \vec{r}_{2a}}{r_{2a}^3}. \quad (16)$$

Потенціал  $U_b(r_{2b})$  має наступну асимптотику:  $U_b(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -(Z_b - 1)/r$ . При  $1 < r_{2b} \ll R$  функція  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2b})$  збігається з незбуреною хвильовою функцією  $\varphi_b(\vec{r}_{2b})$  ізольованого іона  $B^{(Z_b-2)+}$ . Як показано в [5], асимптотику хвильової функції  $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$  іона  $B^{(Z_b-2)+}$  у околі молекулярного іона  $A_p^{Z_a+}$  можна представити у виді:

$$\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \approx D_b(R) \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} (-1)^{\lambda+|\tilde{m}|} a_{\lambda}^{\tilde{m}} a_{\mu}^{\tilde{m}} \left[ \frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} \left[ \frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu*}(0; \beta; 0) \frac{\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{2a})}{r_{2a}} P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}(\tilde{\theta}_{2a}) e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}. \quad (17)$$

Функції  $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{1b})$  є регулярними в нулі розв'язками рівняння

$$\frac{d^2 \tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}}{dr^2} + 2 \left( E_{1b} + \frac{Z_a}{r} - \frac{s_{\tilde{\ell}}(s_{\tilde{\ell}}+1)}{2r^2} \right) \tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)} = 0. \quad (18)$$

Величина  $D_b(R)$  дається виразом:

$$D_b(R) = \frac{(-1)^{\ell_{1b}+1} B_1 \left( \frac{n_{1b}}{2} \right)^{|m_{1b}|+1} \left( \frac{n_{1b}}{2e} \right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)} Z_a^{n_{1b}Z_a} (Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)} \times$$

$$\times \left[ \frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{2(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!} \right]^{1/2} R^{-|m_{1b}|-1} \exp(-I_b(R)). \quad (19)$$

Тут  $I_b(R)$  – бар'єрний інтеграл:

$$I_b(R) = \int_{z_{1b}}^{z_{2b}} |p_b(z)| dz, \quad (20)$$

квазіімпульс  $p_b(z)$  в (20) має вид:

$$p_b^2(z_b) = 2 \left( |E_{1b}| - \frac{Z_a}{R-z_b} - \frac{Z_b-1}{z_b} \right),$$

де  $z_b$  – компонента вектора  $\vec{r}_b$  уздовж  $\vec{R}$ , а  $z_{1b}, z_{2b}$  – точки повороту на між'ядерній осі:

$$p_b(z_{1b}) = p_b(z_{2b}) = 0.$$

Обчисливши бар'єрний інтеграл  $I_b(R)$  (20), одержимо:

$$I_b(R) = \frac{1}{n_{1b} \sqrt{(R-z_{1b})z_{2b}}} \left\{ \left[ -R^2 + (z_{1b} + z_{2b})R - z_{1b}z_{2b} \right] K(k_b) + (R-z_{1b})z_{2b} E(k_b) + \right.$$

$$\left. + \left[ R^2 - (z_{1b} - 2z_{2b})R + z_{1b}z_{2b} + z_{2b}^2 \right] \Pi(\nu_b, k_b) \right\}, \quad (21)$$

де  $K(k)$ ,  $E(k)$  і  $\Pi(\nu, k)$  - повні еліптичні інтеграли відповідно першого, другого та третього роду [5], а величини  $\nu_b$ ,  $k_b$  задаються такими співвідношеннями:

$$\nu_b = \frac{z_{2b} - z_{1b}}{R - z_{1b}}, \quad k_b = \left( \frac{\nu_b R}{z_{2b}} \right)^{1/2}. \quad (22)$$

Для обчислення двоелектронного матричного елемента  $H_{ab}^{dd}$  (12) необхідно ви-

значити функції  $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{2a})$ , що є розв'язками рівняння (18).

Запишемо розв'язок рівняння (18):

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{2a}) = \left( \frac{2}{n_{1b}} \right)^{n_{1b}Z_a} \frac{\Gamma(1+s_{\tilde{\ell}}-n_{1b}Z_a)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}}+2)} \times$$

$$\times M_{n_{1b}Z_a; s_{\tilde{\ell}}+1/2}(2r_{2a}/n_{1b}), \quad (23)$$

$M_{\mu; \nu}(x)$  – функції Уіттекера.

У якості потенціалу  $V_b(r_b)$  візьмемо модельний потенціал виду:

$$V_b(r_b) = -\frac{Z_b}{r_b} + \frac{C}{r_b^2} \quad (24)$$

(процедура обчислення параметру  $C$  в (24) приведена в праці [5]).

Нормована хвильова функція електрона “1” у основному стані іона  $B^{(Z_b-1)+}$  для модельного потенціалу (24) має вид:

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b}) = B_2 r_{1b}^{n_{2b} Z_b - 1} e^{-r_{1b}/n_{2b}} Y_{\ell_{2b}}^{m_{2b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (25)$$

$$B_2 = \left(\frac{2}{n_{2b}}\right)^{n_{2b} Z_b + 1} \frac{1}{2Z_B^{1/2} \Gamma^{1/2}(2n_{2b} Z_b)}.$$

Нормована хвильова функція  $\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b})$  збудженого стану іона  $B^{(Z_b-1)+}$  для модельного потенціалу (24) має вид:

$$\varphi_b^{(i)}(\vec{r}_{1b}) = B_1 r_{1b}^{s_{\ell_{1b}}} e^{-r_{1b}/n_{1b}} \times {}_1F_1\left(-p, 2s_{\ell_{1b}} + 2; \frac{2r_{1b}}{n_{1b}}\right) Y_{\ell_{1b} m_{1b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (26)$$

$$B_1 = \left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{s_{\ell_{1b}} + 2} \frac{1}{2Z_b^{1/2} \Gamma(2s_{\ell_{1b}} + 2)} \times$$

$$H_{1b}^d = B_1 B_2 \left[ \frac{3}{4\pi} (2\ell_{1b} + 1)(2\ell_{2b} + 1) \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell_{1b} & \ell_{2b} & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_{1b} & \ell_{2b} & 1 \\ m_{1b} & m_{2b} & -q \end{pmatrix} J_b(n_{1b}, n_{2b}), \quad (28)$$

де

$$J_b(n_{2b}, s_{\ell'}) = \left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a} Z_b + s_{\ell'} + 1} \frac{\Gamma(1 + s_{\ell'} - n_{1a} Z_b) \Gamma(s_{\ell_{2b}} + s_{\ell'} + 4)}{\Gamma(2s_{\ell'} + 2)} \left(\frac{n_{1a} n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right)^{s_{\ell_{2b}} + s_{\ell'} + 4} \times {}_2F_1\left(-n_{1a} Z_b + s_{\ell'} + 1, s_{\ell_{2b}} + s_{\ell'} + 4; 2s_{\ell'} + 2; \frac{2n_{2b}}{n_{1a} + n_{2b}}\right), \quad (29)$$

${}_2F_1(\dots)$  – гіпергеометрична функція, а  $(:::)$  –  $3j$  – символи Вігнера. Аналогічно обчис-

люється інтеграл (14) з хвильовими функціями (17), (24) та (27). Результат має вид:

$$H_{2a} = D_b(R) A_2 \sqrt{3} D_{qj}^{1*}(0, \beta, 0) \sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty} \sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}} \sum_{\lambda \geq |\tilde{m}|} \sum_{\mu \geq |\tilde{m}|} a_{\lambda}^{\tilde{m}} a_{\mu}^{\tilde{m}} D_{m_{1b} \tilde{m}}^{\mu*}(0, \beta, 0) \sqrt{\frac{(2\mu + 1)(\mu + |m_{1b}|)!}{(\mu - |m_{1b}|)!}} \sqrt{2\lambda + 1} \times \sum_{n \geq |m_{2a}|} b_n^{m_{2a}} \sqrt{2n + 1} \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & n & 1 \\ \tilde{m} & m_{2a} & j \end{pmatrix} J_a(n_{2a}, s_{\tilde{\ell}}). \quad (30)$$

Тут

$$J_a(n_{2a}, s_{\tilde{\ell}}) = \left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b} Z_a + s_{\tilde{\ell}} + 1} \frac{\Gamma(1 + s_{\tilde{\ell}} - n_{1b} Z_a) \Gamma(n_{2a} Z_a + s_{\tilde{\ell}} + 3)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}} + 2)} \left(\frac{n_{2a} n_{1b}}{n_{2a} + n_{1b}}\right)^{n_{2a} Z_a + s_{\tilde{\ell}} + 3} \times$$

$$\times {}_2F_1\left(-n_{1b}Z_a + s_\zeta + 1, n_{2a}Z_a + s_\zeta + 3; 2s_\zeta + 2; \frac{2n_{2a}}{n_{2a} + n_{1b}}\right). \quad (31)$$

Квазікласичний вираз для двоелектронної обмінної взаємодії (12), (28)-(31) справедливий для міжцентрових відстаней  $R \gg R_0$ , де  $R_0$  – відстань між молекулою та іоном, при якій зникає потенціальний бар'єр при тунелюванні електрона з енергією  $E_{1b}$ :

$$R_0 = \left(2\sqrt{Z_a(Z_b - 1)} + Z_a + (Z_b - 1)\right) / |E_{1b}|. \quad (32)$$

Умову застосовності (32) розробленого методу можна інтерпретувати як вимогу, що для асимптотично великих  $R$  області класично дозволеного електронного руху навколо кожного із іонів відокремлені широким потенціальним бар'єром, а електронний перехід здійснюється між центрами  $A_p^{Z_a+}$  і  $B^{(Z_b-1)+}$  в класично забороненій області.

#### 4. Висновки

У роботі одержано аналітичне зображення у термінах повних еліптичних інтегралів для головного члена розкладу експоненціально малої двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з атомним іоном для поетапних електронних переходів у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії. Отриманий результат (12), (28)-(31) є достатньо загальним, що містить різноманітні граничні випадки. Так, якщо замість точного обчислення бар'єрного інтегралу  $I_b(R)$  використати його асимптотичний розклад [2], то одержане при цьому представлення для  $H_{ab}$  у границі об'єднаних атомів полярної молекули переходить у відповідний результат, який можна одержати методом Ландау-Херрінга.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лендшел В.И. Введение в теорию атомных столкновений / В.И. Лендшел, В.Ю. Лазур, М.И. Карбованец, Р.К. Янев. – Львов: Выща школа, 1989. – 192 с.
2. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems // Physics Reports. – 1988. – Vol.166. – №1. – P. 1-87.
3. Khoma M.V. A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets / M.V. Khoma, M. Imai, O.M. Karbovanets, Y. Kikuchi, M. Saito, Y. Haruyama, M.I. Karbovanets, I.Yu. Kretinin, A. Itoh, R.J. Buenker // Chemical Physics – 2008. – Vol.352. – P. 142-146.
4. Khoma M.V. On the semiclassical approach in the theory of ion-diatom exchange interaction: its application to charge exchange reactions / M.V. Khoma, O.M. Karbovanets, M.I. Karbovanets, R.J. Buenker // Physica Scripta. – 2008. – Vol.78. – P. 065201 (10 pp).
5. Karbovanets O. M. Two-electron exchange interaction between polar molecules and atomic ions – Asymptotic approach / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, M. V. Khoma, V. Yu. Lazur // European Physical Journal D. – 2015. – Vol. 69. – P. 94 (10 pp).

Стаття надійшла до редакції 20.12.2017



Т.И. Велеган, М.М. Руснак, М.И. Карбованец

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина

e-mail: m.karbovanets@gmail.com

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ НА ДИНАМИКУ ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ НА ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛАХ

В рамках асимптотической теории получено аналитическое представление для матричного элемента двухэлектронного обменного взаимодействия, определяющего процесс постадийной двухэлектронной перезарядки при медленных столкновениях ионов с полярными молекулами.

**Ключевые слова:** полярные молекулы, медленные столкновения, постадийное двухэлектронное обменное взаимодействие, асимптотическая теория.

PACS 34.50.-s; 34.70.+e; 03.65.Ge; 03.65.Sq

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.42.85-94

T.I. Velehan, M.M. Rusnak, M.I. Karbovanets

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54, Ukraine

e-mail: m.karbovanets@gmail.com

## THE INFLUENCE OF THE ELECTRON CORRELATIONS ON DYNAMIC OF TWO-ELECTRON CHARGE EXCHANGE BETWEEN IONS AND POLAR MOLECULES

**Introduction.** In the theory of electron capture the exchange interactions at large internuclear distances  $R$  between projectile and target particles are the most important ones, since they are associated with the largest cross sections. However, their accurate calculation in the asymptotic region of large  $R$  by standard *ab initio* techniques still requires significant computational effort. In the case of two-electron exchange interaction the situation is much complicated due to necessity of the usage of analytic approximation for the two-electron wave function which must have correct asymptotic (at large  $R$ ) behavior in whole configuration space of the electronic coordinates. This requirements can be satisfied by using the method of surface integrals and the Green's function formalism. The present studies devoted to construction of asymptotically correct two-electronic wave function and two-electronic exchange interaction of the system which consist of the atomic ion and polar molecule.

**Purpose.** To construct a closed analytical expression for two-electron exchange interaction potential, which defines the charge-exchange processes between the polar molecule and multicharged ion.

**Results.** Within the framework of a semiclassical approach and approximation of a coulomb-dipole potential the closed analytical expression of the two-electron exchange interaction responsible for two-step mechanism of charge-exchange between the polar molecule and multicharged ion has been obtained.

**Conclusion.** We have constructed the semiclassical representation for two-electron wave function of the quasimolecular system which consist of polar molecule and atomic ion for large separation  $R$  between heavy particles. Using obtained results a closed analytical form (in terms of full elliptic integrals) of the

leading asymptotic term of exponentially small two-electron exchange interaction between the polar molecule and atomic ion has been obtained. The derived expression for exchange interaction can be used for study of the two-electron transfer processes in collision of polar molecules with atomic ions.

**Keywords:** polar molecules, slow ion-molecular collisions, two-electron exchange interaction, asymptotic theory.

PACS NUMBER: 34.50.-s; 34.70.+e; 03.65.Ge; 03.65.Sq.

## REFERENCES

1. Lengyel V.I., Lazur V.Yu., Karbovanets M.I., Yanev R.K. (1989) Introduction to the Theory of Atomic Collisions [Vvedeniye v teoriyu atomnykh stolknovenii], Vyshcha Shkola, L'vov, 192 p.
2. Chibisov M.I., Janev R.K. (1988) "Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems", Physics Reports, V. 166, Iss. 1, pp. 1-87.
3. Khoma M.V., Imai M., Karbovanets O.M., Kikuchi Y., Saito M., Haruyama Y., Karbovanets M.I., Kretinin I.Yu., Itoh A., Buenker R.J. (2008) "A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets", Chemical Physics, V. 352, pp. 142-146.
4. Khoma M.V., Karbovanets O.M., Karbovanets M.I., Buenker R.J. (2008) "On the semiclassical approach in the theory of ion-diatomic exchange interaction: its application to charge exchange reactions", Physica Scripta, V. 78, pp. 065201 (10 pp).
5. Karbovanets O.M., Karbovanets M.I., Khoma M.V., Lazur V.Yu. (2015) "Two-electron exchange interaction between polar molecules and atomic ions – Asymptotic approach", European Physical Journal D, V. 69, pp. 94 (10 pp).

© Ужгородський національний університет