

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Строение атома и процесс резонансной перезарядки

Б.М. Смирнов

Проанализированы погрешности оболочечной модели атома, связанные с учетом корреляций между электронами и пренебрежением рядом релятивистских взаимодействий. Рассмотрены асимптотическое поведение валентного электрона в атоме и точность определения асимптотического коэффициента для волновой функции электрона в атоме, в том числе связанная с погрешностями оболочечной модели атома. Исследуется характер сложения орбитальных моментов и спинов электронов в атомных частицах, молекулах и сталкивающихся частицах. Процесс резонансной перезарядки представлен в рамках асимптотической теории, где сечение этого процесса разлагается по малому параметру — величине, обратной характерному расстоянию между ионом и атомом в этом процессе. Выясняется влияние погрешностей оболочечной модели атома и иона на точность сечения резонансной перезарядки, что связано с точностью асимптотического коэффициента валентного электрона в атоме, а также связь сечения резонансной перезарядки с характером сложения моментов при соударении иона с атомом. Приводятся сечения резонансной перезарядки при медленных столкновениях для большинства элементов периодической системы с оценкой их точности.

PACS numbers: 31.10. + z, 31.25. – v, 34.20.Cf, 34.70. + e

Содержание

1. Введение (233).
2. Оболочечная модель атома (234).
 - 2.1. Схемы сложения электронных моментов в атомах.
 - 2.2. Нижние возбужденные состояния атомов инертного газа.
 - 2.3. Излучение первых возбужденных состояний атомов инертных газов.
 - 2.4. Корреляции атомных электронов.
3. Волновая функция валентных электронов (241).
 - 3.1. Генеалогическая схема атома.
 - 3.2. Асимптотическое поведение атомной волновой функции.
 - 3.3. Определение асимптотического коэффициента.
 - 3.4. Асимптотическая волновая функция электронов в отрицательном ионе.
4. Обменное взаимодействие иона с атомом (248).
 - 4.1. Обменное взаимодействие иона с одноэлектронным атомом на далеких расстояниях.
 - 4.2. Ион-атомное обменное взаимодействие для легких атомов.
 - 4.3. Ион-атомное обменное взаимодействие для легких атомов с валентными р-электронами.
 - 4.4. Обменное взаимодействие иона с атомом в случае "с" сложения моментов по Хунду.
5. Резонансная перезарядка иона на собственном атоме при медленных столкновениях (255).
 - 5.1. Особенности процесса резонансной перезарядки.
 - 5.2. Сечение резонансной перезарядки с переходом s-электрона.
 - 5.3. Сечение резонансной перезарядки с переходом р-электрона.

5.4. Резонансная перезарядка в случае "с" сложения моментов по Хунду. 5.5. Экспериментальные аспекты процесса резонансной перезарядки.

6. Заключение (264).

Список литературы (265).

1. Введение

Оболочечная модель атома [1–5] является удобной моделью, которая отражает характер взаимодействия в атоме. Она основана на одноэлектронном приближении с учетом обменного взаимодействия между электронами в силу принципа Паули [6], а также спин-орбитального взаимодействия для каждого электрона. Погрешности этой модели обусловлены пренебрежением корреляциями между электронами, а также некоторыми другими релятивистскими взаимодействиями. Потенциал взаимодействия атомных частиц и сечения столкновительных процессов атомных частиц, рассматриваемых в рамках оболочечной модели, включают в себя ошибки оболочечной модели. Далее мы проанализируем эту проблему для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом на больших расстояниях и для резонансной перезарядки при медленном соударении иона с собственным атомом.

Характер сложения моментов играет принципиальную роль как в атомах и молекулах, так и при столкновении атомных частиц. В рамках оболочечной модели атома имеются две схемы (LS - и jj -схемы) суммирования орбитальных моментов электронов и спинов в полный момент в зависимости от соотношения между обменным взаимодействием электронов и спин-орбитальным взаимодействием, которые учитываются в

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур РАН,
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел./Факс (095) 190-42-44
E-mail: smirnov@oivtran.iitp.ru

Статья поступила 11 августа 2000 г.

рамках стандартного рассмотрения. Опыт изучения атомов показывает, что для легких атомов LS -схема сложения моментов обеспечивает высокую точность для относительного расположения уровней энергий состояний атомов, отвечающих данной электронной оболочке. Для тяжелых атомов, когда справедлива jj -схема сложения моментов, точность определения положения уровней энергии значительно хуже и падает по мере роста заряда ядра. Это связано с дополнительными по отношению к спин-орбитальному релятивистскими взаимодействиями, роль которых возрастает с увеличением заряда ядра. Далее это будет показано на простых примерах.

В молекуле к двум указанным взаимодействиям добавляется вращательная энергия, что ведет уже к шести предельным случаям сложения моментов в молекуле, которые известны как случаи сложения моментов по Хунду [7, 8]. При столкновениях атомных частиц характер сложения моментов становится еще более сложным, поскольку некоторые из рассматриваемых потенциалов взаимодействия зависят от времени. Предметом данной статьи являются медленные столкновения, когда скорость движения ядер мала по сравнению с характерными атомными скоростями, так что электроны успевают перераспределиться в действующем на них поле. Тогда эволюцию сталкивающихся частиц можно связать с параметрами квазимолекулы, т.е. системы сталкивающихся атомных частиц с неподвижными ядрами, причем расстояние между ядрами сталкивающихся частиц является параметром волновой функции квазимолекулы. При этом число предельных случаев сложения моментов остается тем же, что и в молекулах (т.е. они относятся к разным случаям сложения моментов по Хунду), однако разные предельные случаи отвечают разным участкам траектории [9–11].

Хотя универсальный способ сложения моментов для сталкивающихся частиц достаточно громоздок, схема сложения моментов упрощается для конкретных процессов столкновения медленных атомных частиц. Это имеет место для квазирезонансных процессов, которые характеризуются большими сечениями по сравнению с атомным поперечником и, следовательно, переход происходит при больших расстояниях между атомными частицами, что позволяет связать электронные термы квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц, и сечение процесса с параметрами самих частиц. Это упрощает и характер сложения моментов для системы сталкивающихся частиц.

Ниже мы последовательно рассмотрим данную проблему для процесса резонансной перезарядки иона на собственном атоме при медленных столкновениях, происходящего в результате перехода валентного электрона из поля одного атомного остатка в поле другого. Сам переход осуществляется при больших расстояниях между сталкивающимися ионом и атомом, что позволяет построить асимптотическую теорию процесса [12–14]. В ней сечение процесса представляется в виде разложения по малому параметру, который является обратной величиной по отношению к ответственному за переход характерному расстоянию между ионом и атомом. Простой характер перехода электрона в этом процессе упрощает анализ схем сложения моментов при построении теории резонансной перезарядки при медленных столкновениях. Продемонстрировать это является одной из целей данного обзора. Кроме того, наша

задача заключается в определении погрешностей, которые вносят стандартные модели атомов, а также в оценке точности самой асимптотической теории. Последующий анализ показывает, что точность рассчитываемых сечений резонансной перезарядки связана с погрешностями методов расчета волновых функций валентных электронов в атоме.

2. Оболочечная модель атома

2.1. Схемы сложения электронных моментов в атомах
Оболочечная модель рассматривает атом состоящим из тяжелого кулоновского центра и связанных электронов, причем действие кулоновского центра и других электронов на пробный электрон заменяется действием самосогласованного поля, которое не зависит от координат других электронов, но включает в себя также обменное взаимодействие между электронами. Соответственно поведение электронов описывается уравнениями Хартри–Фока [2, 4, 5, 15–17]. Согласно оболочечной модели атома электроны распределены по электронным оболочкам, и в силу сферически симметричной формы самосогласованного поля каждая оболочка характеризуется главным квантовым числом и моментом электрона. При этом согласно принципу Паули только один электрон может находиться в одном состоянии данной электронной оболочки, и это состояние описывается также проекцией орбитального момента электрона и его спина на выделенное направление.

Ниже мы используем две схемы суммирования электронных моментов в атоме. В первом случае, в рамках LS -схемы сложения моментов, каждый электрон характеризуется орбитальным моментом и спином, причем спин-орбитальным взаимодействием пренебрегается при построении электронной оболочки атома. Пока мы пренебрегаем релятивистскими взаимодействиями, электронные термы атома описываются квантовыми числами L — полным орбитальным моментом атома и S — полным спином атома. Эти моменты суммируются в полный момент атома J , так что состояние атома описывается квантовыми числами L, S, J, M_J , где M_J — проекция полного момента атома J на направление квантования.

Во втором случае сложения моментов, когда релятивистские взаимодействия становятся определяющими, состояние отдельного электрона характеризуется его полным моментом j , который является суммой орбитального момента этого электрона и его спина. Электронные моменты отдельных электронов суммируются в полный момент атома J , и состояние атома характеризуется квантовыми числами J, M_J , а также полными моментами отдельных электронов для данной электронной оболочки. Этот случай отвечает jj -схеме сложения моментов отдельных электронов в полный момент атома J .

Рассмотрим характер заполнения валентной электронной оболочки атома в случае валентных p -электронов, что представляет интерес по двум причинам. Во-первых, атомы с валентными p -электронами составляют заметную часть периодической системы элементов. Во-вторых, характер сложения орбитального и спинового моментов в этих случаях существен. Начнем с LS -схемы сложения моментов и в рамках этой схемы построим

	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$
$\sigma = -1/2$			○
$\sigma = 1/2$		×	⊗

Рис. 1. Распределения р-электронов в электронной оболочке атомов V группы периодической системы элементов для состояний с максимальным спином (светлые кружки) и максимальным орбитальным моментом атома (кресты) [18].

рⁿ-электронную оболочку, которая включает в себя n одинаковых электронов, имеющих единичный орбитальный момент и находящихся в самосогласованном поле кулоновского центра и других электронов. Продемонстрируем это на примере атома с валентной электронной оболочкой р². На рисунке 1 показан способ распределения двух электронов по шести возможным состояниям, которые различаются проекцией орбитального момента электрона и проекцией его спина. Согласно принципу Паули только один электрон может быть помещен в одну ячейку. Полное число возможных состояний в данном случае равно $C_6^2 = 15$. Распределим электроны по состояниям. Сначала выделим состояние с максимальным орбитальным моментом атома (оно отмечено светлыми кружками на рис. 1 [18]). Выберем направление оси квантования так, чтобы проекция орбитального момента каждого электрона на эту ось была равна единице. Тогда проекция орбитального момента атома на эту ось равна двум, а проекция спина — нулю. Электронный терм этого состояния ¹D, и статистический вес этого состояния (число проекций орбитального момента атома) равен пяти. Теперь построим состояние атома с максимальной проекцией спина. Мы получим единичную проекцию спина атома и также единичную проекцию его орбитального момента. Это состояние относится к электронному терму ³P, который включает в себя девять состояний с разными проекциями на ось квантования полного орбитального момента атома и его спина. Выделенные электронные термы ¹D и ³P включают 14 (5 + 9) состояний из полного их числа 15. Очевидно, остающееся состояние отвечает электронному терму ¹S. Следовательно, атомы четвертой группы периодической системы элементов имеют валентную электронную оболочку р² и характеризуются электронными термами ³P, ¹D, ¹S. Такие же электронные термы относятся и к атомам VI группы периодической системы элементов с валентной электронной оболочкой р⁴ (две р-дырки).

Электронная оболочка в случае *jj*-схемы сложения моментов имеет более низкую симметрию по сравнению с *LS*-схемой сложения моментов. В этом случае каждый электрон может иметь момент 1/2 или 3/2. Полное число состояний для электронной оболочки с заданным числом валентных электронов одинаково для обеих схем сложения моментов, так же как и полный момент электронов. Таблица 1 содержит электронные термы атома при заполнении электронных оболочек с р-электронами в рамках *LS*- и *jj*-схем сложения моментов. Отметим, что принцип Паули, который требует определенную симметрию полной волновой функции

Таблица 1. Электронные оболочки атомов с валентными р-электронами

<i>LS</i> -оболочка	<i>LS</i> -терм	<i>J</i>	<i>jj</i> -оболочка	<i>J</i>
р	² P	1/2	[1/2] ¹	1/2
	² P	3/2	[3/2] ¹	3/2
р ²	³ P	0	[1/2] ²	0
	³ P	1	[1/2] ¹ [3/2] ¹	1
	³ P	2	[1/2] ¹ [3/2] ¹	2
	¹ D	2	[3/2] ²	2
	¹ S	0	[3/2] ²	0
	⁴ S	3/2	[1/2] ² [3/2] ¹	3/2
р ³	² D	3/2	[1/2] ¹ [3/2] ²	3/2
	² D	5/2	[1/2] ¹ [3/2] ²	5/2
	² P	1/2	[1/2] ¹ [3/2] ²	1/2
	² P	3/2	[3/2] ³	3/2
	³ P	2	[1/2] ¹ [3/2] ³	2
	³ P	0	[1/2] ² [3/2] ²	0
р ⁴	³ P	1	[1/2] ¹ [3/2] ³	1
	¹ D	2	[1/2] ² [3/2] ²	2
	¹ S	0	[3/2] ⁴	0
	² P	3/2	[1/2] ² [3/2] ³	3/2
	² P	1/2	[1/2] ¹ [3/2] ⁴	1/2
	¹ S	0	[1/2] ² [3/2] ⁴	0

электронов, ограничивает полное число возможных электронных термов валентной электронной оболочки.

В силу высокой точности спектроскопических измерений удобно сравнивать энергии уровней, рассчитанные в рамках рассматриваемых моделей, со спектроскопическими данными для этих уровней [19–21]; такое сравнение позволяет проанализировать реальность этих моделей. В частности, сравним положения нижних уровней для атомов с валентной р²-электронной оболочкой. В этом случае *LS*- и *jj*-схемы сложения электронных моментов ведут к одинаковой последовательности полных моментов атома, которые равны $J = 0, 1, 2, 2, 0$. Самый легкий атом с такой электронной оболочкой — атом углерода C(2р²), и его уровни энергии составляют 0; 0,002; 0,005; 1,264 и 2,654 эВ соответственно. Это отвечает *LS*-схеме сложения моментов, когда у атома с данной оболочкой имеется три электронных терма ³P, ¹D, ¹S со слабым расщеплением самого нижнего из них. Энергии возбуждения для самого тяжелого атома с данной электронной оболочкой Pb(6р²) равны 0; 0,969; 1,320; 2,660; 3,653 эВ. Поскольку мы не можем выделить в этом случае близко лежащие подуровни, осуществляется промежуточная схема сложения моментов.

Таким образом, рассмотренные схемы сложения электронных моментов позволяют последовательно построить электронную оболочку атомов, состоящих из тяжелого кулоновского центра и электронов, которые находятся в самосогласованном поле кулоновского центра и других электронов. В рамках этих схем мы пренебрегаем корреляциями между положениями отдельных электронов (за исключением обменного взаимодействия электронов в силу принципа Паули) и релятивистскими взаимодействиями с участием разных электронов. Возникает вопрос о точности этой схемы. Наиболее просто можно оценить погрешности за счет пренебрежения корреляциями между электронами, анализируя двухэлектронный атом или ион. В этом случае одноэлектронное приближение ведет к уравнениям

Хартри–Фока [15–17] для волновой функции электронов, а энергия основного состояния и нижних возбужденных состояний этих систем может быть найдена вариационным методом [22–25], который позволяет определить оптимальные волновые функции электронов из рассматриваемого класса волновых функций [21, 22]. Сравнение подсчитанных и измеренных энергий электронов дает погрешность одноэлектронного приближения. В частности, анализ положений уровней энергии в атоме гелия, находящегося в основном [23, 26–28] и нижних возбужденных состояниях [23, 29–31], на основе вариационного принципа [22–25] дает погрешность порядка 1–2 % для полной электронной энергии. Это соответствует погрешности в несколько процентов для волновой функции электронов. Тем самым корреляция электронов в атомах может давать заметный вклад в параметры атомов.

Таким образом, корреляция электронов в атомах, которая означает нарушение приближения Хартри–Фока, может вести к определенной погрешности в положениях атомных уровней и значениях атомных параметров. Она особенно существенна для параметров, которые определяются слабым перекрытием электронных волновых функций. Эти корреляции важны для скоростей запрещенных излучательных переходов и для времен жизни автоионизационных состояний. Наряду с корреляциями в положениях электронов в рассматриваемых оболочечных моделях атомов пренебрегается некоторыми релятивистскими эффектами, такими как взаимодействие электронного спина с полями, создаваемыми другими электронами. Справедливость таких допущений мы рассмотрим далее на простых примерах.

2.2. Нижние возбужденные состояния атомов инертного газа

Представленные выше LS - и jj -схемы сложения моментов в атоме не учитывают разнообразия возможных взаимодействий в реальном атоме. Продемонстрируем это на примере атома, содержащего два валентных электрона. В этом случае возможны следующие четыре схемы суммирования моментов электронов в полный момент атома [5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{S}, \quad \mathbf{S} + \mathbf{L} = \mathbf{J} \quad (LS\text{-связь}), \\ \mathbf{I}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{I}_2 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{j}_2, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = \mathbf{J} \quad (jj\text{-связь}), \\ \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{L}, \quad \mathbf{L} + \mathbf{s}_1 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J} \quad (LK\text{-связь}), \\ \mathbf{I}_1 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{j}_1, \quad \mathbf{j}_1 + \mathbf{I}_2 = \mathbf{K}, \quad \mathbf{K} + \mathbf{s}_2 = \mathbf{J} \quad (JK\text{-связь}). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Здесь $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2$ — орбитальные моменты электронов, $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ — их спины. Если мы ограничиваемся только LS - и jj -схемами сложения моментов, то тем самым считаем комбинации $\hat{\mathbf{I}}_1\hat{\mathbf{s}}_1, \hat{\mathbf{I}}_2\hat{\mathbf{s}}_2, \hat{\mathbf{I}}_1\hat{\mathbf{I}}_2, \hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2$ в гамильтониане электронов наиболее существенными и пренебрегаем рядом релятивистских взаимодействий. Далее мы попытаемся понять справедливость этого из анализа положения нижних возбужденных уровней атомов инертного газа, которые образуются из основного состояния с заполненной валентной электронной оболочкой np^6 путем перевода одного электрона из этой оболочки в состояние $(n+1)s$. Следовательно, рассматриваемые возбужденные состояния атомов инертного газа характеризуются одной p -дыркой в валентной электронной оболочке атома и одним возбужденным s -электроном. В этом случае обобщение LS - и jj -схем сложения моментов

позволяет найти положения уровней энергии аналитически и сравнить их с реальными значениями. В результате можно численно определить погрешность для разных атомов.

Рассмотрим особенности суммирования электронных моментов в полный момент атома для данной электронной оболочки $np^5(n+1)s$. Ион инертного газа имеет электронную оболочку np^5 и его основное состояние $^2P_{3/2}$. Обозначим A_f тонкое расщепление уровней иона, т.е. расстояние между уровнями состояний $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$ иона, и используем эту величину как энергию спин-орбитального взаимодействия в атоме. Имеется четыре уровня энергии для рассматриваемых возбужденных состояний атома. В рамках LS -схемы сложения моментов этими состояниями являются $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$. В соответствии с правилом Хунда мы расположили их в порядке возрастания энергии возбуждения. В рамках jj -схемы сложения моментов последовательность этих возбужденных состояний следующая:

$$s\left[\frac{3}{2}\right]_2, \quad s\left[\frac{3}{2}\right]_1, \quad s'\left[\frac{1}{2}\right]_0, \quad s'\left[\frac{1}{2}\right]_1.$$

Эти обозначения близки к стандартным обозначениям сложения моментов в случае jj -связи, которые имеют вид $[j_1, j_2]_J$ и означают, что суммирование моментов j_1 и j_2 дает полный момент J . Так называемые обозначения Пашена часто используются для возбужденных атомов инертных газов в силу их простоты. Тогда рассматриваемые состояния в порядке возбуждения атома обозначаются как $1s_5, 1s_4, 1s_3$ и $1s_2$. Далее мы возьмем энергию уровня $1s_5$ равной нулю и обозначим разность энергий возбуждения других и этого состояния как ϵ_4, ϵ_3 и ϵ_2 , т.е., например, величина ϵ_2 является разностью энергий состояний $1s_2$ и $1s_5$ (рис. 2 [18]).

Уровни энергии			
jj -обозначения	LS -обозначения	Обозначения Пашена	Число состояний
$(n+1)s'[1/2]_1^0$	1P_1	$1s_2$	3
$(n+1)s'[1/2]_0^0$	3P_0	$1s_3$	1
$(n+1)s[3/2]_1^0$	3P_1	$1s_4$	3
$(n+1)s[3/2]_2^0$	3P_2	$1s_5$	5

Рис. 2. Обозначения нижних возбужденных состояний атомов инертных газов [18].

В таблице 2 приведены параметры нижних возбужденных состояний для атомов инертных газов [19–21]. Далее мы коротко проанализируем эти данные. Наряду с

Таблица 2. Энергетика нижних возбужденных состояний атомов инертных газов

Атом	$A_f, \text{см}^{-1}$	ϵ_3/A_f	ϵ_4/A_f	$(\epsilon_2 - \epsilon_3)/A_f$	$(\epsilon_{2p} - \epsilon_5)/(\epsilon_2 - \epsilon_5)$
Ne	780,3	0,996	0,54	0,09	7,7
Ar	1432,0	0,984	0,43	0,10	4,9
Kr	5370,1	0,972	0,18	0,13	1,9
Xe	10537	0,866	0,11	0,11	1,01

энергией соответствующих уровней в табл. 2 включено отношение разности энергий для нижнего уровня оболочки $2p$ в обозначениях Пашина $[np^5(n+1)p]$ и оболочки $1s$ $[np^5(n+1)s]$ к соответствующей энергии для верхнего состояния нижней электронной оболочки по отношению к нижнему. Это отношение свидетельствует о степени взаимодействия данных оболочек.

Удобно выделить два члена в гамильтониане, описывающем состояние электронов в рассматриваемом атоме:

$$\hat{H} = -a\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{s}}_1 - b\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2, \quad (2.2)$$

где $\hat{\mathbf{l}}$ — оператор орбитального момента атомного остатка, $\hat{\mathbf{s}}_1$ — оператор спина атомного остатка, $\hat{\mathbf{s}}_2$ — оператор спина возбужденного s -электрона. Здесь и далее мы используем атомные единицы $\hbar = m_e = e^2 = 1$, если единицы не оговорены особо. Первый член в гамильтониане относится к спин-орбитальному взаимодействию для атомного остатка, второй член описывает обменное взаимодействие возбужденного электрона с атомным остатком. В случае $a \ll b$ имеет место LS -схема сложения моментов, а если $a \gg b$, то справедлива jj -схема сложения моментов. Проблема определения уровней энергии возбужденного атома может быть решена аналитически, и тогда мы выразим положения трех уровней по отношению к нижнему уровню через два параметра a и b . Если мы определим значения этих параметров из положения двух уровней, сравнение рассчитанного положения третьего уровня с измеренным значением позволяет проверить справедливость использованного предположения численно. Однако если параметр a считать энергией расщепления уровней иона, то два свободных параметра могут быть использованы для проверки рассматриваемой модели.

Введем полный момент электрона и атомного остатка $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$, который является квантовым числом, поскольку его оператор коммутирует с гамильтонианом. Полное число состояний рассматриваемой электронной оболочки равно произведению числа проекций орбитальных моментов атомного остатка (3), спина атомного остатка (2) и спина возбужденного электрона (2), так что полное число состояний рассматриваемой электронной оболочки равно 12. Эти состояния относятся к состояниям с полным моментом $J = 0, 1, 2$, а также имеется еще одно состояние с полным моментом $J = 1$. Полное число проекций для этих моментов равно 12.

Чтобы определить положения четырех рассматриваемых уровней, необходимо сконструировать волновые функции этих состояний из волновых функций орбитального момента и спинов. Обозначим ψ_m волновую функцию атомного остатка с проекцией m орбитального момента на выделенное направление. Соответственно, волновые функции χ_+, χ_- характеризуют проекции спина атомного остатка $1/2$ и $-1/2$ на выделенное направление, а волновые функции η_+, η_- описывают спиновые состояния возбужденного электрона с проекцией спина $1/2$ и $-1/2$ на выделенное направление. Волновая функция атома является суммой произведений приведенных выше волновых функций, и мы имеем 12 различных комбинаций таких произведений. Наша задача состоит в нахождении собственных волновых функций гамильтониана, что требует выполнения некоторых операций с операторами углового момента и спинов. Имеем следующие соотношения для оператора орбитального

момента [4, 32, 33]:

$$\hat{l}_z\psi_m = m\psi_m, \quad \hat{l}_+\psi_{-1} = \sqrt{2}\psi_0, \quad \hat{l}_+\psi_0 = \sqrt{2}\psi_1, \quad \hat{l}_+\psi_1 = 0, \\ \hat{l}_-\psi_{-1} = 0, \quad \hat{l}_-\psi_0 = \sqrt{2}\psi_{-1}, \quad \hat{l}_-\psi_1 = \sqrt{2}\psi_0,$$

где $\hat{l}_+ = \hat{l}_x + i\hat{l}_y$; $\hat{l}_- = \hat{l}_x - i\hat{l}_y$, и мы используем собственное значение оператора момента $l = 1$. Подобные соотношения получим для операторов спина [4, 32, 33]:

$$\hat{s}_{1z}\chi_+ = \frac{1}{2}\chi_+, \quad \hat{s}_{1z}\chi_- = -\frac{1}{2}\chi_-, \quad \hat{s}_{1+}\chi_+ = 0, \\ \hat{s}_{1-}\chi_+ = \chi_-, \quad \hat{s}_{1+}\chi_- = \chi_+, \quad \hat{s}_{1-}\chi_- = 0,$$

и те же самые соотношения относятся к оператору $\hat{\mathbf{s}}_2$. Здесь $\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y$; $\hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$.

Обозначим волновую функцию атомного остатка с полным моментом J и его проекцией M как Ψ_{JM} . Возьмем состояние с $J = 2, M = 2$, волновая функция которого $\Psi_{22} = \psi_1\chi_+\eta_+$, и подсчитаем энергию этого состояния. Имеем

$$\hat{H}\Psi_{22} = -a\hat{l}_z\hat{s}_{1z}\Psi_{22} - b\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}\Psi_{22} = \varepsilon_5\Psi_{22}, \quad (2.3)$$

где энергия этого состояния (мы используем обозначение Пашина $1s_5$)

$$\varepsilon_5 = -\frac{a}{2} - \frac{b}{4}. \quad (2.4)$$

Энергия (2.4) относится к состоянию с $J = 2$ и любой проекцией момента на выделенное направление.

Далее, построим волновую функцию состояния с $J = 0$, сложив орбитальный момент $\hat{\mathbf{l}}$ и полный спин $\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$. Она имеет вид

$$\Psi_{00} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1\chi_-\eta_- + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{-1}\chi_+\eta_+ - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0\chi_+\eta_- - \\ - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_0\chi_-\eta_+. \quad (2.5)$$

Имеем

$$\hat{\mathbf{s}}_1\Psi_{00} = -\Psi_{00}, \quad \hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2\Psi_{00} = \frac{1}{4}\Psi_{00}, \quad \hat{H}\Psi_{00} = \varepsilon_3\Psi_{00}.$$

Энергия этого состояния как собственное значение гамильтониана равна

$$\varepsilon_3 = a - \frac{b}{4}. \quad (2.6)$$

Чтобы определить энергии состояний с $J = 1$, рассмотрим состояния с проекцией момента $M = 1$. Волновые функции этих состояний могут быть построены из $\varphi_1 = \psi_0\chi_+\eta_+$, $\varphi_2 = \psi_1\chi_-\eta_+$, $\varphi_3 = \psi_1\chi_+\eta_-$. Выделим из этих состояний волновую функцию для состояния $J = 2, M = 1$, которая имеет вид

$$\Phi_1 = \Psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 + \frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3. \quad (2.7)$$

Получаем

$$\hat{\mathbf{s}}_1\Psi_{21} = \frac{1}{2}\Psi_{21}, \quad \hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2\Psi_{21} = \frac{1}{4}\Psi_{21}, \quad \hat{H}\Psi_{21} = \varepsilon_5\Psi_{21}.$$

Энергия ε_5 является собственным значением для этой волновой функции и дается формулой (2.4). Взяв две

другие волновые функции, нормированные на единицу и ортогональные к этой волновой функции и друг к другу, получим

$$\Phi_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 + \frac{1}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3, \quad \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3. \quad (2.8)$$

Далее, имеем

$$\hat{s}_1 \hat{s}_2 \Phi_2 = -\frac{1}{2} \Phi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_3, \quad \hat{s}_1 \hat{s}_2 \Phi_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \Phi_3, \\ \hat{s}_1 \hat{s}_2 \Phi_2 = \frac{1}{4} \Phi_2, \quad \hat{s}_1 \hat{s}_2 \Phi_3 = -\frac{3}{4} \Phi_3.$$

Рассчитывая матричные элементы гамильтониана на основе этих соотношений, получим следующее секулярное уравнение для собственных значений гамильтониана:

$$\begin{vmatrix} \frac{a}{2} - \frac{b}{4} - \varepsilon & \frac{a}{\sqrt{2}} \\ \frac{a}{\sqrt{2}} & \frac{3}{4} b - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Решение этого уравнения дает для энергий состояний

$$\varepsilon_{2,4} = \frac{1}{4}(a+b) \pm \frac{1}{4} \sqrt{9a^2 - 4ab + 4b^2}. \quad (2.9)$$

В предельном случае $b = 0$, когда можно пренебречь обменным взаимодействием, $\varepsilon_4 = -a/2$, $\varepsilon_2 = a$ (т.е. $\varepsilon_4 = \varepsilon_5$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$). В другом предельном случае $a = 0$, когда можно пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, $\varepsilon_4 = -b/4$, $\varepsilon_2 = 3b/4$, т.е. $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_3$, и обменное расщепление равно b .

Возьмем энергию нижнего возбужденного состояния атома инертного газа равным нулю ($\varepsilon_5 = 0$). Тогда из полученных формул для положения других уровней энергии имеем

$$\varepsilon_{2,4} = \frac{3}{4} a + \frac{1}{2} b \pm \frac{1}{4} \sqrt{9a^2 - 4ab + 4b^2}, \quad \varepsilon_3 = \frac{3}{2} a. \quad (2.10)$$

Таблица 3 содержит результаты, которые следуют из сравнения формул (2.10) с реальным положением уровней энергии ε_2 , ε_3 , ε_4 для атомов инертных газов. В таблице 3 Δ_f — тонкое расщепление уровней соответствующего свободного иона. Как видно, эта величина близка к ε_3 (см. также табл. 2). Согласно полученным формулам потенциал обменного взаимодействия $b = \varepsilon_4 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3$. Как следует из данных табл. 3, потенциал обменного взаимодействия слабо зависит от сорта атома. В таблице 3 приведена также величина $\sqrt{9a^2/4 + b^2 - ab}$, которая согласно полученным формулам равна разности $\varepsilon_2 - \varepsilon_4$. Сравнение указанных величин, а также величин Δ_f и $\varepsilon_3 = 3a/2$ для реальных атомов

показывает, что рассмотренный гамильтониан включает в себя главную часть взаимодействия для нижних возбужденных состояний инертных газов. В таблице 3 приведено также отношение параметров b/a , которое свидетельствует о характере сложения моментов, и в предельном случае $b \gg a$ реализуется LS -схема сложения моментов, в предельном случае $a \gg b$ — jj -схема сложения моментов. Как видно, аргону и криптону отвечает промежуточный тип связи, и гамильтониан (2.2) хорошо описывает положение энергетических уровней и в этих случаях.

Отметим, что наряду с положениями уровней состояний $1s_2$ и $1s_4$ проведенные операции позволяют определить волновые функции этих состояний. Действительно, представляя волновые функции Ψ_2 и Ψ_4 этих состояний в виде

$$\Psi_2 = c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3, \quad \Psi_4 = -c_3 \Phi_2 + c_2 \Phi_3,$$

из уравнений Шрёдингера $\hat{H}\Psi_{2,4} = \varepsilon\Psi_{2,4}$ получаем систему уравнений для коэффициентов разложения волновой функции

$$(\langle \Phi_2 \hat{H} \Phi_2 \rangle - \varepsilon)c_2 + \langle \Phi_2 \hat{H} \Phi_3 \rangle c_3 = 0, \\ \langle \Phi_3 \hat{H} \Phi_2 \rangle c_2 + (\langle \Phi_3 \hat{H} \Phi_3 \rangle - \varepsilon)c_3 = 0.$$

При этом мы считаем волновые функции Φ_i и коэффициенты c_i вещественными величинами. Мы получили секулярную систему уравнений для определения уровней энергии. Одновременно она позволяет найти коэффициенты разложения. Действительно, вводя

$$x = \frac{\langle \Phi_2 \hat{H} \Phi_2 \rangle - \langle \Phi_3 \hat{H} \Phi_3 \rangle}{\langle \Phi_3 \hat{H} \Phi_2 \rangle} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 - \frac{2b}{a}\right) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 - \frac{3b}{\Delta_f}\right) \quad (2.11)$$

и учитывая условие нормировки $c_2^2 + c_3^2 = 1$, имеем

$$c_{2,3}^2 = \frac{\sqrt{1+x^2} \pm x}{2\sqrt{1+x^2}}. \quad (2.12)$$

В таблице 3 приведены значения этих параметров для рассматриваемых возбужденных состояний атомов.

Проанализируем результаты, которые приведены в табл. 3. Из ее данных следует, что используемое предположение выполняется, пока релятивистские взаимодействия невелики. Даже в случае криптона тонкое расщепление уровней иона и разность уровней энергии $1s_3$ и $1s_5$ различаются на 2,8 %, тогда как в случае ксенона эта разница составляет около 13 %. Далее, при использованных допущениях относительные положения уровней энергии для состояний $1s_2$ и $1s_4$ отличаются от их реальных значений на 0,14 % для криптона, в то время как для ксенона это различие превышает 5 %. Отсюда заключаем, что точность используемого предположения тем выше, чем меньше релятивистские поправки к

Таблица 3. Параметры первых возбужденных состояний атомов инертных газов (все энергетические параметры выражены в см⁻¹)

Атом	Δ_f	ε_3	b	b/a	$\varepsilon_2 - \varepsilon_4$	$\sqrt{9a^2/4 + b^2 - ab}$	x	c_3^2
Ne	780	777	1488	2,9	1430	1430	-1,67	0,071
Ar	1432	1410	1453	1,5	1649	1653	-0,72	0,207
Kr	5370	5220	1600	0,46	4930	4923	0,038	0,481
Xe	10537	9129	1966	0,32	9140	8674	0,16	0,423

энергии атома, и погрешность рассматриваемой модели нелинейно возрастает с релятивистскими взаимодействиями. Следовательно, дополнительные релятивистские взаимодействия становятся существенными, когда справедливы условия jj -схемы сложения моментов. Кроме того, взаимодействие оболочек $1s$ и $2p$ в обозначениях Пашена, которое в случае ксенона сильнее, чем в других, также влияет на точность используемой модели. При этом отметим, что взаимодействие между оболочками, которое перепутывает оболочки $np^5(n+1)s$ и $np^5(n+1)p$ за счет обменного взаимодействия между электронами, влияет на параметр b , ответственный за обменное взаимодействие в атоме. Поскольку возбужденный электрон $(n+1)p$ слабо взаимодействует с внутренними электронами, взаимодействие между оболочками не влияет на спин-орбитальное взаимодействие для внутренних электронов атомного остатка. Тем самым отклонение величины $\varepsilon_3 - \varepsilon_5$ от тонкого расщепления уровней иона для ксенона следует отнести за счет дополнительных релятивистских эффектов.

2.3. Излучение первых возбужденных состояний атомов инертных газов

Положения уровней энергии первых возбужденных состояний атомов инертных газов в рамках оболочечной модели атома представлены в виде аналитических выражений, так что их сравнение с реальными параметрами позволяет оценить точность используемых предположений. Теперь мы продолжим этот анализ для определения излучательных параметров нижних возбужденных состояний атомов инертных газов, для которых корреляционные эффекты более существенны. Возбужденные состояния атомов инертных газов характеризуются электронной оболочкой $np^5(n+1)s$, так что излучательные переходы $np^5(n+1)s \rightarrow np^6$ являются дипольно разрешенными, но только два из четырех возбужденных состояний оказываются резонансно возбужденными, из которых возможен излучательный переход в основное состояние. Ниже мы выделим эти состояния и найдем параметры рассматриваемых излучательных переходов. Для этой цели представим волновую функцию электронов для возбужденного атома в виде

$$\Psi_{JM} = \sum_{m, \sigma_1, \sigma_2} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & j \\ \sigma_1 & m - \sigma_1 & m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & j & J \\ \sigma_2 & m & M \end{bmatrix} \psi_m \chi_{\sigma_1} \eta_{\sigma_2}. \quad (2.13)$$

Здесь $\sigma_1, \sigma_2, m - \sigma_1$ — проекции спина атомного остатка, спина валентного электрона и орбитального момента атомного остатка на выделенное направление, j — полный момент атомного остатка и J — полный момент атома. Хотя это выражение написано в рамках jj -связи, оно справедливо в общем случае, поскольку полный момент атома J является квантовым числом атома. Разделяя атом на атомный остаток и валентный электрон, представим волновую функцию атома в основном состоянии как комбинацию произведений его спиновых и пространственных волновых функций. При этом поскольку электронная оболочка для основного состояния атома заполнена, спины атомного остатка и валентного электрона имеют противоположные направления и полный спин атома равен нулю. В результате волновую

функцию атома можно записать как произведение пространственной и спиновой волновых функций, так что волновая функция атома в основном состоянии имеет вид

$$\Phi = \varphi_0 \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+ \eta_- - \chi_- \eta_+), \quad (2.14)$$

где $\chi_+, \chi_-, \eta_+, \eta_-$ — спиновые волновые функции атомного остатка и валентного электрона с проекцией спина на выделенное направление $\pm 1/2$, φ_0 — пространственная волновая функция для основного состояния атома, состоящего из атомного остатка и валентного электрона. Выше было использовано равенство нулю полного спина атома в основном состоянии. Вероятность излучательного перехода в единицу времени пропорциональна квадрату матричного элемента от оператора дипольного момента атома, который не зависит от спинов. Поэтому удобно спроектировать волновую функцию возбужденного состояния (2.13) на спиновую волновую функцию основного состояния (2.14). Это дает

$$\langle \Psi_{JM} | \Phi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & j \\ \frac{1}{2} & M & M + \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & j & J \\ -\frac{1}{2} & M + \frac{1}{2} & M \end{bmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & j \\ -\frac{1}{2} & M & M - \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & j & J \\ \frac{1}{2} & M - \frac{1}{2} & M \end{bmatrix}. \quad (2.15)$$

Далее мы покажем, что эта величина равна нулю для состояний $1s_3$ и $1s_5$. Выберем для нижнего по энергии возбужденного состояния $1s_5$ или $[3/2]_2$ ось квантования так, чтобы $M = 2$. Тогда все коэффициенты Клебша – Гордана в формуле (2.15), кроме последнего, равны нулю, поскольку проекции моментов превышают их значения, и матричный элемент равен нулю. Этот результат следует из симметрии волновых функций. Действительно, волновая функция (2.13) для $M = 2$ имеет вид $\Psi_{22} = \psi_{+1} \chi_+ \eta_+$, т.е. полная спиновая волновая функция атомного остатка и валентного электрона соответствует их полному спину $S = 1$, тогда как полный спин атома в основном состоянии равен нулю. Для состояний $1s_3$ или $[1/2]_0$ формула (2.15) имеет вид

$$\langle \Psi_{00} | \Phi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \right).$$

Как видно, второй член в этом выражении равен первому и сокращается с ним. Таким образом, состояния $1s_5$ и $1s_3$ являются метастабильными, и дипольный излучательный переход из этих состояний в основное запрещен.

Излучательное время жизни возбужденного состояния пропорционально квадрату матричного элемента оператора дипольного момента атома

$$\frac{1}{\tau_f} \sim |\langle 0 | \mathbf{D} | f \rangle|^2, \quad (2.16)$$

где индексы 0, f относятся к основному и рассматриваемому возбужденному состояниям. Для волновой функции основного состояния атома мы используем формулу (2.14). Волновая функция нижнего возбужденного состояния с проекцией полного момента, равной 2, на выделенное направление имеет вид

$$\Psi_5 = \psi_1 \chi_+ \eta_+,$$

где ψ_1 — пространственная волновая функция атомного остатка и пробного электрона с единичной проекцией орбитального момента на выделенное направление. Как видно, матричный элемент $\langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \Psi_5 \rangle = 0$ в силу ортогональности спиновых волновых функций и в соответствии с формулой (2.15).

Используя выражения для волновой функции состояния $1s_3$

$$\begin{aligned} \Psi_2 = & \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1 \chi_- \eta_- + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_{-1} \chi_+ \eta_+ - \\ & - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_0 \chi_+ \eta_- - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_0 \chi_- \eta_+, \end{aligned}$$

получаем для матричного элемента $\langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \Psi_3 \rangle = 0$, поскольку спиновые функции состояний перехода ортогональны. Таким образом, состояния $1s_5$, $1s_3$ являются метастабильными и характеризуются бесконечным излучательным временем жизни в дипольном приближении.

Для определения излучательных времен жизни состояний $1s_4$ и $1s_2$ используем волновые функции этих состояний, которые даются формулами (2.7) и (2.8). Представим оператор дипольного момента атома в виде

$$\mathbf{D} = \sum_m (\mathbf{i} \sin \theta_m \cos \phi_m + \mathbf{j} \sin \theta_m \sin \phi_m + \mathbf{k} \cos \theta_m) r_m,$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль осей x, y, z соответственно, индекс m относится к m -му электрону, сферическими координатами которого являются r_m, θ_m, ϕ_m . Поскольку базисные волновые функции имеют вид

$$\varphi_1 = \psi_0 \chi_+ \eta_+, \quad \varphi_2 = \psi_1 \chi_- \eta_+, \quad \varphi_3 = \psi_1 \chi_+ \eta_-,$$

для матричных элементов получим

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \varphi_1 \rangle &= 0, \quad \langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \varphi_2 \rangle = C(-\mathbf{i} + \mathbf{j}), \\ \langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \varphi_3 \rangle &= C(\mathbf{i} - \mathbf{j}). \end{aligned}$$

Таким образом, скорость излучательного перехода определяется амплитудой волновой функции Φ_3 в волновой функции возбужденного состояния. Отсюда для отношения излучательных времен жизни двух резонансно возбужденных состояний имеем

$$\frac{\tau(1s_2)}{\tau(1s_4)} = \frac{c_2^2}{c_3^2} = \frac{\sqrt{1+x^2} - |x|}{\sqrt{1+x^2} + |x|}, \quad (2.17)$$

где параметр x дается формулой (2.11). В таблице 4 приведены измеренные излучательные времена жизни $\tau(1s_2)$ и $\tau(1s_4)$ резонансно возбужденных атомов инертных газов [21, 34] и отношение этих величин согласно измерениям и расчету по описанной выше схеме. Анализируя данные табл. 4, отметим, что корреляционные эффекты более существенны для излучательных пара-

Таблица 4. Излучательные времена жизни для нижних резонансно возбужденных состояний инертных газов

Атом	$\tau(1s_2)$, нс	$\tau(1s_4)$, нс	$\tau(1s_2)/\tau(1s_4)$	c_2^2/c_3^2
Ne	1,6	25	16	13
Ar	2,0	10	5	3,8
Kr	3,2	3,5	1,1	1,1
Xe	3,5	3,6	1,0	1,4

метров атома, чем для положения уровней энергии. Как следует из данных табл. 4, погрешность времен излучательных переходов, подсчитанных в рамках оболочечной модели атома, составляет $\sim 10-20\%$ для рассматриваемых случаев.

Таким образом, анализ положений энергетических уровней нижней возбужденной электронной оболочки атомов инертных газов подтверждает справедливость общих позиций оболочечной модели атома. Эта модель, наряду со взаимодействием электронов с кулоновским центром и кулоновским взаимодействием между электронами, учитывает также обменное взаимодействие между электронами в силу принципа Паули и спин-орбитальное взаимодействие для каждого из валентных электронов. В зависимости от соотношения между потенциалами двух последних взаимодействий осуществляется LS - или jj -схема сложения моментов при построении электронных оболочек. В оболочечной модели атома пренебрегается корреляцией между электронами, возникающей из-за нарушения одноэлектронного приближения. Корреляция между электронами слабо влияет на положение энергетических уровней атома, но становится существенной для излучательных параметров атома и, тем более, для параметров, включающих двухэлектронные и многоэлектронные переходы.

2.4. Корреляции атомных электронов

Таким образом, используя оболочечную модель атома, основанную на одноэлектронном приближении, мы сталкиваемся с двумя типами погрешностей в атомных параметрах, рассчитанных в рамках этой модели. Первый тип относится к некоторым релятивистским взаимодействиям, дополнительным к спин-орбитальному взаимодействию для каждого электрона; такие погрешности представляют интерес только для тяжелых атомов. Второй тип погрешностей вызывается корреляционными эффектами в оболочечной модели атома. Эти погрешности обусловлены использованием одноэлектронного приближения для атома, которое учитывает корреляцию между электронами только согласно принципу Паули.

Характер корреляционных эффектов изучен главным образом для двухэлектронного атома [5]. В этом случае наряду с координатами двух электронов r_1, r_2 вводится в рассмотрение относительное расстояние между электронами $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. В комбинации с вариационным принципом для основного и нижних возбужденных состояний двухэлектронного атома введение r_{12} в пробную волновую функцию электронов позволяет улучшить точность вариационного метода при определении энергии атома за счет учета корреляционных эффектов [26, 27, 35, 36]. В частности, пробная волновая функция для атома гелия в основном состоянии, в которую входят расстояние между электронами r_{12} и еще 1024 варьируемых пара-

метра [37], позволяет в большой степени учесть корреляционные эффекты. В методе Фока [38] для учета корреляционного эффекта относительное расстояние между электронами вводится в уравнение Шрёдингера, что дает возможность учесть корреляционные эффекты в более компактной форме. Использование 52 варьируемых параметров в рамках метода Фока [39] обеспечивает ту же точность учета корреляционных эффектов, как и указанный прямой вариационный метод с 1024 варьируемыми параметрами.

Проведенный выше анализ для излучательных параметров инертных газов подтверждает, что пренебрежение корреляционными эффектами приводит к погрешности. Однако в случае двухэлектронных переходов корреляционные эффекты имеют принципиальное значение. Анализ автоионизационных состояний с двумя возбужденными электронами показывает, что основной корреляционный эффект отвечает молекулярным конфигурациям электронов и атомного остатка [40–45]. Молекулярные конфигурации являются основой метода взаимодействия конфигураций [46–49], который подходит также для описания стабильных двухэлектронных атомов и позволяет рассчитать их разные параметры, такие как энергии состояний атома, силы осцилляторов для переходов, квадрупольные моменты и другие с учетом корреляций электронов. Для этой цели предложены и другие методы [49], но мы не будем на них останавливаться, поскольку наша задача — оценить поправки для энергий и потенциалов взаимодействия атомных частиц, обусловленные корреляциями электронов. Характеристикой таких корреляций является перекрытие волновой функции Хартри–Фока Ψ_{HF} , которая соответствует одноэлектронному приближению, и волновой функции Ψ_{CI} , найденной в рамках метода взаимодействия конфигураций, который учитывает корреляцию электронов. Эти интегралы перекрытия даны в табл. 5 для некоторых состояний атомов щелочноземельных металлов с двумя возбужденными электронами [50, 51].

Разработка оболочечной модели атома происходила одновременно с созданием квантовой механики [52–54]. Эта модель учитывает основные параметры поведения связанных электронов, которые находятся в поле кулоновского поля ядра. Она позволила проверить основные постулаты квантовой механики. Как модель, оболочечная модель атома ведет к погрешностям двух типов для параметров атома, рассчитанных с ее помощью: за счет корреляции электронов и вследствие релятивистских взаимодействий, дополнительных к спин-орбитальному взаимодействию отдельных электронов. Как следует из проведенного анализа, эти погрешности малы при определении положения энергетических уровней для состояний легких атомов. При определении излучательных и других параметров, а также при нахождении энергетических параметров тяжелых атомов эти погрешности могут стать существенными.

3. Волновая функция валентных электронов

3.1. Генеалогическая схема атома

Оболочечная модель связана с одноэлектронным описанием атома, так что волновая функция атома является комбинацией произведений одноэлектронных волновых

Таблица 5. Квадраты интеграла перекрытия $|\langle \Psi_{\text{CI}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle|^2$ для волновой функции Хартри–Фока Ψ_{HF} и волновой функции Ψ_{CI} , найденной методом взаимодействия конфигураций, для ряда двухэлектронных возбужденных состояний атомов щелочноземельных металлов [50, 51]

Атом	Be	Be	Be	Be	Be	Be	Be
Оболочка	2s ²	2s2p	2s2p	2s3s	2s3s	2p ²	2p ²
Терм	¹ S	³ P	¹ P	³ S	¹ S	¹ D	³ P
$ \langle \Psi_{\text{CI}} \Psi_{\text{HF}} \rangle ^2$	0,89	0,99	0,92	0,97	0,95	0,72	0,99
Атом	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
Оболочка	3s ²	3s3p	3s3p	3s4s	3s4s	3s3d	3p ²
Терм	¹ S	³ P	¹ P	³ S	¹ S	¹ D	³ P
$ \langle \Psi_{\text{CI}} \Psi_{\text{HF}} \rangle ^2$	0,92	0,98	0,93	0,96	0,92	0,65	0,98
Атом	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca
Оболочка	4s ²	4s4p	4s3d	4s4p	4s5s	4s5s	4p ²
Терм	¹ S	³ P	¹ D	¹ P	³ S	¹ S	³ P
$ \langle \Psi_{\text{CI}} \Psi_{\text{HF}} \rangle ^2$	0,92	0,96	0,85	0,85	0,96	0,92	0,88
Атом	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr	Sr
Оболочка	5s ²	5s5p	5s4d	5s5p	5s6s	5p ²	5s6s
Терм	¹ S	³ P	¹ D	¹ P	³ S	³ P	¹ S
$ \langle \Psi_{\text{CI}} \Psi_{\text{HF}} \rangle ^2$	0,92	0,93	0,83	0,68	0,72	0,57	0,59
Атом	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba	Ba
Оболочка	6s ²	6s5d	6s6p	6s6p	5d ²	5d ²	6s7s
Терм	¹ S	¹ D	³ P	¹ P	³ P	¹ S	³ S
$ \langle \Psi_{\text{CI}} \Psi_{\text{HF}} \rangle ^2$	0,92	0,88	0,89	0,53	0,83	0,76	0,92

функций. Эта комбинация учитывает симметрию волновой функции атома относительно перестановок электронов. В действительности радиальная симметрия атомных полей и характер сложения электронных моментов в полные моменты атома упрощают построение волновой функции атома. Наша цель заключается в построении волновой функции атома путем отделения одного из валентных электронов, что выполняется на основе генеалогической схемы атома [1, 3, 55]. Связь между полной волновой функцией электронов и волновой функцией пробного валентного электрона оказывается более сложной при отсутствии релятивистских эффектов, когда атом имеет более высокую симметрию. Эта связь имеет следующий вид в случае LS -схемы сложения моментов [1, 3, 55]:

$$\Psi_{LSM_L M_S}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{P} \sum_{lsm_s \mu \sigma} G_{ls}^{LS}(l_e, n),$$

$$\begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & s & S \\ \sigma & m_s & M_S \end{bmatrix} \psi_{l_e \frac{1}{2} \mu \sigma}(1) \Psi_{lsm_s}(2, \dots, n).$$
(3.1)

Здесь n — число валентных электронов, оператор $\hat{P}$ переставляет координаты и спины пробного электрона, который описывается аргументом 1, и других валентных электронов, L, S, M_L, M_S — квантовые числа атома, l, s, m, m_s — квантовые числа атомного остатка, $l_e, \frac{1}{2}, \mu, \sigma$ —

квантовые числа выделяемого валентного электрона, $G_{ls}^{LS}(l_e, n)$ — генеалогический коэффициент, или коэффициент Рака [1, 3], который ответствен за связь выделяемого электрона с атомным остатком при образовании атома. При этом существенно, что удаление одного валентного электрона из атома ведет к конечному числу состояний атомного остатка. В таблице 6 приведены значения генеалогических коэффициентов для атомов, валентные оболочки которых содержат s- и p-электроны [1, 3, 21, 55]. В случае d- и f-электронов разным состояниям атома могут отвечать одинаковые значения L и S . Чтобы различить эти состояния, вводится еще одно квантовое число — v -старшинство [5, 56]. Поскольку далее мы будем иметь дело с s- и p-валентными электронами, исключим из рассмотрения квантовое число старшинства.

Таблица 6. Генеалогические коэффициенты для атомов с валентными s- и p-электронами. Электронные оболочки атома и атомного остатка указаны наряду с их электронными терминами

Электронная оболочка		G_{ls}^{LS}	Электронная оболочка		G_{ls}^{LS}
атома	атомного остатка		атома	атомного остатка	
s(2S)	(1S)	1	p ³ (2P)	p ² (1S)	$\sqrt{2}/3$
s ² (1S)	s(2S)	1	p ⁴ (3P)	p ³ (4S)	$-1/\sqrt{3}$
p(2P)	(1S)	1		p ³ (2D)	$\sqrt{5}/12$
p ² (3P)	p(2P)	1		p ³ (2P)	$-1/2$
p ² (1D)	p(2P)	1	p ⁴ (1D)	p ³ (4S)	0
p ² (1S)	p(2P)	1		p ³ (2D)	$\sqrt{3}/4$
p ³ (4S)	p ² (3P)	1		p ³ (2P)	$-1/2$
	p ² (1D)	0	p ⁴ (1S)	p ³ (4S)	0
	p ² (1S)	0		p ³ (2D)	0
p ³ (2D)	p ² (3P)	$1/\sqrt{2}$		p ³ (2P)	1
	p ² (1D)	$-1/\sqrt{2}$	p ⁵ (2P)	p ⁴ (3P)	$\sqrt{3}/5$
	p ² (1S)	0		p ⁴ (1D)	$1/\sqrt{3}$
p ³ (2P)	p ² (3P)	$-1/\sqrt{2}$		p ⁴ (1S)	$1/\sqrt{15}$
	p ² (1D)	$-\sqrt{5}/18$	p ⁶ (1S)	p ⁵ (2P)	1

Генеалогические коэффициенты удовлетворяют соотношению, которое следует из условия нормировки волновой функции,

$$\sum_{lsv} [G_{ls}^{LS}(l_e, n, v)]^2 = 1. \quad (3.2)$$

Число электронов заполненной электронной оболочки равно $4l_e + 2$. Из симметрии между электронами и дырками следует аналогия при удалении одного электрона из оболочки, содержащей n электронов, со случаем удаления одной вакансии из оболочки, содержащей $n + 1$ вакансию или $4l_e + 3 - n$ электронов. Это соответствие выражается формулой

$$G_{ls}^{LS}(l_e, n) = (-1)^{L+l+S+s-l_e-1/2} \times \left[\frac{n(2s+1)(2l+1)}{(4l_e+3-n)(2S+1)(2L+1)} \right]^{1/2} G_{ls}^{LS}(l_e, 4l_e+3-n). \quad (3.3)$$

Математический формализм, основанный на коэффициентах Клебша–Гордана для сложения моментов и

генеалогических коэффициентах, занимает центральное место в теории атома. Этот формализм позволяет учесть симметрию атомных частиц при анализе их свойств.

В случае jj -схемы сложения моментов генеалогическая схема атома упрощается. Действительно, в рамках LS -схемы сложения моментов в атоме в пренебрежении релятивистскими эффектами атом характеризуется квантовыми числами L, M_L, S, M_S и генеалогическая схема включает 11 параметров: квантовые числа L, M_L, S, M_S атома, квантовые числа l, m, s, m_s атомного остатка и квантовые числа l_e, μ, σ пробного электрона. В случае jj -схемы сложения моментов в атоме такими квантовыми числами являются полные моменты атома, атомного остатка и электрона, а также их проекции на направление квантования и вместо формулы (3.1) имеем

$$\Psi_{JM_J}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{P} \sum_{J'M_J', m_j} \begin{bmatrix} j & J' & J \\ m_j & M_{J'} & M_J \end{bmatrix} \times \times \psi_{jm_j}(1) \Psi_{J'M_J'}(2, \dots, n). \quad (3.4)$$

Это означает, что моменты электрона и атомного остатка суммируются в полный момент атома в рамках данной атомной оболочки. Здесь $jm_j, J'M_J', JM_J$ — квантовые числа соответственно электрона, атомного остатка и атома, которые включают полный момент атомной частицы и ее проекцию на выделенное направление. Таким образом, понижение симметрии атома упрощает генеалогическую схему его структуры.

3.2. Асимптотическое поведение атомной волновой функции

Генеалогическая схема позволяет выделить один валентный электрон из электронной оболочки, содержащей несколько одинаковых электронов. Это представляет интерес для одноэлектронных параметров атома, в том числе для обменного взаимодействия иона с собственным атомом на далеких расстояниях, которое определяется переходом одного из валентных электронов от одного атомного остатка к другому. Такое взаимодействие зависит от координат валентного электрона вдали от атомного остатка, и далее мы найдем асимптотическое выражение для волновой функции валентного электрона на больших расстояниях от атомного остатка. В рамках одноэлектронного приближения представим волновую функцию данного электрона с квантовыми числами $lm \frac{1}{2} \sigma$ в виде

$$\psi_{lm \frac{1}{2} \sigma} = R_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\sigma, \quad (3.5)$$

где $R_l(r)$ — радиальная волновая функция электрона, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — угловая волновая функция, χ_σ — спинорная волновая функция электрона, r, θ, φ — сферические координаты электрона. В процессе удаления электрона из атома изменяется только радиальная волновая функция электрона, на которой далее сосредоточим внимание. Мы пренебрежем обменным взаимодействием пробного электрона с другими атомными электронами, поскольку оно несущественно при больших расстояниях от электрона до атомного остатка. Потенциал самосогласованного поля вдали от атомного остатка совпадает с потенциалом кулоновского поля атомного остатка. Поэтому уравнение Шрёдингера для радиальной

волновой функции пробного электрона имеет вид

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l) + \left[2\varepsilon - \frac{2Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0, \quad (3.6)$$

где Z — заряд атомного остатка. Вводя электронную энергию на основе соотношения $\varepsilon = -I = -\gamma^2/2$, где I — потенциал ионизации атома, получим асимптотическое решение этого уравнения при больших r

$$R_l(r) = Ar^{Z/\gamma-1} \exp(-r\gamma), \quad r\gamma \gg 1, \quad r\gamma^2 \gg Z. \quad (3.7)$$

Далее мы рассмотрим асимптотическое поведение валентных электронов в атомах ($Z = 1$) и отрицательных ионах ($Z = 0$). Асимптотический коэффициент A определяется поведением электрона во внутренней области атома, где в основном находится рассматриваемый электрон и где формула (3.7) нарушается. Этот коэффициент может быть найден путем сравнения волновой функции (3.7) с ее значением в промежуточной области расстояний электрона от ядра. Действительно, численные методы решения уравнения Шрёдингера позволяют определить волновую функцию электрона в области, где он находится. Такие решения ведут к ошибке на больших расстояниях электрона от ядра, поскольку эти расстояния дают малый вклад в энергию атома. Увеличение точности волновой функции делает ее правильной в более широкой области расстояний от центра. Очевидно, в этом случае имеется область расстояний электрона от центра, где, с одной стороны, асимптотическое выражение (3.7) волновой функции справедливо и, с другой стороны, численное решение уравнения Шрёдингера правильно. Сравнивая волновые функции в этой области расстояний от центра, можно определить асимптотический коэффициент A . Таблица 7 содержит рекомендованные значения асимптотических параметров волновой функции валентных электронов в атоме [21], которые получены на основе расчетов [57, 58] для одноэлектронных волновых функций, представленных в про-

Таблица 7. Асимптотические параметры валентных электронов в атомах

Атом (состояние)	Оболочка	γ	A	Атом (состояние)	Оболочка	γ	A
He (¹ S)	1s ²	1,344	2,9	Ge (³ P)	4p ²	0,762	1,3
Li (² S)	2s	0,630	0,82	As (⁴ S)	4p ³	0,850	1,6
Be (¹ S)	2s ²	0,828	1,6	Se (³ P)	4p ⁴	0,847	1,5
B (² P)	2p	0,781	0,88	Br (² P)	4p ⁵	0,932	1,8
C (³ P)	2p ²	0,910	1,3	Kr (¹ S)	4p ⁶	1,014	2,1
N (⁴ S)	2p ³	1,034	1,5	Rb (² S)	5s	0,554	0,48
O (³ P)	2p ⁴	1,000	1,3	Sr (¹ S)	5s ²	0,647	0,86
F (² P)	2p ⁵	1,132	1,6	Ag (² S)	5s	0,746	1,2
Ne (¹ S)	2p ⁶	1,259	1,8	Cd (¹ S)	5s ²	0,813	1,6
Na (² S)	3s	0,615	0,74	In (² P)	5p	0,652	0,58
Mg (¹ S)	3s ²	0,750	1,3	Sn (³ P)	5p ²	0,735	1,0
Al (² P)	3p	0,663	0,61	Sb (⁴ S)	5p ³	0,797	1,7
Si (³ P)	3p ²	0,774	1,1	Te (³ P)	5p ⁴	0,814	1,6
P (⁴ S)	3p ³	0,878	1,6	I (² P)	5p ⁵	0,876	1,9
S (³ P)	3p ⁴	0,873	1,1	Xe (¹ S)	5p ⁶	0,944	2,2
Cl (² P)	3p ⁵	0,976	1,8	Cs (² S)	6s	0,535	0,41
Ar (¹ S)	3p ⁶	1,076	2,0	Ba (¹ S)	6s ²	0,619	0,78
K (² S)	4s	0,565	0,52	Au (² S)	6s	0,823	1,6
Ca (¹ S)	4s ²	0,670	0,95	Hg (¹ S)	6s ²	0,876	1,9
Cu (² S)	4s	0,754	1,3	Tl (² P)	6p	0,670	0,55
Zn (¹ S)	4s ²	0,831	1,7	Pb (³ P)	6p ²	0,738	1,1
Ga (² P)	4p	0,664	0,60	Bi (⁴ S)	6p ³	0,732	1,4

стой аппроксимации. Эти параметры содержатся в формуле (3.7) для асимптотического выражения радиальной волновой функции валентного электрона.

Отметим, что если кулоновское взаимодействие электрона с атомным остатком имеет место в основной области нахождения электрона, т.е. нормировка волновой функции определяется этой областью расстояний электрона от атомного остатка, то асимптотический коэффициент валентного s-электрона [14, 21, 59] описывается выражением

$$A = \frac{\gamma^{3/2}(2\gamma)^{1/\gamma}}{\Gamma(1/\gamma)}. \quad (3.8)$$

Это выражение может быть использовано как верхний предел для асимптотического коэффициента и в случае p-электронов.

3.3. Определение асимптотического коэффициента

Продemonстрируем метод определения асимптотического коэффициента A на примере атома гелия, находящегося в основном состоянии. Этот анализ позволяет оценить точность получаемой таким способом информации. Используемые волновые функции, которые включают зависимость от электронных координат, и их параметры следуют в данном случае из вариационного принципа. Простейшей пробной волновой функцией является водородоподобная функция электронов

$$\Psi(r_1, r_2) = C \exp[-Z_{\text{eff}}(r_1 + r_2)], \quad C = \frac{Z_{\text{eff}}^6}{\pi^2},$$

где r_1, r_2 — расстояния электронов от ядра, значение $Z_{\text{eff}} = 27/16$ получено с применением вариационного принципа для атома гелия в основном состоянии. Тогда плотность электронов $\rho(r)$, которая нормируется условием

$$\int_0^\infty \rho(r)r^2 dr = 2,$$

при больших расстояниях r электрона от центра равна

$$\rho(r) = 2 \int_0^\infty |\Psi(r_1, r)|^2 r_1^2 dr_1 = 8Z_{\text{eff}}^3 \exp(-2Z_{\text{eff}}r) = 38,4 \exp(-3,375r).$$

Сравним эту величину с асимптотической плотностью, которая согласно формуле (3.7) равна

$$\rho(r) = 2A^2 r^{-0,511} \exp(-2,687r).$$

Сравнение дает для асимптотического коэффициента

$$A^2(r) = 19,2r^{0,511} \exp(-0,688r). \quad (3.9)$$

Отметим, что эта волновая функция, основанная на вариационном принципе, отвечает потенциалу ионизации атома гелия $I = 23,06$ эВ вместо точного значения 24,56 эВ. Используя пробную волновую функцию электронов в виде

$$\Psi(r_1, r_2) = C [\exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) - \exp(-\beta r_1 - \alpha r_2)],$$

получим из вариационного принципа $\alpha = 1,189, \beta = 2,183$ [23, 31] и для ионизационного потенциала $I = 23,83$ эВ,

что ближе к точному значению. Это ведет к следующему выражению для плотности электрона вдали от центра:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 4 \left[\frac{1}{\alpha^3 \beta^3} + \frac{64}{(\alpha + \beta)^6} \right]^{-1} \times \\ &\times \left[\frac{\exp(-2\alpha r)}{\beta^3} + \frac{16 \exp[-(\alpha + \beta)r]}{(\alpha + \beta)^3} + \frac{\exp(-2\beta r)}{\alpha^3} \right] = \\ &= 3,817 \exp(-2,378r) + 16,57 \exp(-3,372r) + \\ &+ 23,62 \exp(-4,366r), \end{aligned}$$

и квадрат асимптотического коэффициента

$$A^2(r) = r^{0,511} [1,908 \exp(0,309r) + 8,286 \exp(-0,685r) + 11,81 \exp(-1,679r)]. \quad (3.10)$$

Изменение найденного таким способом асимптотического коэффициента в выделенной области расстояний от центра позволяет оценить его точность. Еще один способ оценки точности метода связан с использованием следующих членов разложения волновой функции (3.7) по малому параметру $1/r$. В частности, в случае гелия имеем для асимптотического коэффициента

$$A_1^2 = \frac{A_0^2}{1 + 0,095/r}, \quad (3.11)$$

где индекс указывает использованное приближение для асимптотической волновой функции, величина A_0 подсчитана выше.

Из полученных результатов можно выделить область расстояний, где величина $A(r)$ слабо меняется с r (рис. 3). Это имеет место вблизи экстремума $A(r)$, который наблюдается при $r = 1,65$ для $A_0(r)$ и при $r = 1,55$ для $A_1(r)$. Функция (3.9) имеет максимум при $r = 0,75$. Из этого анализа следует, что использование простых волновых функций ведет к заметной ошибке при определении асимптотического коэффициента. Действительно, взяв область $r = 0,4 - 2,6$, находим, что согласно формуле (3.10) асимптотический коэффициент $A = 2,98 \pm 0,05$ в этой области, согласно формуле (3.11) $A = 2,87 \pm 0,07$, так что на основе этих данных имеем

$$A = 2,9 \pm 0,1. \quad (3.12)$$

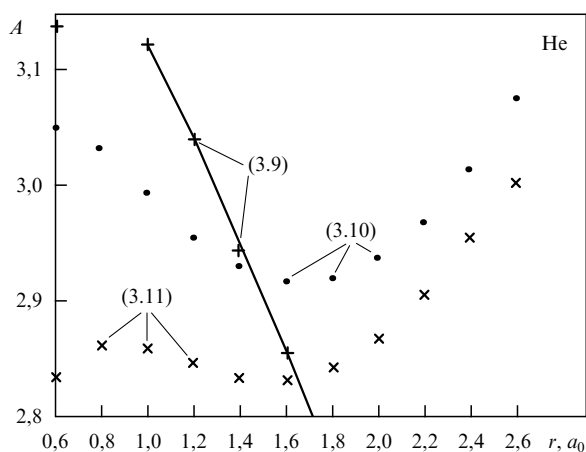


Рис. 3. Определение асимптотического коэффициента A для электронной волновой функции атома гелия на основе формул (3.9)–(3.11).

Формула (3.9) дает $A = 2,8 \pm 0,3$ в этой области, т.е. ошибка при использовании простейшей волновой функции возрастает в несколько раз. Рассмотренный пример показывает, что использование одинаковых волновых функций для валентных электронов ведет к заметной ошибке при определении асимптотического коэффициента.

Ясно, что ошибка в волновых функциях при использовании приближения Хартри–Фока сказывается на точности определения асимптотического коэффициента A . Далее, использование в качестве волновых функций Хартри–Фока их упрощенных версий увеличивает ошибку в асимптотическом коэффициенте, что продемонстрировано выше на примере гелия. В частности, традиционное экспоненциальное приближение для одноэлектронных волновых функций [57, 58, 60] приводит к заметной ошибке в асимптотическом коэффициенте. Более того, для таких волновых функций рассмотренный метод нахождения асимптотического коэффициента может вести к монотонной зависимости $A(r)$, что затрудняет выделение области расстояний r для определения асимптотического коэффициента и его ошибки путем сравнения этих волновых функций с их асимптотическим выражением. Пример гелия подтверждает этот факт.

3.4. Асимптотическая волновая функция электронов в отрицательном ионе

Отрицательные ионы представляют собой связанное состояние электрона с атомом [61, 62]. Энергия связи валентного электрона называется сродством атома к электрону и обозначается EA . Асимптотическое выражение для волновой функции валентного электрона согласно формуле (3.7) имеет следующий вид:

$$R(r) = \frac{A}{r} \exp(-r\gamma), \quad (3.13)$$

где $\gamma = \sqrt{2EA}$. Отметим, что атомы с заполненными электронными оболочками, в частности атомы щелочно-земельных металлов и инертных газов, обычно не образуют отрицательных ионов. Большинство элементов характеризуется одним состоянием отрицательного иона, а для элементов IV группы периодической системы стабильные отрицательные ионы могут находиться в трех разных состояниях. Рисунок 4 содержит информацию о сродстве атомов к электрону. Основные данные рис. 4 взяты из [63], в него включены также данные [64–69]. Точность данных рис. 4 такова, что ошибка содержится в последней приведенной цифре. Слово "Нет" относится к случаям, когда стабильный отрицательный ион для данного элемента не существует. Отметим, что наиболее точный современный метод нахождения энергии сродства основан на определении порога фотораспада отрицательного иона под действием лазерного излучения. Схематически этот метод реализуется в двух версиях. В первом случае пучок отрицательных ионов облучается перестраиваемым лазером, во втором случае частота лазера фиксирована, но измеряется распределение освобождаемых электронов по энергиям. Эти методы определения порога процесса фотоотрыва электрона дополняются рядом приемов, улучшающих точность измерений. В частности, используется пороговая зависимость сечения фотораспада, а длина волны для порога фотораспада сравнивается с положениями

Периодическая система элементов — отрицательных ионов

Период	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	$1s^2 \ ^1S_0$ 1H 0,75420 Водород	$2s^2 \ ^1S_{1/2}$ Нет 2He Гелий								
2	$2s^2 \ ^1S_0$ 3Li 0,6180 Литий	$2p \ ^2P_{1/2}$ 4Be Нет Бериллий	$2p^2 \ ^3P_0$ 0,27972 5B Бор	$4s_{3/2} \ 1,2621$ $2D_{3/2} \ 0,033$ 6C Углерод	$2p^4 \ ^3P_0$ Нет 7N Азот	$2p^5 \ ^2P_{3/2}$ 1,4611103 8O Кислород	$2p^6 \ ^1S_0$ 3,401190 9F Фтор	$2p^6 3s^2 \ ^2S_{1/2}$ Нет 10Ne Неон		
3	$3s^2 \ ^1S_0$ 11Na 0,54793 Натрий	$3p \ ^2P_{1/2}$ 12Mg Нет Магний	$3p^2$ $3P_0 \ 0,4328$ 13Al $1D_2 \ 0,11$ Алюминий	$4s_{3/2} \ 1,385$ $2D_{3/2} \ 0,5272$ $2D_{5/2} \ 0,5255$ $2P_{1/2} \ 0,029$ 14Si Кремний	$3p^4 \ ^3P_0$ 0,7465 15P Фосфор	$3p^5 \ ^2P_{3/2}$ 2,077104 16S Сера	$3p^6 \ ^1S_0$ 3,61269 17Cl Хлор	$3p^6 4s^2 \ ^2S_{1/2}$ Нет 18Ar Аргон		
4	$4s^2 \ ^1S_0$ 19K 0,5015 Калий	$4p \ ^2P_{1/2}$ 20Ca 0,0245 Кальций	$3d 4s^2 4p$ 21Sc $3F_2 \ 0,19$ Скандий $3D_1 \ 0,04$	$3d^3 4s^2 \ ^4F_{3/2}$ 0,08 22Ti Титан	$3d^4 4s^2 \ ^5D_0$ 0,52 23V Ванадий	$3d^5 4s^2 \ ^6S_{5/2}$ 24Cr 0,66 Хром	$3d^6 4s^2 \ ^5D_4$ 25Mn Нет Марганец	$3d^7 4s^2 \ ^4F_{9/2}$ 26Fe 0,151 Железо	$3d^8 4s^2 \ ^3F_4$ 27Co 0,662 Кобальт	$3d^9 4s^2 \ ^2D_{5/2}$ 28Ni 1,16 Никель
	$3d^{10} 4s^2 \ ^1S_0$ 1,235 29Cu Медь	$4p \ ^2P_{1/2}$ Нет 30Zn Цинк	$4p^2 \ ^3P_0$ 0,43 31Ga Галлий	$4s_{3/2} \ 1,2327$ $2D_{3/2} \ 0,4014$ $2D_{5/2} \ 0,3773$ 32Ge Германий	$4p^4 \ ^3P_0$ 0,81 33As Мышьяк	$4p^5 \ ^2P_{3/2}$ 2,02067 34Se Селен	$4p^6 \ ^1S_0$ 3,363590 35Br Бром	$4p^6 5s^2 \ ^2S_{1/2}$ Нет 36Kr Криптон		
5	$5s^2 \ ^1S_0$ 37Rb 0,48592 Рубидий	$5p \ ^2P_{1/2}$ 38Sr 0,048 Стронций	$4d 5s^2 5p$ 39Y $3F_2 \ 0,31$ Иттрий $3D_1 \ 0,16$	$4d^3 5s^2 \ ^4F_{3/2}$ 0,43 40Zr Цирконий	$4d^4 5s^2 \ ^5D_0$ 0,89 41Nb Ниобий	$4d^5 5s^2 \ ^6S_{5/2}$ 42Mo 0,748 Молибден	$4d^6 5s^2 \ ^5D_4$ 43Tc 0,6 Технеций	$4d^7 5s^2 \ ^4F_{9/2}$ 44Ru 1,0 Рутений	$4d^8 5s^2 \ ^3F_4$ 45Rh 1,137 Родий	$4d^9 5s^2 \ ^2D_{5/2}$ 46Pd 0,562 Палладий
	$4d^{10} 5s^2 \ ^1S_0$ 1,302 47Ag Серебро	$5p \ ^2P_{1/2}$ Нет 48Cd Кадмий	$5p^2 \ ^3P_0$ 0,40 49In Индий	$4s_{3/2} \ 1,1121$ $2D_{3/2} \ 0,3976$ $2D_{5/2} \ 0,3046$ 50Sn Олово	$5p^3$ $3P_2 \ 1,047$ $3P_1 \ 0,714$ $3P_0 \ 0,700$ $1D_2 \ 0,131$ 51Sb Сурьма	$5p^5 \ ^2P_{3/2}$ 1,9708 52Te Теллур	$5p^6 \ ^1S_0$ 3,05904 53I Иод	$5p^6 6s^2 \ ^2S_{1/2}$ Нет 54Xe Ксенон		
6	$6s^2 \ ^1S_0$ 55Cs 0,47163 Цезий	$6p \ ^2P_{1/2}$ 56Ba 0,15 Барий	$5d^2 6s^2 \ ^3F_2$ 57La 0,5 Лантан	$5d^3 6s^2 \ ^4F_{3/2}$ Нет 72Hf Гафний	$5d^4 6s^2 \ ^5D_0$ 0,32 73Ta Тантал	$5d^5 6s^2 \ ^6S_{5/2}$ 74W 0,815 Вольфрам	$5d^6 6s^2 \ ^5D_4$ 75Re 0,2 Рений	$5d^7 6s^2 \ ^4F_{9/2}$ 76Os 1,1 Осмий	$5d^8 6s^2 \ ^3F_4$ 77Ir 1,5638 Иридий	$5d^9 6s^2 \ ^2D_{5/2}$ 78Pt 2,128 Платина
	$5d^{10} 6s^2 \ ^1S_0$ 2,30863 79Au Золото	$6p \ ^2P_{1/2}$ Нет 80Hg Ртуть	$6p^2 \ ^3P_0$ 0,4 81Tl Таллий	$6p^3 \ ^4S_{3/2}$ 0,364 82Pb Свинец	$6p^4 \ ^3P_0$ 0,95 83Bi Висмут	$6p^5 \ ^2P_{3/2}$ 1,9 84Po Полоний	$6p^6 \ ^1S_0$ 2,8 85At Астат	$6p^6 7s^2 \ ^2S_{1/2}$ Нет 86Rn Радон		
7	$7s^2 \ ^1S_0$ 87Fr 0,46 Франций	Оболочка валентных электронов Символ  $7d^7 4s^2 \parallel 4f_{9/2}$ Электронный терм								



Рис. 4. Электронное сродство для атомов периодической системы элементов. Погрешность приводимых величин может содержаться в последнем знаке.

хорошо известных резонансных атомных спектральных линий. Такая калибровка позволяет улучшить точность пороговой длины волны. В результате лазерный метод обеспечивает высокую точность получаемых значений энергий сродства атомов к электрону; другие методы определения электронного сродства могут конкурировать с лазерным только в случае сложных молекул.

Асимптотический коэффициент для волновой функции валентного электрона A может быть найден стандартным методом, который описан в предыдущем разделе. Далее мы проделаем эту операцию для отрицательного иона водорода, где два связанных электрона находятся в кулоновском поле протона. Воспользуемся волновой функцией Чандрасекара [70]

$$\Psi(r_1, r_2) = C[\exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) - \exp(-\beta r_1 - \alpha r_2)] \times (1 + c|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \quad (3.14)$$

причем вариационный принцип выбирает следующие параметры для этой волновой функции: $\alpha = 1,039$, $\beta = 0,283$, $c = 0$ в случае двухпараметрического вида волновой функции и $\alpha = 1,075$, $\beta = 0,478$, $c = 0,312$, если используются три параметра. Сродство атома водорода к электрону равно 0,367 эВ в первом случае и 0,705 эВ во втором, а его точное значение составляет 0,754 эВ.

Повторяя операции предыдущего раздела, получим для квадрата асимптотического коэффициента в первом случае

$$A^2(r) = r^2[0,0695 \exp(-0,096r) + 0,540 \exp(-0,852r) + 3,44 \exp(-1,608r)], \quad (3.15)$$

во втором

$$A^2(r) = r^2[(0,102 + 0,0411r + 0,0064r^2) \exp(-0,486r) + (0,660 + 0,218r + 0,0341r^2) \exp(-1,063r) + (2,20 + 0,468r + 0,0729r^2) \exp(-1,68r)]. \quad (3.16)$$

На рисунке 5 приведен асимптотический коэффициент, полученный на основе формул (3.15): $A = 1,07 \pm 0,03$ и (3.16): $A = 1,19 \pm 0,01$, причем r изменяется в обоих случаях от 2 до 5. Выше указана только статистическая ошибка, так что реальная точность данных ниже. Тем не

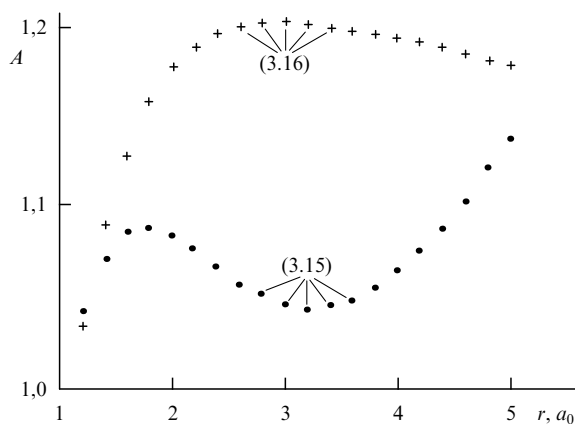


Рис. 5. Определение асимптотического коэффициента A для волновой функции электронов отрицательного иона водорода на основе формул (3.16) и (3.15).

менее точность для отрицательного иона может быть лучше, чем для атома, из-за отсутствия взаимодействия электрона с атомом за его пределами. На основании формул (3.15) и (3.16) имеем для асимптотического коэффициента A значение $1,13 \pm 0,06$ в области $r = 2-5$.

Для определения асимптотического коэффициента можно использовать малость сродства атомов к электрону. Это означает, что размер отрицательного иона значительно превышает размер атома. Тогда формула (3.13) справедлива в основной области нахождения электрона, и из условия нормировки электронной волновой функции имеем

$$A = \sqrt{2\gamma}. \quad (3.17)$$

Это грубое приближение, поскольку атомная область дает вклад в нормировку волновой функции. Можно улучшить точность этого соотношения, используя дополнительную информацию о рассеянии электрона на атоме. В частности, в рамках модели конечного радиуса для атома волновая функция слабосвязанного электрона равна нулю для $r < r_0$, где r_0 — эффективный радиус атома. Поскольку взаимодействие валентного электрона и атома отсутствует при $r > r_0$, решение уравнения Шрёдингера для волновой функции электрона при $r > r_0$ дается формулой (3.13). Тогда из нормировки волновой функции имеем

$$A = \sqrt{2\gamma} \exp(\gamma r_0). \quad (3.18)$$

Как видно, в силу экспоненциальной зависимости асимптотического коэффициента от радиуса атома рассматриваемый эффект необходимо учитывать даже при малом значении параметра γr_0 .

Для нахождения параметра r_0 можно использовать одинаковое поведение свободного и связанного электронов за пределами атома вблизи его границы. Действительно, волновая функция медленного свободного s-электрона, находящегося вне действия атомных полей, имеет вид [4, 71]

$$R_q(r) = \frac{1}{r} \sin(qr - \delta_0),$$

где q — волновой вектор электрона, r — расстояние электрона от атома, фаза рассеяния s-электрона при малых значениях волнового вектора $\delta_0 = -Lq$, где L — длина рассеяния электрона на атоме. Это соотношение справедливо для медленного электрона ($q \ll 1$) и является определением длины рассеяния электрона на атоме L . Как следует отсюда, логарифмическая производная волновой функции электрона на поверхности атома

$$\left. \frac{d \ln[r R_q(r)]}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{1}{r_0 - L}, \quad (3.19)$$

а логарифмическая производная волновой функции (3.13) связанного электрона

$$\left. \frac{d \ln[r R_q(r)]}{dr} \right|_{r=r_0} = -\gamma. \quad (3.20)$$

Поскольку внутри атома и в окрестности его границы поведение свободного и связанного электронов одина-

ково, логарифмические производные их волновых функций совпадают на границе атома, что дает [72]

$$r_0 = L - \frac{1}{\gamma}. \quad (3.21)$$

В частности, в случае отрицательного иона водорода имеем $L = 5,8$, $\gamma = 0,235$, так что $r_0 = 1,55$, и согласно формуле (3.18) имеем $A = 1,0$, что в грубом приближении согласуется с ранее полученным результатом.

Рассмотренная модель конечного радиуса для атома учитывает только обменное взаимодействие свободного или слабосвязанного электрона с внутренними электронами. Это взаимодействие происходит только внутри атома, тогда как вдали от атома взаимодействие электрона с атомом поляризационное. Поляризационное взаимодействие электрона с атомом проявляется в разложении сечения упругого рассеяния медленного электрона на атоме при малых энергиях электрона [73]. Далее мы учтем влияние поляризационного взаимодействия электрона с атомом на волновую функцию слабосвязанного s-электрона в рамках метода [74], а также его роль в формировании асимптотического коэффициента для волновой функции отрицательного иона. Радиальная волновая функция слабосвязанного электрона удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$\frac{d^2}{dr^2} [rR(r)] + \left(\frac{\alpha}{r^4} - \gamma^2 \right) rR(r) = 0, \quad (3.22)$$

где α — поляризуемость атома. Эта волновая функция удовлетворяет граничному условию

$$\left. \frac{d \ln [rR(r)]}{dr} \right|_{r=0} = -\frac{1}{L}. \quad (3.23)$$

Вводя безразмерную переменную $x = r(\gamma^2/\alpha)^{1/4}$ и малый параметр $\beta = (\alpha\gamma^2)^{1/4}$ теории возмущений, приведем это уравнение Шрёдингера к виду

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \beta^2 \left(\frac{1}{x^4} - 1 \right) \varphi = 0,$$

где $\varphi = rR(r)$. Учитывая, что $\beta \ll 1$ и следуя методу работы [74], используем оператор возмущения в виде

$$V = \begin{cases} -\beta^2, & x \leq 1, \\ \frac{\beta^2}{x^4}, & x \geq 1. \end{cases}$$

Тогда уравнение Шрёдингера в нулевом приближении примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{\beta^2}{x^4} \varphi &= 0, & x \leq 1, \\ \frac{d^2 \varphi}{dx^2} - \beta^2 \varphi &= 0, & x \geq 1. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Это уравнение имеет следующее решение [74]:

$$\begin{aligned} \varphi &= Cx \sin\left(\frac{\beta}{x} + \delta\right), & x \leq 1, \\ \varphi &= A \exp(-\beta x), & x \geq 1. \end{aligned} \quad (3.25)$$

В случае $x \geq 1$ полученная волновая функция совпадает с (3.13).

Фаза δ в выражении волновой функции (3.25) может быть найдена в предположении, что в области действия атомных полей волновые функции свободного и связанного электронов одинаковы. Волновая функция свободного электрона вне атома имеет вид

$$\varphi = \text{const} (r - L), \quad (3.26)$$

где L — длина рассеяния электрона на атоме. Волновая функция медленного электрона вне атома удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{\alpha}{r^4} \varphi = 0,$$

решение которого дается формулой (3.25)

$$\varphi = Cx \sin\left(\frac{\beta}{x} + \delta\right).$$

Эта формула преобразуется в $\varphi = C(\beta + \delta x)$ при больших $x \gg \beta$, т.е. при $r \gg \sqrt{\alpha}$. Сравнивая это выражение для волновой функции электрона с формулой (3.26), имеем для фазы δ в формуле (3.25)

$$\delta = -\frac{\sqrt{\alpha}}{L} = -\frac{\beta^2}{\gamma L}. \quad (3.27)$$

В принципе, решение уравнения Шрёдингера позволяет связать параметры L , γ , α путем приравнивания логарифмических производных волновых функций (3.25) при $x = 1$. Эта операция справедлива при $\beta \ll 1$, т.е. если поляризационное взаимодействие относительно слабо в основной области нахождения слабосвязанного электрона. В этом случае

$$\tan(\beta + \delta) = \frac{\beta}{1 + \beta}. \quad (3.28)$$

Сравнивая решение этого уравнения с формулой (3.27), можно определить длину рассеяния электрона на атоме:

$$L = \beta \left[\gamma \left(1 - \frac{1}{\beta} \arctan \frac{\beta}{1 + \beta} \right) \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

В пределе $\beta \rightarrow 0$ это дает $L = 1/\gamma$, что мы имеем из формулы (3.21) для $r_0 = 0$.

Таблица 8 содержит параметры атомов щелочных металлов: их поляризуемость [75], длину рассеяния L [71] для полного нулевого спина электрона и атома, а

Таблица 8. Параметры атомов щелочных металлов и их взаимодействия с электронами (использованы атомные единицы)

Ион (состояние)	γ	L	α	β	L (формула (3.29))	$\bar{r}$	A (формулы (3.18), (3.30))
H ⁻ (1'S)	0,235	5,8	4,5	0,706	6,8	1,5	1,0
Li ⁻ (2'S)	0,213	3,6	162	1,65	12	3,9	1,5
Na ⁻ (3'S)	0,201	4,2	162	1,60	12	4,2	1,5
K ⁻ (4'S)	0,192	0,4	290	1,81	14	5,2	1,7
Rb ⁻ (5'S)	0,189	(-1,8)	320	1,84	14	5,6	1,8
Cs ⁻ (6'S)	0,188	-4,0	400	1,94	15	6,3	2,0

также длину рассеяния, подсчитанную по формуле (3.29) в предположении, что $\beta \ll 1$ и что поляризационное взаимодействие действует на свободный и слабосвязанный электроны сразу за границей атома. Сравнение длин рассеяния в табл. 8 показывает неприменимость рассматриваемой модели для атомов щелочных металлов. Более того, данная модель неспособна объяснить тот факт, что длина рассеяния электрона на тяжелых атомах щелочных металлов становится отрицательной. Причина этого противоречия не связана с приближенным характером решения уравнения (3.22). Она состоит в том, что поляризационное взаимодействие формируется при более далеких расстояниях электрона от атома, чем характерные расстояния нахождения слабосвязанного электрона в отрицательном ионе. Тем самым поляризационное взаимодействие слабосвязанного электрона с атомным остатком не имеет принципиального значения при формировании асимптотического коэффициента для волновой функции этого электрона, тогда как обменное взаимодействие слабосвязанного электрона с внутренними оказывается существенным.

Учитывая результаты проведенного анализа, пренебрежем взаимодействием между слабосвязанным электроном и оставшимся атомом в отрицательном ионе вне атома, тогда как в силу обменного взаимодействия с внутренними электронами слабосвязанный электрон не проникает внутрь атома. Поэтому для определения асимптотического коэффициента волновой функции слабосвязанного электрона мы используем модель конечного радиуса для атома, и асимптотический коэффициент определяется формулой (3.18) с $r_0 = \bar{r}$, где $\bar{r}$ — средний радиус атома. В таблице 8 приведены значения этого параметра [21] для атомов щелочных металлов и также асимптотических коэффициентов для их отрицательных ионов, подсчитанных указанным способом.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что волновая функция валентных электронов атома в пренебрежении релятивистскими эффектами описывается генеалогической схемой, а поведение слабосвязанного валентного электрона вдали от атомного остатка определяется его энергией связи и асимптотическим коэффициентом, который характеризует амплитуду волновой функции слабосвязанного электрона вдали от атомного остатка. При этом обменное взаимодействие этого электрона с электронами атомного остатка, которое выражается в выталкивании электрона из атомного остатка, влияет на значение асимптотического коэффициента.

4. Обменное взаимодействие иона с атомом

4.1. Обменное взаимодействие иона с одноэлектронным атомом на далеких расстояниях

Обменное взаимодействие атомных частиц определяется перекрытием волновых функций электрона, находящегося в поле разных центров. Далее мы определим потенциал обменного взаимодействия иона с собственным атомом, который связан с переходом электрона из поля одного иона в поле другого; природу этого перехода поясняет рис. 6. Сначала рассмотрим случай, когда валентный электрон находится в s-состоянии и система имеет два состояния, которые отвечают нахождению электрона в поле первого или второго иона (см. рис. 6).

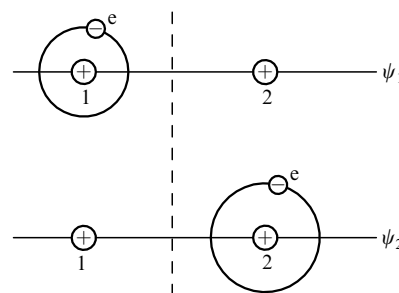


Рис. 6. Электрон в поле двух одинаковых центров. Отражение относительно плоскости симметрии ведет к преобразованиям $\psi_1 \rightarrow \psi_2$, $\psi_2 \rightarrow \psi_1$. Это выбирает собственные функции системы, так что четная волновая функция, сохраняющаяся при отражении, $\psi_g = (\psi_1 + \psi_2)/\sqrt{2}$, а нечетная, изменяющая свой знак при отражении, дается выражением $\psi_u = (\psi_1 - \psi_2)/\sqrt{2}$.

Обозначим волновую функцию электрона в поле первого иона ψ_1 , а ψ_2 — волновая функция электрона в поле второго иона. Гамильтониан электрона имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta + V(r_1) + V(r_2) + \frac{1}{R}. \quad (4.1)$$

Здесь R — расстояние между ядрами, r_1, r_2 — расстояние электрона от соответствующего ядра, $V(r)$ — потенциал взаимодействия электрона с ионом, причем на больших расстояниях от иона он становится кулоновским: $V(r) = -1/r$. Используем симметрию рассматриваемой проблемы, так что плоскость симметрии перпендикулярна к соединяющей ядра линии и делит ее пополам, а отражение электронов относительно этой плоскости сохраняет гамильтониан электронов. Следовательно, собственные состояния электронов делятся на четные и нечетные в соответствии со свойством их волновых функций сохранять или изменять знак при отражении относительно плоскости симметрии. Очевидно, при больших расстояниях между ядрами эти волновые функции являются следующими комбинациями ψ_1 и ψ_2 :

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2). \quad (4.2)$$

Собственные волновые функции взаимодействующих иона и его атома удовлетворяют уравнениям Шрёдингера

$$\hat{H}\psi_g = \varepsilon_g\psi_g, \quad \hat{H}\psi_u = \varepsilon_u\psi_u, \quad (4.3)$$

где $\varepsilon_g(R)$, $\varepsilon_u(R)$ — собственные значения энергии для этих состояний. Мы определяем потенциал обменного взаимодействия иона и атома как

$$\Delta(R) = \varepsilon_g(R) - \varepsilon_u(R). \quad (4.4)$$

Чтобы определить потенциал обменного взаимодействия иона с собственным атомом при больших расстояниях между ядрами, используем следующий метод [76]. Умножим первое уравнение на ψ_u^* , второе на ψ_g^* , возьмем разность полученных уравнений и проинтегрируем ее по объему Ω , который включает в себя полупространство, ограниченное плоскостью симметрии. Так как расстояние между ядрами велико, волновая функция ψ_2 равна нулю внутри этого объема, а волновая

функция ψ_1 равна нулю вне этого объема. Следовательно,

$$\int_{\Omega} \psi_u^* \psi_g \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2},$$

и полученное соотношение принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_g(R) - \varepsilon_u(R)}{2} &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} (\psi_g \Delta \psi_g - \psi_u \Delta \psi_u) \, d\mathbf{r} = \\ &= \int_S \left(\psi_2 \frac{\partial}{\partial z} \psi_1 - \psi_1 \frac{\partial}{\partial z} \psi_2 \right) ds, \end{aligned}$$

где S — плоскость симметрии, которая ограничивает область интегрирования; мы используем соотношения (4.2) с реальными волновыми функциями, и ось z соединяет ядра. Возьмем начало координат в центре линии, соединяющей ядра. Так как электрон находится в s -состоянии в поле каждого иона, его волновые функции в данной системе координат могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi \left(\sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right), \\ \psi_2 &= \psi \left(\sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right), \end{aligned} \quad (4.5)$$

где ρ — расстояние электрона от оси в перпендикулярном к ней направлении. Так как $ds = 2\pi\rho \, d\rho$, из полученного соотношения [76] имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_g(R) - \varepsilon_u(R) &= \int_0^\infty 2\pi\rho \, d\rho \left[\psi \left(\sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right) \times \right. \\ &\times \frac{\partial}{\partial z} \psi \left(\sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right) - \psi \left(\sqrt{\left(z + \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right) \times \\ &\times \left. \frac{\partial}{\partial z} \psi \left(\sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right) \right]_{z=0} = \\ &= \pi R \int_0^\infty d\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho^2} \psi^2 \left(\sqrt{\frac{R^2}{4} + \rho^2} \right) = \pi R \psi^2 \left(\frac{R}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.6)$$

При выводе этой формулы мы использовали очевидное соотношение

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\psi \left(\sqrt{\left(z - \frac{R}{2}\right)^2 + \rho^2} \right) \right]_{z=0} = R \frac{\partial}{\partial \rho^2} \psi^2 \left(\sqrt{\frac{R^2}{4} + \rho^2} \right).$$

Теперь свяжем молекулярную волновую функцию $\psi(r)$ для s -электрона с атомной волновой функцией ψ_{at} , которая дается формулой (3.7) при больших расстояниях от ядра и удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi_{at}) - \frac{1}{r} \psi_{at} = -\frac{\gamma^2}{2} \psi_{at},$$

где $\gamma^2/2$ — энергия связи электрона. Решение для этого уравнения записывается в виде (см. формулу (3.7))

$$\psi_{at}(r) = Ar^{1/\gamma-1} \exp(-\gamma r).$$

Представим молекулярную волновую функцию в виде $\psi(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r})\psi_{at}(r)$ и сравним уравнения Шрёдингера для атомной и молекулярной волновых функций вблизи оси,

где можно использовать асимптотический вид потенциала взаимодействия электрона с ионами $V(r) = -1/r$ в формуле (4.1) для гамильтониана электрона. Итак, из уравнения Шрёдингера для ψ в пренебрежении второй производной χ вблизи оси имеем

$$\gamma \frac{\partial \chi}{\partial r_1} + \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_2} \right) \chi = 0.$$

Решив это уравнение, мы свяжем молекулярную волновую функцию s -электрона вблизи оси с атомной волновой функцией, что позволит выразить потенциал обменного взаимодействия иона со своим атомом через асимптотические параметры валентного s -электрона в атоме [13]:

$$\Delta = A^2 R^{2/\gamma-1} \exp\left(-R\gamma - \frac{1}{\gamma}\right). \quad (4.7)$$

В частности, для потенциала обменного взаимодействия протона и атома водорода в основном состоянии [4, 77] эта формула дает

$$\Delta = \frac{4}{e} R \exp(-R).$$

Формула (4.7) представляет собой асимптотическое выражение для потенциала обменного взаимодействия одноэлектронного атома с валентным s -электроном и его атомного остатка. Критерий справедливости этой формулы имеет вид

$$R\gamma \gg 1, \quad R\gamma^2 \gg 1. \quad (4.8)$$

Формула (4.7) допускает обобщение. Рассмотрим обменное взаимодействие одноэлектронного атома с его ионом, если орбитальный момент электрона равен l , а его проекция на молекулярную ось равна μ . Волновая функция электрона имеет вид $\psi(\mathbf{r}) = Y_{l\mu}(\theta, \varphi)\Phi(r)$, где r, θ, φ — сферические координаты электрона, когда его центр находится у соответствующего ядра и ось z направлена вдоль молекулярной оси. Для определения потенциала обменного взаимодействия используем процедуру вывода формулы (4.7) для s -электрона и произведем изменения в интегрировании по $d\rho$. Тогда получим

$$\Delta \sim \int_0^\infty |Y_{l\mu}(\theta, \varphi)|^2 \Phi^2(r) \rho \, d\rho,$$

где $r = \sqrt{R^2/4 + \rho^2}$ — расстояние от каждого ядра до электрона, находящегося в плоскости симметрии. Так как $\Phi(r) \sim \exp(-\gamma r)$, интеграл сходится при малых ρ ($\rho \sim \sqrt{R/\gamma} \ll R$) (см. также рис. 7). Тогда

$$\Phi(r) = \Phi\left(\frac{R}{2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \rho^2}{R}\right),$$

что отвечает малым углам $\theta = 2\rho/r$, и так как $Y_{l\mu}(\theta, \varphi) \sim \theta^\mu$ для $\theta \ll 1$, имеем

$$\Delta_\mu = \Delta_0 \int_0^\infty \exp\left(-\frac{2\gamma \rho^2}{R}\right) \left| \frac{Y_{l\mu}(\theta, 0)}{\theta^\mu} \right|^2 \left| \frac{2\rho}{R} \right|^{2\mu} \frac{4\gamma \rho}{R} \, d\rho,$$

где Δ_0 — потенциал обменного взаимодействия, определяемый по формуле (4.7) для нулевого орбитального момента валентного электрона, который имеет ту же радиальную волновую функцию. Так как потенциал

обменного взаимодействия не зависит от знака μ , далее берем проекцию момента положительной. В результате потенциал обменного взаимодействия одноэлектронного взаимодействия атома с собственным ионом оказывается равным [10, 14]

$$A_\mu = A^2 R^{2/\gamma-1-\mu} \exp\left(-R\gamma - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{(2l+1)(l+\mu)!}{(l-\mu)! \mu! (2\gamma)^\mu}. \quad (4.9)$$

Таким образом, в случае бесструктурных ионов и ненулевого орбитального момента электрона потенциал обменного взаимодействия зависит от проекции электронного момента m на молекулярную ось и дается формулой [10, 14, 78, 79]

$$A_{lm} = A_0 \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{(l-|m|)! |m|! (R\gamma)^{|m|}}, \quad (4.10)$$

где l — орбитальный момент электрона, A_0 — потенциал обменного взаимодействия для s -электрона с той же радиальной волновой функцией валентного электрона. Отсюда найдем отношение потенциалов обменного взаимодействия в случае перехода p -электрона с разными проекциями орбитального момента

$$\frac{A_{11}(R)}{A_{10}(R)} = \frac{2}{R\gamma}. \quad (4.11)$$

Это отношение мало при больших расстояниях между ядрами. Формула (4.11) относится к одноэлектронному атому и большим расстояниям между ядрами в соответствии с критерием (4.8). Данный потенциал обменного взаимодействия определяется перекрытием электронных волновых функций, соответствующих нахождению электрона в поле первого и второго ионов (рис. 7). Согласно критерию (4.8) эта формула не подходит для высоковозбужденных атомов и относится к основному и нижним возбужденным состояниям атома.

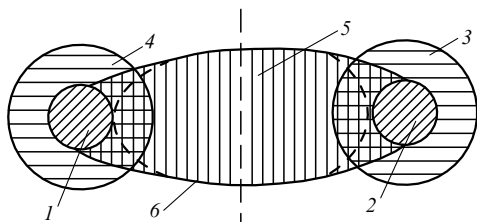


Рис. 7. Области координат электронов, определяющие потенциал обменного взаимодействия иона со своим атомом: 1, 2 — внутренние области, где в основном находится электрон; 3, 4 — области, где справедливо асимптотическое выражение для атомных волновых функций; 5 — область, где справедливо квазиклассическое описание связанных электронов (она ограничена пунктиром); 6 — область, дающая основной вклад в потенциал обменного взаимодействия иона и атома. Так как объем области 6 порядка R^2 , где R — расстояние между ядрами, и области 1, 2 занимают объем порядка атомной величины, то, используя только асимптотическую область нахождения электрона, можно определить потенциал обменного взаимодействия иона с атомом с точностью порядка $1/R^2$.

4.2. Ион-атомное обменное взаимодействие для легких атомов

В случае легких атомов можно пренебречь релятивистскими взаимодействиями и сконструировать атом в

рамках LS -схемы атома. Это означает, что разность энергий молекулярного иона для разных проекций орбитального момента на молекулярную ось значительно превышает тонкое расщепление уровней атома или иона. При этом квантовыми числами рассматриваемого молекулярного иона являются квантовые числа атома L, S, M_L, M_S и квантовые числа иона l, s, m, m_s . Мы суммируем моменты электрона $l_e, 1/2$ и моменты иона l, s в моменты атома L, S , и далее спин атома S и спин другого иона s суммируются в полный спин I молекулярного иона. Используя формулу (3.1) для атомной волновой функции в рамках генеалогической схемы и подставляя ее в выражение для потенциала обменного взаимодействия, получим [10, 11, 14, 79]

$$\begin{aligned} \Delta &= n(G_{ls}^{LS})^2 \sum_{\mu, m', M'_L} \sum_{\sigma, \sigma', m_s, m'_s} \sum_{M_S, M'_S} \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m & M_L \end{bmatrix} \times \\ &\times \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m' & M_L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & s & S \\ \sigma & m_s & M_S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & s & S \\ \sigma' & m'_s & M'_S \end{bmatrix} \times \\ &\times \begin{bmatrix} s & S & I \\ m_s & M_S & M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s & S & I \\ m'_s & M'_S & M \end{bmatrix} A_\mu = \\ &= n(G_{ls}^{LS})^2 \sum_{\mu} \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m & m+\mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & M_L - \mu & M_L \end{bmatrix} \times \\ &\times (2S+1) \begin{Bmatrix} s & \frac{1}{2} & S \\ s & I & S \end{Bmatrix} A_\mu = \\ &= n \frac{I+1/2}{2s+1} (G_{ls}^{LS})^2 \sum_{\mu} \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m & m+\mu \end{bmatrix} \times \\ &\times \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & M_L - \mu & M_L \end{bmatrix} A_\mu, \end{aligned} \quad (4.12)$$

где M — проекция полного спина I на молекулярную ось. Результат не зависит от этой величины, поскольку влияние спина на потенциал обменного взаимодействия проявляется только за счет принципа Паули, и тонкое расщепление уровней предполагается малым. Были использованы свойства коэффициентов Клебша–Гордана, причем их суммирование по проекциям спина ведет к $6j$ -символу Вигнера, который обозначается фигурными скобками, и его величина использована. Формула (4.12) дает асимптотическое выражение для потенциала обменного взаимодействия атома со своим ионом в рамках LS -схемы сложения моментов. Критерий справедливости этого выражения дается формулой (4.8).

Потенциал обменного взаимодействия слабо зависит от полного спина I молекулярного иона. Действительно, расщепление уровней, отвечающее разному полному спину молекулярного иона, при больших расстояниях R между ядрами имеет вид $\exp(-2\gamma R)$, поскольку этот потенциал обменного взаимодействия определяется перекрытием волновых функций двух переставляемых электронов, относящихся к разным атомным частицам. Так как этот потенциал обменного взаимодействия относительно мал, можно усреднить формулу (4.12) по полному спину молекулярного иона. Далее, поскольку потенциал обменного взаимодействия A_μ уменьшается с ростом μ как $R^{-\mu}$, можно ограничиться членами с минимальным значением μ в формуле (4.12), которая

принимает вид [10, 11, 14, 79]

$$\Delta(l_e \mu, l m s, L M_L S) = \frac{\bar{I} + 1/2}{2s + 1} n(G_{ls}^{LS})^2 \times \\ \times \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & m & m + \mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & M_L - \mu & M_L \end{bmatrix} \Delta_\mu, \quad (4.13)$$

где Δ_μ дается формулой (4.9). Формула (4.13) относится к случаю "а" по Хунду, когда релятивистские взаимодействия относительно малы. Используемый метод позволяет выразить потенциал обменного взаимодействия иона с атомом через асимптотические параметры волновой функции валентного электрона в атоме. Полученные формулы дают первый член асимптотического разложения для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом при больших расстояниях между ядрами. Следующий член этого разложения по малому параметру теории порядка $1/R$ от первого члена.

4.3. Ион-атомное обменное взаимодействие для легких атомов с валентными р-электронами

Формула (4.13) для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом справедлива в пределе, когда релятивистские взаимодействия малы. Это означает, что расщепление энергии за счет дальнедействующего взаимодействия иона с атомом значительно превышает спин-орбитальное взаимодействие для иона и атома и ведет к квантовым числам атома L, M_L, S и атомного иона l, m, s как к квантовым числам молекулярного иона, причем осью квантования является линия, соединяющая атом и ион. Далее мы получим критерий справедливости такой схемы. Расщепление уровней энергии по проекциям орбитальных моментов иона и атома определяется дальнедействующим взаимодействием иона и атома, которое имеет вид

$$U(R) = \frac{Q_{at}}{R^3} + \frac{Q_i Q_{at}}{R^5}, \quad (4.14)$$

где Q_{at} и Q_i — компоненты тензоров квадрупольного момента атома и иона вдоль оси молекулярного иона, R — расстояние между атомом и ионом. Формула (4.14) является разложением по малому параметру $1/R$, так что первый член разложения отвечает взаимодействию заряда с квадрупольным моментом атома, а второй член относится к взаимодействию квадрупольных моментов иона и атома. Формула (4.13) справедлива, если первый член в формуле (4.14) превышает тонкое расщепление уровней атома, а второй превышает тонкое расщепление уровней иона.

Квадрупольный момент атомной частицы [80, 81]

$$Q = 2 \sum_i \langle r_i^2 P_2(\cos \theta_i) \rangle = 2 \sum_i \frac{l_i(l_i + 1) - 3m_i^2}{(2l_i - 1)(2l_i + 3)} \bar{r}_i^2, \quad (4.15)$$

где r_i, θ_i — сферические координаты i -го электрона, l_i, m_i — момент этого электрона и его проекция на направление поля, действующего на частицу. Так как

$$\sum_{l=-m}^m [l(l+1) - 3m^2] = 0,$$

то заполненные электронные оболочки не дают вклада в квадрупольный момент атома, и он определяется валентными электронами.

Используя выражение (3.1) для атомной волновой функции, получим для квадрупольного момента атома после суммирования по проекциям спина

$$Q(LSM_L) = n \sum_{ls\mu} q_\mu |G_{ls}^{LS}(l_e, n)|^2 \begin{bmatrix} l_e & l & L \\ \mu & M_L - \mu & M_L \end{bmatrix}^2. \quad (4.16)$$

Здесь L, M_L, S — орбитальный момент, его проекция на направление поля и спин атома соответственно, l_e — момент валентного электрона, μ — его проекция на направление поля, n — число одинаковых валентных электронов, l и s — орбитальный момент и спин атомного остатка. При этом одноэлектронный квадрупольный момент иона равен в обычных единицах (e — заряд электрона)

$$q_\mu = 2e \frac{l_e(l_e + 1) - 3\mu^2}{(2l_e - 1)(2l_e + 3)} \bar{r}^2. \quad (4.17)$$

Здесь величина $\bar{r}^2$ относится к валентному электрону. Рассматривая случай электронной оболочки p^n , имеем

$$Q(p^n, LSM_L) = \frac{2n}{5} e \bar{r}^2 \sum_{ls\mu} (2 - 3\mu^2) |G_{ls}^{LS}(p^n)|^2 \times \\ \times \begin{bmatrix} 1 & l & L \\ \mu & M_L - \mu & M_L \end{bmatrix}^2. \quad (4.18)$$

В таблице 9 даны значения приведенных квадрупольных моментов для атомов в основном состоянии с валентными р-оболочками.

Таблица 9. Величины $Q(p^n, LS, M_L)/\bar{r}^2$ для основного состояния атомов с электронными рⁿ-оболочками

Состояние	(p) ² P	(p ²) ³ P	(p ³) ⁴ S	(p ⁴) ³ P	(p ⁵) ² P
$M_L = 0$	4/5	-4/5	0	4/5	-4/5
$ M_L = 1$	-2/5	2/5	—	-2/5	2/5

Из формулы (4.16) вытекают общие свойства квадрупольного момента атома. Первое свойство

$$Q(p^n, LS, M_L) = Q(p^n, LS, -M_L) \quad (4.19a)$$

следует из преобразования $\mu, M_L \rightarrow -\mu, -M_L$ в выражении для квадрупольного момента атома.

Второе свойство квадрупольного момента атома использует аналогию между электроном и дыркой. Это дает

$$Q(p^n, LS, M_L) = -Q(p^{6-n}, LS, M_L). \quad (4.19b)$$

Отметим, что квадрупольные моменты отдельного валентного электрона и дырки имеют разный знак. Это может быть объяснено разным знаком заряда электрона и дырки.

Третье свойство связано с суммированием по проекциям момента атома, которое эквивалентно усреднению по направлению поля и дает

$$\sum_{M_L} Q(p^n, LS, M_L) = 0. \quad (4.19b)$$

Формула (4.18) для квадрупольного момента позволяет определить эту величину для атомов с ненулевым

орбитальным моментом, содержащих несколько электронов и незаполненную электронную оболочку. В частности, табл. 9 содержит приведенные квадрупольные моменты атомов с незаполненной р-оболочкой, и проведенное рассмотрение справедливо при выполнении следующих критериев:

$$\frac{Q_{at}}{R^3} \gg \Delta_f^{at}, \quad \frac{Q_{at}Q_i}{R^5} \gg \Delta_f^i, \quad (4.20)$$

где Δ_f^{at} , Δ_f^i — энергии тонкого расщепления уровней для атома и иона соответственно. Отметим, что энергия рассматриваемого молекулярного иона согласно формуле (4.19a) зависит только от $|M_L|$ и $|m|$.

Теперь наша задача состоит в определении потенциала обменного взаимодействия иона с атомом в случае валентных р-электронов при выполнении критерия (4.20). Используя аналогию в переходе валентного электрона и дырки, мы получим одинаковый вид потенциалов обменного взаимодействия для элементов III и VIII групп, для элементов IV и VII групп, а также для элементов V и VI групп периодической системы элементов.

В случае атомов III группы периодической системы элементов с одним валентным р-электроном и ионов VIII группы с одной валентной р-дыркой, когда основные состояния атома и иона отвечают электронным термам 1S и 2P , потенциал обменного взаимодействия атома и иона зависит от проекции момента участвующих в переходе электрона или дырки и согласно формуле (4.13) имеет вид

$$\Delta_{M_L} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline M_L = -1 & M_L = 0 & M_L = +1 \\ \hline \Delta_{11} & \Delta_{10} & \Delta_{11} \\ \hline \end{array}, \quad (4.21)$$

причем связь одноэлектронных потенциалов обменного взаимодействия с разной проекцией момента электрона дается формулой (4.11).

Введем угол θ между осью квантования, на которую проекция момента валентного электрона или дырки равна нулю, и молекулярной осью. Тогда для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом для элементов III и VIII групп периодической таблицы элементов получим

$$\Delta(\theta) = \Delta_{10} \cos^2 \theta + \Delta_{11} \sin^2 \theta. \quad (4.22)$$

Для элементов IV группы периодической таблицы электронными термами основного состояния атома и иона являются $(p^2)^3P$ и $(p^2)^2P$, т.е. орбитальные моменты атома и иона $l = L = 1$ равны в этом случае. Следующие параметры иона и атома включены в формулу (4.13): $n = 2$, $G_{Is}^{LS} = 1$, и полный спин молекулярного иона может принимать значения $I = 1/2, 3/2$ с вероятностью $1/3$ и $2/3$ соответственно. Усреднение дает $\bar{I} + 1/2 = 5/3$. Используя значения коэффициентов Клебша–Гордана, получаем следующую матрицу для приведенного потенциала обменного взаимодействия иона с атомом Δ_{mM_L} :

$$\Delta(m, M_L) = \frac{5}{3} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & M_L = -1 & M_L = 0 & M_L = 1 \\ \hline m = -1 & \Delta_{10} & \Delta_{11} & \Delta_{10} \\ m = 0 & \Delta_{11} & 2\Delta_{11} & \Delta_{11} \\ m = 1 & \Delta_{10} & \Delta_{11} & \Delta_{10} \\ \hline \end{array}. \quad (4.23)$$

Здесь m , M_L — начальные проекции орбитального момента иона и атома; после перехода электрона с проекцией орбитального момента μ на молекулярную ось конечные значения проекций орбитального момента иона и атома становятся равными $m + \mu$ и $M_L - \mu$. В силу соотношения

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = 0$$

проекция момента переходящего электрона отлична от нуля при нулевой проекции моментов атома и иона. Матрица (4.23) дает для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом как функции углов между осями квантования и молекулярной осью

$$\Delta(\theta) = \frac{5}{3} [\Delta_{10} \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 + \Delta_{11} (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2)], \quad (4.24)$$

где θ_1, θ_2 — углы между молекулярной осью, соединяющей ядра, и осями квантования для атома и иона соответственно, так что проекция орбитального момента на ось квантования равна нулю.

В случае атомов VII группы периодической таблицы элементов основное состояние атома $(p^5)^2P$, основное состояние иона $(p^4)^3P$ и параметры потенциала обменного взаимодействия в формуле (4.13) следующие: $n = 5$, $G_{Is}^{LS} = \sqrt{3/5}$. Хотя эти величины отличаются от соответствующих параметров, относящихся к элементам IV группы периодической таблицы, мы получаем ту же матрицу Δ_{mM_L} для потенциала обменного взаимодействия атома и иона, что и для атомов IV группы. Это еще раз подтверждает аналогию в потенциале обменного взаимодействия иона и атома, когда он определяется переходом р-электрона или р-дырки.

В случае атомов V группы периодической таблицы элементов имеем основное электронное состояние атома $(p^3)^4S$, основное электронное состояние иона $(p^2)^3P$ и $M_L = 0$. Получаем следующие параметры потенциала обменного взаимодействия иона с атомом в формуле (4.13): $n = 3$, $G_{Is}^{LS} = 1$. Полный спин молекулярного иона может принимать значения $I = 1/2, 3/2, 5/2$ с вероятностями этих состояний $1/6, 1/3$ и $1/2$ соответственно, так что усреднение дает $\bar{I} = 11/6$. С учетом $\bar{I}$ потенциал обменного взаимодействия иона с атомом на основе формулы (4.13) записывается как

$$\begin{aligned} \Delta(m) &= 3 \left(\bar{I} + \frac{1}{2} \right) \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \mu & m & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \mu & -\mu & 0 \end{bmatrix} \Delta_\mu = \\ &= 7 \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \mu & m & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \mu & -\mu & 0 \end{bmatrix} \Delta_\mu, \end{aligned} \quad (4.25)$$

где μ — проекция момента переходящего электрона на молекулярную ось, m — тот же параметр для иона, и из характера суммирования моментов имеем $\mu = -m$. Матрица для приведенного потенциала обменного взаимодействия иона с атомом после усреднения по полному спину I молекулярного иона имеет вид

$$\Delta(m) = \frac{7}{3} \begin{array}{|c|c|c|} \hline m = -1 & m = 0 & m = 1 \\ \hline \Delta_{11} & \Delta_{10} & \Delta_{11} \\ \hline \end{array}. \quad (4.26)$$

Эта матрица подобна полученной для перехода р-электрона между двумя бесструктурными ионами.

Вводя угол θ между молекулярной осью и осью квантования, на которую проекция орбитального момента иона равна нулю, получим для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом выражение

$$\Delta(\theta) = \frac{7}{3} (A_{10} \cos^2 \theta + A_{11} \sin^2 \theta), \quad (4.27)$$

которое с точностью до множителя совпадает с полученным для перехода р-электрона между двумя бесструктурными ионами (4.21). Эта аналогия относится также к потенциалу обменного взаимодействия (4.22) для атомов VIII группы периодической таблицы элементов.

В случае взаимодействия, относящегося к атомам VI группы периодической таблицы элементов, имеем основное состояние атома $(p^4)^3P$, основное состояние иона $(p^3)^4S$ и следующие параметры формулы (4.13) для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом: $n = 4$, $G_{LS}^{LS} = 1/\sqrt{3}$. При этом мы получаем такую же матрицу потенциала обменного взаимодействия иона с атомом, что и для элементов V группы периодической таблицы. Таким образом, это подтверждает аналогию в переходе р-электрона и р-дырки для потенциала обменного взаимодействия иона с атомом.

Хотя мы ограничились основными состояниями иона и его атома, представленная схема построения потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом является общей. Будучи усредненным по полному спину молекулярного иона I , потенциал обменного взаимодействия зависит от проекций орбитальных моментов иона m и атома M_L на молекулярную ось. Такое рассмотрение соответствует LS -схеме сложения моментов для иона и атома, поэтому мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием. Тем самым полученные выражения относятся к следующей иерархии взаимодействий:

$$V_{ex} \gg U(R) \gg \Delta(R), \quad (4.28)$$

где V_{ex} — характерный потенциал обменного взаимодействия валентных электронов внутри иона и атома, $U(R)$ — потенциал взаимодействия иона и атома при больших расстояниях R между ядрами, $\Delta(R)$ — потенциал обменного взаимодействия иона и атома. В рамках LS -схемы сложения моментов для атома и иона мы считаем относительно большой энергию возбуждения внутри электронной оболочки; этот критерий выполняется для легких атомов и ионов. Подобным образом можно построить матрицу потенциала обменного взаимодействия для возбужденных состояний иона и атома в рамках данных электронных оболочек.

Поскольку потенциал обменного взаимодействия определяется переходом одного валентного электрона и этот электрон переносит определенный момент и спин, имеются правила отбора для одноэлектронного обменного взаимодействия иона и атома. В частности, в случае перехода р-электрона эти правила отбора имеют вид

$$|L - I| \leq 1, \quad |S - s| \leq \frac{1}{2}. \quad (4.29)$$

Эти правила отбора следуют из свойств коэффициентов Клебша–Гордана в формуле (4.13). Если указанные условия не выполняются, потенциал обменного взаимодействия иона с атомом равен нулю в масштабе одно-

электронных потенциалов взаимодействия. В частности, этот потенциал обменного взаимодействия равен нулю для элементов V группы периодической таблицы, если атом находится в основном состоянии $(p^3)^4S$, а ион — в возбужденном состоянии $(p^2)^1D$ или $(p^2)^1S$, а также для элементов VI группы периодической таблицы для возбужденных состояний атома $(p^4)^1D$ или $(p^4)^1S$ и основного состояния иона $(p^3)^4S$. В этих случаях добавление электрона к иону не позволяет образовывать атом с данным спином, т.е. критерий (4.29) нарушается. Подобным образом получаем, что потенциал обменного взаимодействия атомов V группы периодической таблицы в возбужденном состоянии $(p^3)^2S$ и их ионов в возбужденном состоянии $(p^2)^1D$ равен нулю.

4.4. Обменное взаимодействие иона с атомом в случае "с" сложения моментов по Хунду

Проведенный выше анализ относится к случаю "а" сложения моментов по Хунду [7, 8], и критерий (4.20) позволяет взять проекции орбитальных моментов атома и иона M_L , m на соединяющую ядра ось в качестве квантовых чисел молекулярного иона. Далее мы обсудим другие способы сложения моментов, которые рассматриваются как разные случаи сложения моментов по Хунду. Следуя классическому анализу Хунда [7, 8], возьмем три типа взаимодействия для двухатомной молекулы. Первый тип, так называемое взаимодействие орбитального момента с молекулярной осью V_e , включает в себя обменное взаимодействие внутри атомов V_{ex} и взаимодействие между атомами $U(R)$ в пренебрежении релятивистскими эффектами. Ранее мы рассматривали такие взаимодействия, в результате которых электронные термы характеризуются определенной проекцией орбитального момента молекулы на молекулярную ось. Второй тип взаимодействия с потенциалом Δ_f включает спин-орбитальное и другие релятивистские взаимодействия. Третий тип взаимодействия, обозначаемый как V_r и часто называемый кориолисовым взаимодействием, учитывает взаимодействие орбитального и спинового моментов с вращением оси. В зависимости от соотношения между потенциалами этих взаимодействий реализуется определенный характер сложения моментов молекулы, что ведет к соответствующим квантовым числам молекулы. Возможные типы соотношения между указанными потенциалами взаимодействия ведут к различным пределам, которые известны как случаи сложения моментов по Хунду. Различные случаи сложения моментов по Хунду собраны в табл. 10 с указанием квантовых чисел для описания электронных состояний молекулы в этих случаях.

В таблице 10 приведена стандартная классификация случаев сложения моментов по Хунду, как это было представлено Малликоном (R.S. Mulliken) в 1930 г. [7]. Анализируя проблему резонансной перезарядки, достаточно ограничиться только случаями "а" и "с" по Хунду. Выше мы рассмотрели случай "а" сложения моментов по Хунду для обменного взаимодействия иона и атома, находящихся на далеких расстояниях. Тогда в силу слабости взаимодействия иона и атома по сравнению с обменным взаимодействием электронов внутри иона и атома квантовые числа взаимодействующих атомных частиц остаются квантовыми числами составленной из них молекулы. Дополнительно к этому электронные

Таблица 10. Случаи сложения моментов по Хунду

Случай по Хунду	Соотношение	Квантовые числа
a	$V_e \gg \Delta_f \gg V_r$	A, S, S_n
b	$V_e \gg V_r \gg \Delta_f$	A, S, S_N
c	$\Delta_f \gg V_e \gg V_r$	Ω
d	$V_r \gg V_e \gg \Delta_f$	L, S, L_N, S_N
e	$V_r \gg \Delta_f \gg V_e$	J, J_N

Примечание. Здесь L — орбитальный момент электронов, S — полный спин электронов, J — полный момент электронов, направленный вдоль молекулярной оси, A — проекция орбитального момента электронов на молекулярную ось, Ω — проекция полного момента электронов J на молекулярную ось, S_n — проекция электронного спина на молекулярную ось, L_N, S_N, J_N — проекции этих моментов на направление вращательного момента ядер N .

термы вырождены как по полному электронному спину молекулы, так и по его проекции на ось молекулы, и квантовыми числами квазимолекулы при больших расстояниях между ядрами являются l, m, s и L, M_L, S , что мы использовали выше.

В случае "с" сложения моментов по Хунду мы ограничимся спин-орбитальным взаимодействием для каждого электрона и пренебрежем другими релятивистскими взаимодействиями. Это позволяет использовать jj -схему сложения моментов для отдельной атомной частицы, и, поскольку обменное взаимодействие атома и иона мало по сравнению с обменным взаимодействием внутри каждой атомной частицы, а оно в свою очередь мало по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием, квантовые числа атома и иона остаются квантовыми числами составленного из них молекулярного иона при больших расстояниях между ядрами. Следовательно, квантовыми числами молекулярного иона для случая "с" сложения моментов по Хунду являются J, M_J , полный момент электронов атома и его проекция на молекулярную ось, а также j, m_j , и такие же квантовые числа и для иона.

Рассмотрим потенциал обменного взаимодействия иона с атомом для случая "с" сложения моментов по Хунду и перехода р-электрона между бесструктурными ионами. Тогда спин-орбитальное взаимодействие велико по сравнению с электростатическим взаимодействием иона с атомом, и квантовыми числами молекулярного иона являются j, m_j — полный момент электрона и его проекция на молекулярную ось. Получим следующие соотношения между потенциалами обменного взаимодействия иона и атома Δ_{jm_j} в случае "с" сложения моментов по Хунду и этими величинами Δ_{lm} для случая "а" сложения моментов по Хунду, когда они определяются формулой (4.10):

$$\Delta_{1/2, 1/2} = \frac{1}{3} \Delta_{10} + \frac{2}{3} \Delta_{11}, \quad \Delta_{3/2, 1/2} = \frac{2}{3} \Delta_{10} + \frac{1}{3} \Delta_{11},$$

$$\Delta_{3/2, 3/2} = \Delta_{11}. \quad (4.30)$$

Эта связь устанавливается простым способом на основе соотношения между волновыми функциями рассматриваемых состояний и выражений для коэффициентов Клебша–Гордана. Таким образом, поведение электронных термов квазимолекулы, составленной из иона и его атома, зависит от характера сложения электронных моментов.

Вводя угол θ между осью квантования для электронного момента и молекулярной осью, получим следующее выражение для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом для случая "с" сложения моментов по Хунду при переходе р-электрона между бесструктурными ионами:

$$\Delta_{1/2} = \frac{1}{3} \Delta_{10} + \frac{2}{3} \Delta_{11},$$

$$\Delta_{3/2}(\theta) = \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \cos^2 \theta \right) \Delta_{10} + \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right) \Delta_{11}, \quad (4.31)$$

где величины Δ_{10} и Δ_{11} относятся к случаю "а" сложения моментов по Хунду и даются формулой (4.10).

Очевидно, в случае "с" сложения моментов по Хунду, когда спин-орбитальное взаимодействие является основным, можно использовать jj -схему сложения моментов в атоме и ионе. При этом характер сложения моментов оказывается проще, чем для LS -схемы, в силу более низкой симметрии электронных оболочек. Поэтому потенциал обменного взаимодействия иона с атомом выражается через одноэлектронный потенциал обменного взаимодействия более простым способом. Таблица 11 содержит параметры электронных оболочек, содержащих р-электроны, для основного состояния атомов и ионов. Отметим, что в рамках jj -схемы сложения моментов аналогия в переходе р-электрона и р-дырки теряется из-за разных знаков энергии спин-орбитального взаимодействия для электрона и дырки. Поэтому потенциал обменного взаимодействия иона и атома может быть разным, если оболочки атома и иона, состоящие из р-электронов, заменяются оболочками, содержащими те же р-дырки.

Таблица 11. Электронные термы основных состояний атомов с р-электронной оболочкой для LS - и jj -схем сложения моментов (Δ — потенциал обменного взаимодействия иона с атомом для случая "с" сложения моментов по Хунду)

Оболочка	J	LS -схема	jj -схема	Δ
p	1/2	$^2P_{1/2}$	$[1/2]^1$	$\Delta_{1/2}$
p ²	0	3P_0	$[1/2]^2$	$\Delta_{1/2}$
p ³	3/2	$^4S_{3/2}$	$[1/2]^2[3/2]^1$	$\Delta_{3/2}$
p ⁴	2	3P_2	$[1/2]^1[3/2]^3$	0
p ⁵	3/2	$^2P_{3/2}$	$[1/2]^2[3/2]^3$	$\Delta_{1/2}$
p ⁶	0	1S_0	$[1/2]^2[3/2]^4$	$\Delta_{3/2}$

Потенциал обменного взаимодействия для находящихся в основном состоянии атома и его иона элементов VI группы периодической таблицы равен нулю, поскольку такое взаимодействие возможно только при обмене двумя электронами. Отметим, что в случае "а" сложения моментов по Хунду для элементов всех групп периодической таблицы одноэлектронный потенциал обменного взаимодействия иона со своим атомом отличен от нуля для р-оболочек электронов и для основных состояний атомов и ионов.

Принципиальная разница между случаями "а" и "с" сложения моментов по Хунду для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом с незаполненными р-оболочками состоит в более низкой симметрии для случая "с". Тогда электронная оболочка делится на две независимые подоболочки с $j = 1/2$ и $j = 3/2$, и критерий одноэлектронного перехода требует вместо

(4.29), чтобы разность чисел электронов с данным значением j для взаимодействующих иона и атома не превышала единицу. Этот критерий нарушается чаще, чем (4.29).

Таким образом, мы получили, что потенциал обменного взаимодействия иона с собственным атомом определяется переходом электрона между ионами и при больших расстояниях между ядрами он убывает экспоненциально с ростом расстояния. Потенциал обменного взаимодействия зависит от характера связи переходящего электрона со своим атомным остатком, а тот, в свою очередь, от симметрии взаимодействующих атомных частиц.

5. Резонансная перезарядка иона на собственном атоме при медленных столкновениях

5.1. Особенности процесса резонансной перезарядки

Процесс резонансной перезарядки происходит согласно следующей схеме:



В результате этого процесса валентный электрон переходит из поля одного атомного остатка в поле другого. При медленных столкновениях, когда скорость столкновения мала по сравнению с характерной скоростью валентного электрона, интенсивность перехода выражается через электронные термы квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов. Этот процесс был впервые проанализирован Мессии и сотрудниками [82, 83] в рамках фазовой теории рассеяния. Сена [84–86] использовал классический характер движения частиц, что позволило выделить физическую природу процесса и определить зависимость сечения процесса от параметров столкновения. В частности, сечение резонансной перезарядки σ_{res} зависит от относительной скорости ядер v как [84, 87]

$$\sigma_{\text{res}} = \frac{\pi}{2\gamma^2} \ln^2 \frac{v_0}{v}. \quad (5.2)$$

Здесь $\gamma = \sqrt{2I}$, I — потенциал ионизации атома A , параметр $v_0 \gg 1$. Учитывая, что эта формула может быть переписана в виде

$$\sigma_{\text{res}} = \frac{\pi}{2\gamma^2} (\gamma R_0)^2,$$

получим слабую зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости столкновения, так как $\gamma R_0 \gg 1$, и величина $1/\gamma R_0$ является малым параметром асимптотической теории. Данные табл. 12 демонстрируют этот факт. В таблице приведено относительное уменьшение сечения резонансной перезарядки при увеличении энергии сталкивающихся частиц в 10 раз. Как видно, чем больше сечение резонансной перезарядки, тем слабее его зависимость от энергии столкновения. Поэтому наиболее слабая зависимость от энергии столкновения для сечения резонансной перезарядки имеет место при малых энергиях столкновения.

Сечение медленного процесса может быть выражено через параметры электронных термов, ответственных за

Таблица 12. Относительное уменьшение $\Delta\sigma_{\text{res}}/\sigma_{\text{res}}$ сечения резонансной перезарядки при увеличении энергии столкновения на порядок величины ($E/E_0 = 10$) и при уменьшении асимптотического коэффициента на 20% ($A/A_0 = 0,8$)

γR_0	6	8	10	12	14	16
$\Delta\sigma_{\text{res}}/\sigma_{\text{res}} (E/E_0 = 10)$	0,347	0,267	0,217	0,183	0,158	0,139
$\Delta\sigma_{\text{res}}/\sigma_{\text{res}} (A/A_0 = 0,8)$	0,143	0,108	0,087	0,073	0,063	0,055
$\bar{\sigma}_{\text{res}}/\sigma_0$	1,17	1,09	1,05	1,03	1,02	1,01

этот процесс. Собственные состояния квазимолекулы A_2^+ делятся на четные и нечетные в соответствии со свойством отвечающих им волновых функций сохранять или изменять знак при отражении электронов относительно плоскости симметрии, которая перпендикулярна к молекулярной оси и делит ее пополам. Если до столкновения атом A и ион A^+ имеют только одно электронное состояние, существует только одно четное и одно нечетное состояния квазимолекулы, которым отвечают волновые функции $\psi_g(\mathbf{r}, R)$, $\psi_u(\mathbf{r}, R)$ и энергии $\varepsilon_g(R)$, $\varepsilon_u(R)$ (см. формулы (4.2), (4.3)). Здесь $\mathbf{r}$ определяет координаты электронов, R — расстояние между ядрами. При больших расстояниях между ядрами имеем

$$\psi_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2), \quad (5.3)$$

где волновые функции ψ_1 , ψ_2 отвечают нахождению электрона в поле первого и второго иона соответственно.

Полагая, что неупругие переходы отсутствуют, можно сконструировать молекулярную волновую функцию Ψ , описывающую эволюцию системы при начальном условии, что до столкновения ($t \rightarrow -\infty$) электрон связан с первым атомным остатком ($\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, -\infty) = \psi_1(\mathbf{r})$). Учитывая, что два состояния системы развиваются без перехода между ними, получим

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp \left[-i \int_{-\infty}^t \varepsilon_g(t') dt' \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_u(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp \left[-i \int_{-\infty}^t \varepsilon_u(t') dt' \right]. \quad (5.4)$$

Здесь задано относительное движение ядер $R(t)$; в случае свободного движения ядер $R = (v^2 t^2 + \rho^2)^{1/2}$, где v — скорость столкновения, ρ — прицельный параметр столкновения. Отсюда получим вероятность P_{res} резонансной перезарядки и сечение этого процесса σ_{res} [76]:

$$P_{\text{res}} = \sin^2 \zeta(\rho), \quad \zeta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(R)}{2} dt, \quad \Delta(R) = \varepsilon_g - \varepsilon_u; \quad \sigma_{\text{res}} = \int_0^{\infty} 2\pi \rho d\rho \sin^2 \zeta(\rho). \quad (5.5)$$

Формулы (5.5) выражают параметры процесса резонансной перезарядки через электронные термы $\varepsilon_g(R)$, $\varepsilon_u(R)$ квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц. Эта связь была установлена О.Б. Фирсовым [76] и Ю.Н. Демковым [87]. Как видно, переход электрона определяется интерференцией четного и нечетного состояний квазимолекулы при движении ядер.

Еще одна особенность рассматриваемого процесса связана с его большим сечением по сравнению с харак-

терной атомной величиной. Это позволяет построить асимптотическую теорию процесса резонансной перезарядки [12–14], в которой его сечение представлено как результат разложения по малому параметру $1/(\sqrt{\sigma}\gamma)$. Тогда, ограничиваясь двумя членами разложения по малому параметру, для сечения резонансной перезарядки имеем [12–14]

$$\sigma_{\text{res}} = \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \zeta(R_0) = \frac{\exp(-C)}{2} = 0,28. \quad (5.6)$$

Здесь $C = 0,577$ — постоянная Эйлера.

Таким образом, в рамках асимптотической теории для процесса резонансной перезарядки мы предполагаем, что переход электрона происходит при больших расстояниях между ядрами по сравнению с размером орбиты электрона, совершающего переход. Тогда мы используем асимптотическое выражение для потенциала обменного взаимодействия иона с собственным атомом $\Delta(R) = \varepsilon_g - \varepsilon_u$, которое в свою очередь выражается через асимптотические параметры атомной волновой функции при больших расстояниях электрона от его атомного остатка. Следовательно, в данной версии асимптотической теории мы не используем информацию о распределении электрона внутри атома, если не считать, что это распределение влияет на асимптотический коэффициент валентного электрона. Согласно рис. 7 вклад внутренних областей атома в интеграл перекрытия составляет порядка $1/R^2$. Поэтому, представляя сечение резонансной перезарядки в виде разложения по малому параметру $1/R$, можно ограничиться только двумя первыми членами разложения; учет следующих членов разложения превышает точность этого метода. Формула (5.6) включает два члена разложения по малому параметру. Следовательно, асимптотическая теория характеризуется определенной точностью, и эта точность не может быть улучшена в рамках данной теории с используемой в ней информацией.

В силу простоты и высокой точности асимптотическая теория неоднократно использовалась для определения сечений резонансной перезарядки для атомов и ионов многих элементов периодической таблицы [88–91]. Отметим, что формула (5.6) относится к переходу s-электрона или s-дырки между двумя бесструктурными атомными остатками, когда только два состояния квазимолекулы участвуют в этом процессе. Если сталкивающиеся ион и атом имеют незаполненные электронные оболочки с отличным от нуля моментом электронов, резонансная перезарядка происходит одновременно с переходами между состояниями иона и атома, в частности, резонансная перезарядка может сопровождаться поворотом электронного момента сталкивающихся частиц. К сожалению, этот факт не учитывается в ряде расчетов [92–95]. Ниже мы проанализируем различные случаи процесса резонансной перезарядки.

5.2. Сечение резонансной перезарядки с переходом s-электрона

Сначала рассмотрим процесс резонансной перезарядки (5.1), когда s-электрон переходит от одного атомного остатка к другому. Тогда из формулы (4.7) для потенциала обменного взаимодействия для фазы резонансной перезарядки в предположении свободного движения ядер

($R^2 = \rho^2 + v^2 t^2$) получим

$$\begin{aligned} \zeta_0(\rho) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(R)}{2} dt = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\pi \rho}{2\gamma}} \Delta(\rho) = \\ &= \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\pi}{2\gamma}} A^2 \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right) \rho^{2/\gamma-1/2} \exp(-\rho\gamma), \end{aligned} \quad (5.7)$$

сечение процесса согласно формуле (5.5) [12]

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{res}} &= \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\pi}{2\gamma}} A^2 \exp\left(-\frac{1}{\gamma}\right) R_0^{2/\gamma-1/2} \times \\ &\times \exp(-R_0\gamma) = 0,28. \end{aligned} \quad (5.8)$$

В частности, из этой формулы следует зависимость сечения (5.2) от скорости столкновения, если положить, что основная зависимость $\zeta(R_0)$ экспоненциальная.

Чтобы оценить точность асимптотической теории при реальных условиях, рассмотрим процесс резонансной перезарядки для протона на атоме водорода при энергии столкновения 1 эВ в лабораторной системе координат и проанализируем разные версии асимптотической теории. В этом случае формула (5.8) имеет вид

$$\sigma_{\text{res}} = \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \zeta(R_0) = \frac{1}{v} \frac{4}{e} \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_0^{3/2} \exp(-R_0) = 0,28. \quad (5.9a)$$

Можно учесть следующий член разложения фазы $\zeta(R_0)$ по малому параметру $1/R_0$. Тогда формула (5.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{res}} &= \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \zeta(R_0) = \frac{1}{v} \frac{4}{e} \sqrt{\frac{\pi}{2}} R_0^{3/2} \left(1 + \frac{7}{8R_0}\right) \times \\ &\times \exp(-R_0) = 0,28. \end{aligned} \quad (5.9b)$$

Можно определить фазу перезарядки $\zeta(\rho)$, используя потенциал обменного взаимодействия $\Delta(R)$ непосредственно на основе формулы (5.5). Это дает для сечения резонансной перезарядки

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{res}} &= \frac{\pi R_0^2}{2}, \quad \text{где} \quad \zeta(R_0) = \frac{4R_0^2}{ve} \left[K_0(R_0) + \right. \\ &\left. + \frac{1}{R_0} K_1(R_0) \right] = 0,28. \end{aligned} \quad (5.9b)$$

Наконец, можно найти сечение резонансной перезарядки непосредственно на основе формулы (5.5):

$$\sigma_{\text{res}} = \int_0^\infty 2\pi\rho d\rho \sin^2 \zeta(\rho), \quad (5.9г)$$

где фаза резонансной перезарядки дается формулами (5.9a)–(5.9b). Расчет сечения резонансной перезарядки в случае водорода при энергии 1 эВ в лабораторной системе координат на основе приведенных формул дает значения 172, 175, 175 соответственно в атомных единицах, если мы используем формулы (5.9a), (5.9b) и (5.9b), и также значения 170, 173, 174, если используем формулу (5.9г) с указанными выражениями для фазы резонансной перезарядки. Статистическая обработка этих результатов дает для среднего сечения резонансной перезарядки значение 173 ± 2 , т.е. погрешность в этом случае, которая отвечает наиболее высокой точности асимптотической теории, составляет примерно 1 %.

Таблица 13. Значения параметра $R_0\gamma$ для резонансной перезарядки в случае перехода s-электрона при энергии 1 эВ в лабораторной системе координат

Элемент	H	He	Li	Be	Na	Mg	K	Ca	Cu
$R_0\gamma$	10,5	10,5	13,6	12,7	14,9	13,8	15,7	14,7	14,3
Элемент	Zn	Rb	Sr	Ag	Cd	Cs	Ba	Au	Hg
$R_0\gamma$	14,0	16,3	15,4	14,5	14,4	16,8	16,0	14,5	14,5

Точность асимптотической теории реально определяется малым параметром $1/(R_0\gamma)^2$ и составляет порядка $1/(R_0\gamma)^2$. Таблица 13 содержит значения параметра $R_0\gamma$ для ряда случаев резонансной перезарядки с переходом s-электрона при энергии 1 эВ в лабораторной системе координат. Эти величины подтверждают, что точность асимптотической теории не может быть выше 1 %.

В асимптотической теории используется асимптотический коэффициент A радиальной волновой функции (3.7) переходящего электрона. Эту величину можно найти сравнением рассчитанной волновой функции и волновой функции (3.7) в области координат, где могут быть использованы обе волновые функции. Точность такой операции тем выше, чем точнее расчет волновой функции. Погрешность ΔA для этой величины влияет на точность расчета сечения резонансной перезарядки. Из формулы (5.8) следует, что относительная точность сечения резонансной перезарядки $\Delta\sigma$ за счет этого эффекта составляет

$$\frac{\Delta\sigma_{\text{res}}}{\sigma_{\text{res}}} = \frac{4}{R_0\gamma} \frac{\Delta A}{A}. \quad (5.10)$$

Как видно, эта погрешность возникает в первом порядке разложения сечения резонансной перезарядки по малому параметру. В частности, если погрешность асимптотического коэффициента $\Delta A/A = 10\%$, погрешность в сечении резонансной перезарядки составляет 3–4 % для случаев, представленных в табл. 13, как это следует из формулы (5.10) и данных табл. 12. В частности, в разделе 3.3 мы определили асимптотический коэффициент для атома гелия равным $2,8 \pm 0,3$, используя для этого водородоподобные волновые функции. Согласно формуле (5.10) и данным табл. 13, это отвечает погрешности

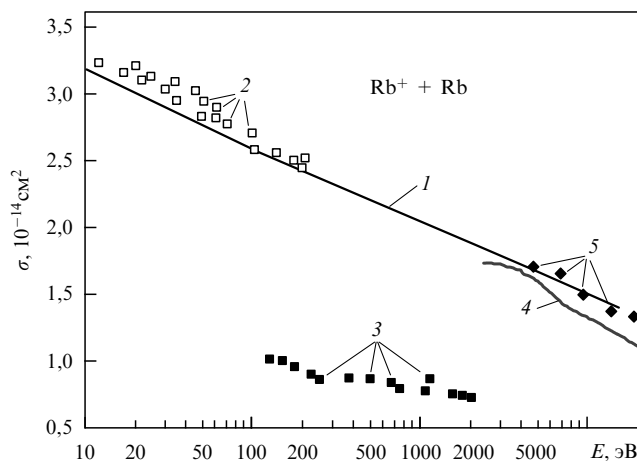


Рис. 8. Сечения резонансной перезарядки для рубидия: кривая 1 — расчет по формуле (5.8), 2 — экспериментальные данные [99], 3 — [96], 4 — [98], 5 — [97].

в сечении 4 % при энергии столкновения 1 эВ. Таким образом, точность асимптотических коэффициентов оказывается существенной для точности сечений резонансной перезарядки, и точность сечений резонансной перезарядки для перехода s-электрона оценивается между 1 % и 5 % для малых энергий столкновения.

На рисунках 8 и 9 приведены зависимости сечения резонансной перезарядки от энергии столкновения при соударении ионов рубидия и цезия с их атомами, а на рис. 10 — сечения резонансной перезарядки с участием

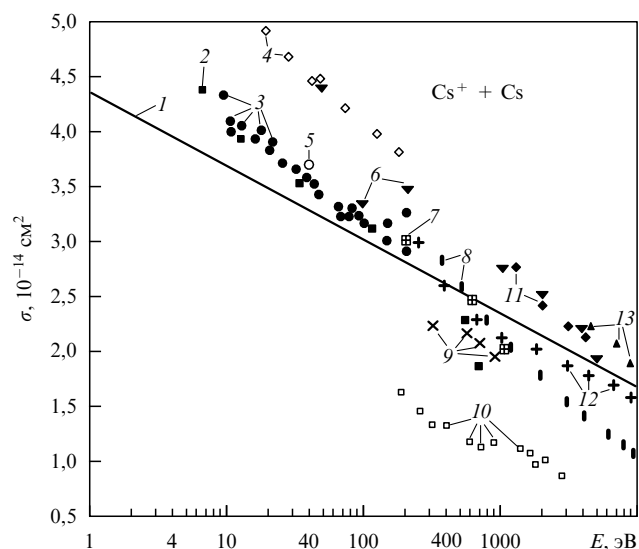


Рис. 9. Сечения резонансной перезарядки для цезия: кривая 1 — расчет по формуле (5.8), 2 — экспериментальные данные [100], 3 — [99], 4 — [96], 5 — [106], 6 — [104], 7 — [105], 8 — [97], 9 — [98], 10 — [103], 11 — [101], 12 — [127], 13 — [102].

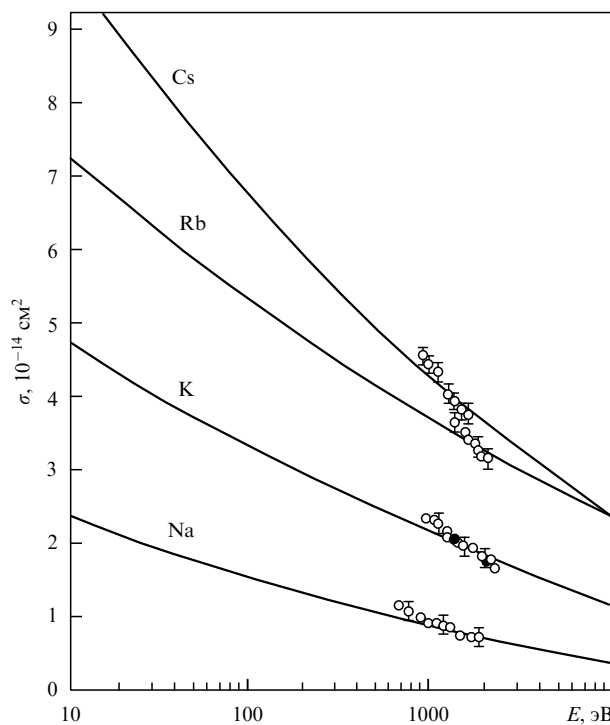


Рис. 10. Сечения резонансной перезарядки для отрицательных ионов щелочных металлов: — — расчет по формуле (5.8), o — экспериментальные данные [107].

Периодическая система элементов (сечения резонансной перезарядки)

Период	Группы элементов																			
	I		II		III	IV	V	VI	VII	VIII										
1	1,008 ¹ H Водород	1s ² S _{1/2} 1,000 6,12 2,00 4,82 3,65	1s ² ¹ S ₀ 4,003 3,4 1,344 2,7 2,87 2,1 Гелий																	
2	6,491 ³ Li Литий	2s ² S _{1/2} 0,630 26 0,82 22 18	9,012 ⁴ Be Бериллий	2s ² ¹ S ₀ 13 0,828 1,6 10 8,2	2p ² P _{1/2} 10,81 13 0,781 11 0,88 8,5 Бор	2p ³ ³ P ₀ 12,011 9,9 0,910 8,6 1,3 6,9 Углерод	2p ³ ⁴ S _{3/2} 14,007 7,6 1,034 6,2 1,5 5,0 Азот	2p ⁴ ³ P ₂ 15,999 8,1 1,000 6,6 1,3 5,3 Кислород	2p ⁵ ² P _{3/2} 18,998 6,0 1,132 4,9 1,6 4,0 Фтор	2p ⁶ ¹ S ₀ 20,179 4,1 1,259 3,3 1,8 2,6 Неон										
3	22,990 ¹¹ Na Натрий	3s ² S _{1/2} 0,615 31 0,74 26 21	24,305 ¹² Mg Магний	3s ² ¹ S ₀ 18 0,750 1,3 15 12	3p ² P _{1/2} 26,982 22 0,663 19 0,61 15 Алюминий	3p ³ ³ P ₀ 28,086 18 0,774 15 1,1 12 Кремний	3p ³ ⁴ S _{3/2} 30,974 13 0,878 11 1,6 9,2 Фосфор	3p ⁴ ³ P ₂ 32,06 12 0,873 10 1,1 8,4 Сера	3p ⁵ ² P _{3/2} 35,453 10 0,976 8,4 1,8 6,9 Хлор	2p ⁶ ¹ S ₀ 39,948 7,0 1,076 5,8 2,0 4,7 Аргон										
4	39,098 ¹⁹ K Калий	4s ² S _{1/2} 0,565 40 0,52 34 28	40,08 ²⁰ Ca Кальций	4s ² ¹ S ₀ 25 0,670 0,95 21 17	44,956 ²¹ Sc Скандий	3d4s ² ² D _{3/2} 24 0,693 1,1 20 16	47,88 ²² Ti Титан	3d ² 4s ² ³ F ₂ 22 0,708 1,2 19 15	50,942 ²³ V Ванадий	3d ³ 4s ² ⁴ F _{3/2} 23 0,704 1,2 19 16	51,996 ²⁴ Cr Хром	3d ⁵ 4s ² ⁷ S _{5/2} 22 0,705 1,1 19 15	54,938 ²⁵ Mn Марганец	3d ⁵ 4s ² ⁶ S _{5/2} 20 0,739 1,3 17 14	55,847 ²⁶ Fe Железо	3d ⁶ 4s ² ⁵ D ₄ 18 0,762 1,4 15 13	58,933 ²⁷ Co Кобальт	3d ⁷ 4s ² ⁴ F _{9/2} 19 0,760 1,4 16 13	58,69 ²⁸ Ni Никель	3d ⁸ 4s ² ³ F ₄ 20 0,749 1,4 17 14
		3d ¹⁰ 4s ² S _{1/2} 63,546 19 0,754 16 1,3 13 Медь	4s ² ¹ S ₀ 65,38 15 0,831 12 1,7 10 Цинк	4p ² P _{1/2} 69,72 24 0,664 20 0,60 16 Галлий	4p ³ ³ P ₀ 72,59 21 0,762 18 1,3 15 Германий	4p ³ ⁴ S _{3/2} 74,922 16 0,850 13 1,6 11 Мышьяк	4p ⁴ ³ P ₂ 78,96 16 0,847 13 1,5 11 Селен	4p ⁵ ² P _{3/2} 79,904 12 0,932 10 1,8 8,2 Бром	4p ⁶ ¹ S ₀ 83,80 9,0 1,014 7,5 2,1 6,2 Криптон											
5	85,468 ³⁷ Rb Рубидий	5s ² S _{1/2} 0,554 45 0,48 38 32	87,62 ³⁸ Sr Стронций	5s ² ¹ S ₀ 29 0,647 0,86 25 20	88,906 ³⁹ Y Иттрий	4d5s ² ² D _{3/2} 25 0,682 1,0 21 18	91,22 ⁴⁰ Zr Цирконий	4d ² 5s ² ³ F ₂ 23 0,709 1,2 20 16	92,906 ⁴¹ Nb Ниобий	4d ⁴ 5s ² ⁴ D _{1/2} 23 0,711 1,2 20 16	95,94 ⁴² Mo Молибден	4d ⁵ 5s ² ⁷ S _{5/2} 22 0,722 1,2 19 15	[98] ⁴³ Tc Технеций	4d ⁵ 5s ² ⁶ S _{5/2} 22 0,731 1,3 18 15	101,07 ⁴⁴ Ru Рутений	4d ⁷ 5s ² ⁵ F ₅ 21 0,736 1,2 17 14	102,91 ⁴⁵ Rh Родий	4d ⁸ 5s ² ⁴ F _{9/2} 21 0,741 1,2 17 14	106,42 ⁴⁶ Pd Палладий	4d ¹⁰ ¹ S ₀ 18 0,783 2,1 16 13
		4d ¹⁰ 5s ² S _{1/2} 107,87 20 0,746 17 1,2 14 Серебро	5s ² ¹ S ₀ 112,41 16 0,813 14 1,6 11 Кадмий	5p ² P _{1/2} 114,82 26 0,652 22 0,58 18 Индий	5p ³ ³ P ₀ 118,69 23 0,735 19 1,0 16 Олово	5p ³ ⁴ S _{3/2} 121,75 20 0,797 17 1,7 14 Сурьма	5p ⁴ ³ P ₂ 127,60 19 0,814 16 1,6 13 Теллур	5p ⁵ ² P _{3/2} 126,90 16 0,876 13 1,9 11 Иод	5p ⁶ ¹ S ₀ 131,29 12 0,944 10 2,2 8,2 Ксенон											
6	132,90 ⁵⁵ Cs Цезий	6s ² S _{1/2} 0,535 51 0,41 44 36	137,33 ⁵⁶ Ba Барий	6s ² ¹ S ₀ 35 0,619 0,78 29 25	138,90 ⁵⁷ La Лантан	5d6s ² ² D _{3/2} 32 0,640 0,90 27 23	178,49 ⁷² Hf Гафний	5d ² 6s ² ³ F ₂ 22 0,740 1,3 18 15	180,95 ⁷³ Ta Тантал	5d ³ 6s ² ⁴ F _{3/2} 20 0,762 1,4 17 14	183,85 ⁷⁴ W Вольфрам	5d ⁴ 6s ² ⁵ D ₀ 20 0,766 1,4 17 14	186,21 ⁷⁵ Re Рений	5d ⁵ 6s ² ⁶ D _{5/2} 20 0,761 1,4 17 14	190,2 ⁷⁶ Os Осмий	5d ⁶ 6s ² ⁵ D ₄ 18 0,801 1,7 15 13	192,22 ⁷⁷ Ir Иридий	5d ⁷ 6s ² ⁴ F _{9/2} 17 0,816 1,7 14 12	195,08 ⁷⁸ Pt Платина	5d ⁹ 6s ³ ³ D ₃ 17 0,812 1,5 14 12
		5d ¹⁰ 6s ² S _{1/2} 196,97 16 0,823 14 1,6 11 Золото	5d ¹⁰ 6s ² ¹ S ₀ 200,59 14 0,876 12 1,9 10 Ртуть	6p ² P _{1/2} 204,38 24 0,670 21 0,55 17 Таллий	6p ³ ³ P ₀ 207,2 24 0,738 20 1,1 17 Свинец	6p ³ ⁴ S _{3/2} 208,98 26 0,732 22 1,4 19 Висмут	6p ⁴ ³ P ₂ [209] 21 0,788 18 1,5 15 Полоний	6p ⁵ ² P _{3/2} [210] 20 0,813 17 1,9 15 Астат	6p ⁶ ¹ S ₀ [222] 15 0,889 12 2,3 10 Радон											
7	[223] ⁸⁷ Fr Франций	7s ² S _{1/2} 0,542 53 0,49 45 38	226,02 ⁸⁸ Ra Радий	7s ² ¹ S ₀ 35 0,623 0,78 30 25	227,03 ⁸⁹ Ac Актиний	6d7s ² ² D _{3/2} 32 0,636 0,70 27 22	Атомная масса Символ Атомный номер Элемент Оболочка валентных электронов Электронный терм Сечение резонансной перезарядки (10⁻¹⁵ см²) при энергии 0,1; 1; 10 эВ в лабораторной системе координат Асимптотические параметры													
Актиниды																				
6d²7s²³F₂ 232,04 0,675 28 ⁹⁰Th 0,94 24 Торий 20 5f²6d7s²⁴K_{11/2} 231,04 0,647 30 ⁹¹Pa 0,70 25 Протактиний 21 5f³6d7s²⁵L₆ 238,03 0,670 28 ⁹²U 0,89 24 Уран 20 5f⁴6d7s²⁶L_{11/2} 237,05 0,580 46 ⁹³Np 0,70 39 Нептуний 33 5f⁶7s²⁷F₀ [244] 0,612 38 ⁹⁴Pu 0,73 32 Плутоний 27 5f⁷7s²⁸S_{7/2} [243] 0,569 49 ⁹⁵Am 0,70 42 Америций 36																				

Рис. 11. Сечения резонансной перезарядки для основных элементов периодической системы.

Лантаниды											
4f5d 6s ² ¹ G ₄		4f ³ 6s ² ⁴ I _{9/2}		4f ⁴ 6s ² ⁵ I ₄		4f ⁵ 6s ² ⁶ H _{5/2}		4f ⁶ 6s ² ⁷ F ₀		4f ⁷ 6s ² ⁸ S _{7/2}	
140,12	0,638 32	140,91	0,634 32	144,24	0,637 32	[145]	0,640 32	150,36	0,644 31	151,96	0,646 31
⁵⁸ Ce	0,88 27	⁵⁹ Pr	0,84 28	⁶⁰ Nd	0,85 27	⁶¹ Pm	0,86 27	⁶² Sm	0,88 26	⁶³ Eu	0,89 26
Церий	23	Празеодим	23	Неодим	23	Прометий	22	Самарий	22	Европий	22
4f ⁹ 6s ² ⁶ H _{15/2}		4f ¹⁰ 6s ² ³ I ₈		4f ¹¹ 6s ² ⁵ I _{15/2}		4f ¹² 6s ² ³ H ₆		4f ¹³ 6s ² ² F _{7/2}		4f ¹⁴ 6s ² ¹ S ₀	
158,92	0,657 30	162,50	0,661 29	164,93	0,665 29	167,26	0,670 28	168,93	0,674 28	173,04	0,678 27
⁶⁵ Tb	0,93 25	⁶⁶ Dy	0,94 25	⁶⁷ Ho	0,96 24	⁶⁸ Er	0,98 24	⁶⁹ Tm	0,99 23	⁷⁰ Yb	1,0 23
Тербий	21	Диспрозий	20	Гольмий	20	Эрбий	20	Тулий	19	Иттербий	19
4f ¹⁴ 5d 6s ² ² D _{3/2}											
174,97	0,632 34										
⁷¹ Lu	0,92 29										
Лютеций	24										

Рис. 12. Сечения резонансной перезарядки для лантанидов. Обозначения те же, что и на рис. 11.

отрицательных ионов щелочных металлов. Во всех случаях сечение подсчитано по формуле (5.8). Отметим, что резонансная перезарядка с переходом s-электрона имеет место не только в случае валентных s-электронов, но также в большинстве атомов в основном состоянии с заполняемыми d-оболочками, когда этот процесс определяется переходом s-электрона. Эти случаи включены в диаграммы рис. 11, 12 для сечений резонансной перезарядки ионов со своими атомами в основном состоянии. Сечения представлены для большинства элементов периодической таблицы.

5.3. Сечение резонансной перезарядки с переходом p-электрона

Асимптотическая теория имеет простой вид в случае перехода s-электрона, когда фаза перезарядки $\zeta(\rho)$ дается формулами (5.5) и (5.7). Сечение резонансной перезарядки определяется формулой (5.5), которая учитывает два члена разложения по малому параметру асимптотической теории. В случае перехода p-электрона процесс резонансной перезарядки перепутывается с процессом поворота электронного момента. Частично эти процессы можно разделить, так как резонансная перезарядка происходит в узкой области расстояний между ядрами, где молекулярная ось поворачивается на малый угол порядка $1/\sqrt{R_0\gamma}$. Действительно, область расстояний между ядрами ΔR , в которой фаза перезарядки ζ изменяется заметно, составляет $\Delta R \sim 1/\gamma$, что отвечает углу поворота $\vartheta \sim vt/R \sim 1/\sqrt{R_0\gamma} \ll 1$. Поэтому можно пренебречь деполяризацией при резонансной перезарядке, но присутствие этого процесса ухудшает точность асимптотической теории. Ниже мы рассмотрим случай перехода p-электрона в процессе резонансной перезарядки.

Отделяя указанным выше способом деполяризацию сталкивающихся атома и иона от процесса резонансной перезарядки, мы усредняем сечение резонансной перезарядки по направлениям молекулярной оси. Рассматривая переход p-электрона, введем угол θ между осью квантования и молекулярной осью, который меняется в процессе столкновения из-за вращения молекулярной оси. Обозначив этот угол при расстоянии наибольшего сближения сталкивающихся частиц как ϑ , получим среднее сечение $\bar{\sigma}$ резонансной перезарядки:

$$\bar{\sigma}_{\text{res}} = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \sigma(\vartheta) d \cos \vartheta, \quad (5.11)$$

где $\sigma(\vartheta)$ — сечение резонансной перезарядки при угле ϑ между прицельным параметром столкновения и осью квантования. На рисунке 13 представлена геометрия столкновения вблизи расстояния наибольшего сближе-

ния частиц в системе центра инерции сталкивающихся частиц. В этом случае имеем следующее соотношение, связывающее текущее значение угла θ между молекулярной осью и осью квантования и его значение ϑ при расстоянии наибольшего сближения:

$$\cos \theta = \cos \vartheta \cos \alpha + \sin \vartheta \sin \alpha \cos \varphi, \quad (5.12)$$

где α , φ — полярные углы молекулярной оси, так что $\sin \alpha = vt/R$, v — скорость столкновения, t — время, R — расстояние между сталкивающимися частицами.

Малый параметр теории $1/\rho\gamma$ упрощает определение фазы и сечения резонансной перезарядки. Формулы (4.22) и (4.24) дают выражения для потенциалов обменного взаимодействия ионов и их атомов с заполняемыми p-оболочками в пренебрежении релятивистскими эффектами. Эти выражения с учетом соотношения (4.11) можно рассматривать как разложение потенциалов обменного взаимодействия по малому параметру $1/\rho\gamma$. Тогда на основе формулы (5.6) для фазы перезарядки в случае элементов III, V, VI и VIII групп периодической таблицы имеем

$$\zeta(\rho, \vartheta, \varphi) = \zeta(\rho, 0) \left[\cos^2 \vartheta - \frac{1}{\gamma\rho} \cos^2 \vartheta + \frac{1}{\gamma\rho} \sin^2 \vartheta (2 + \cos^2 \varphi) \right]. \quad (5.13)$$

Выражение (5.13) относится к большим прицельным параметрам столкновения, и $\zeta(\rho, 0)$ — фаза перезарядки, если ось квантования направлена вдоль молекулярной

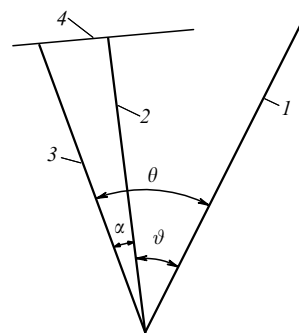


Рис. 13. Геометрия траектории ядер в системе центра инерции: 1 — ось квантования, 2 — молекулярная ось при расстоянии наибольшего сближения, 3 — текущая молекулярная ось, 4 — траектория движения ядер. θ , ϑ — углы между осью квантования и молекулярными осями, текущей и при расстоянии наибольшего сближения, α , φ — полярные углы текущей молекулярной оси по отношению к молекулярной оси при расстоянии наибольшего сближения.

оси при расстоянии наибольшего сближения. Величина $\zeta(\rho, 0)$ может быть выражена через фазу перезарядки ζ_0 для перехода s-электрона с теми же асимптотическими параметрами γ , A , так что эта фаза дается формулой (5.7). Такая связь для процесса резонансной перезарядки с участием атомов III и VIII групп периодической таблицы элементов имеет вид

$$\zeta(\rho, 0) = 3\zeta_0(\rho), \quad (5.14a)$$

для атомов V и VI групп

$$\zeta(\rho, 0) = 7\zeta_0(\rho). \quad (5.14b)$$

Отметим, что наш анализ относится к основным состояниям сталкивающихся иона и атома.

В случае атомов IV и VII групп периодической таблицы элементов выражение для фазы перезарядки при больших прицельных параметрах столкновения записывается в виде

$$\begin{aligned} \zeta(\rho, \vartheta, \varphi) = 5\zeta_0(\rho) \left\{ \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 + \frac{1}{\gamma\rho} [2\cos^2 \vartheta_1 + \right. \\ \left. + 2\cos^2 \vartheta_2 + \sin^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 + \cos^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 - \right. \\ \left. - \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 (\cos^2 \varphi_1 + \cos^2 \varphi_2) + \right. \\ \left. + \sin 2\vartheta_1 \sin 2\vartheta_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \right\}, \quad (5.15) \end{aligned}$$

где ϑ_1 , φ_1 и ϑ_2 , φ_2 — полярные углы осей квантования для атома и иона по отношению к молекулярной оси при расстоянии наибольшего сближения.

Воспользуемся формулой (5.6) для сечения резонансной перезарядки при $\vartheta = 0$ и учтем, что угловая зависимость сечения резонансной перезарядки согласно формуле (5.2) является логарифмической, так что среднее сечение резонансной перезарядки близко к его значению при нулевом угле. Поэтому среднее сечение может быть найдено в результате разложения по малому параметру теории. Действительно, учитывая, что основная зависимость фазы перезарядки $\zeta(\rho, \vartheta, \varphi)$ от прицельного параметра столкновения ρ экспоненциальная: $\zeta(\rho, \vartheta) \sim \exp(-\gamma\rho)$, в случае атомов III, V, VI и VIII групп периодической таблицы элементов имеем

$$R_0(\vartheta, \varphi) = R_0(0) + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\zeta(\rho, \vartheta, \varphi)}{\zeta(\rho, 0)}. \quad (5.16)$$

Мы учли, что атом и ион находятся в основных состояниях, включая S-состояние, так что углы ϑ , φ характеризуют направление оси квантования для атомной частицы с ненулевым моментом. Отсюда для среднего сечения резонансной перезарядки согласно формуле (5.11) получаем

$$\bar{\sigma}_{\text{res}} = \frac{1}{4} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \left[R_0(0) + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\zeta(R_0, \vartheta, \varphi)}{\zeta(R_0, 0)} \right]^2 d \cos \vartheta d\varphi. \quad (5.17)$$

По сути дела формула (5.17) означает, что зависимость фазы перезарядки ζ от прицельного параметра столкновения ρ имеет вид $\zeta \sim \exp(-\gamma\rho)$. Эта формула составляет основу для определения сечения резонансной перезарядки с переходом p-электрона и подходит для элементов III, V, VI, VIII групп периодической таблицы, когда

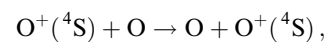
атом и ион находятся в основных состояниях и одно из них — S-состояние, так что фаза перезарядки зависит от двух углов: ϑ , φ . Подобным образом можно найти фазу перезарядки для элементов IV и VII групп периодической таблицы, но она зависит от четырех углов: ϑ_1 , φ_1 , ϑ_2 , φ_2 . Значения сечений резонансной перезарядки для этих случаев представлены в таблице рис. 11.

Сравним сечения резонансной перезарядки для переходов s- и p-валентных электронов, если эти электроны характеризуются одинаковыми асимптотическими параметрами γ и A . Предполагая, что зависимость фазы резонансной перезарядки $\zeta(\rho, \vartheta, \varphi)$ от прицельного параметра столкновения ρ только экспоненциальная: $\zeta(\rho, \vartheta, \varphi) \sim \exp(-\gamma\rho)$, и пренебрегая поворотом электронных моментов во время перехода электрона, получим для среднего сечения резонансной перезарядки

$$\bar{\sigma}_{\text{res}} = \sigma_0 \int_0^1 d \cos \vartheta \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \left[1 + \frac{1}{\gamma R_0} \ln \frac{\zeta(\rho, \vartheta, \varphi)}{\zeta_0(\rho)} \right]^2.$$

Здесь σ_0 — сечение резонансной перезарядки в случае перехода s-электрона с теми же асимптотическими параметрами, $\zeta_0(\rho)$ — фаза перезарядки для s-электрона, которая дается формулой (5.7). В таблице 12 приведены отношения рассматриваемых сечений для элементов III и VIII групп периодической таблицы в зависимости от величины малого параметра асимптотической теории. Отметим, что использование дополнительных допущений при расчете сечений резонансной перезарядки с переходом p-электрона понижает точность асимптотической теории.

Отметим, что проведенный анализ относится к основным состояниям сталкивающихся иона и атома. В случае ионов и атомов с p-электронными оболочками сечение резонансной перезарядки может быть разным для разных электронных состояний. Например, для процесса



когда ион находится в основном состоянии, сечение резонансной перезарядки равно нулю для возбужденных состояний ^2D и ^2S атома для этой p³-оболочки валентных электронов. Поскольку статистический вес основного состояния атома равен 3/5 по отношению к полному числу состояний этой оболочки, сечение рассматриваемого процесса существенно зависит от способа приготовления атомов и ионов.

5.4. Резонансная перезарядка

в случае "с" сложения моментов по Хунду

Проведенный выше анализ основан на критерии (4.27), позволяющем пренебречь релятивистскими взаимодействиями. В действительности, в зависимости от иерархии энергий и взаимодействий, имеем определенный характер описания и процессов в системе. В случае атома мы рассматривали два типа взаимодействий: V_{ex} — потенциал обменного взаимодействия между валентными электронами и Δ_f — тонкое расщепление уровней благодаря спин-орбитальному взаимодействию для каждого валентного электрона. Разные соотношения между этими потенциалами ведут к LS- или jj-схеме сложения моментов в атоме. Для молекулы — системы, состоящей из двух взаимодействующих атомных частиц, к этому добавляется вращательная энергия V_r , и мы получаем

шесть разных случаев сложения моментов по Хунду, которые представлены в табл. 10. При столкновении двух атомных частиц число предельных случаев увеличивается из-за появления новых энергетических параметров $1/\tau$ и $\Delta\epsilon$, где τ — характерное время столкновения и $\Delta\epsilon$ — энергия перехода. При этом анализ предельных случаев усложняется. Е.Е. Никитин [9] ввел иерархию характерных энергетических параметров в столкновительных процессах [10, 11, 108]. Ниже мы используем это для анализа резонансной перезарядки.

Таким образом, имеем следующие потенциалы взаимодействия и энергии, существенные для рассматриваемого процесса:

$$V_{\text{ex}}, \Delta_f, V_{\text{r}}, \frac{1}{\tau}, U(R), \Delta(R), E. \quad (5.18)$$

Здесь наряду с ранее использованными параметрами мы ввели потенциал дальнего взаимодействия сталкивающихся частиц $U(R)$, потенциал обменного взаимодействия иона с атомом $\Delta(R)$ и энергию столкновения E . Для рассматриваемых медленных столкновений величина $\Delta(R_0) \sim 1/\tau$ мала по сравнению с характерной атомной энергией ~ 1 , так что неупругие переходы с начальных электронных оболочек атома и иона отсутствуют, что отвечает критерию

$$\tau \sim \frac{1}{v} \sqrt{\frac{R_0}{\gamma}} \gg 1, \quad \text{или} \quad E \ll m \frac{R_0}{\gamma}, \quad (5.19)$$

где v — скорость столкновения, $R_0 \sim \sqrt{\sigma_{\text{res}}}$, σ_{res} — сечение резонансной перезарядки, m — характерная масса сталкивающихся частиц. Другой критерий

$$mR_0v \gg 1 \quad (5.20)$$

позволяет использовать классический характер движения ядер. Далее, энергия вращения

$$V_{\text{r}} \sim \frac{d\theta}{dt} \sim \frac{v}{R_0} \sim \frac{1}{\tau \sqrt{R_0 \gamma}} \sim \frac{\Delta}{\sqrt{R_0 \gamma}} \ll \Delta. \quad (5.21)$$

Данное рассмотрение ведет к условиям

$$V_{\text{ex}} \gg U(R_0) \gg \Delta(R_0) \gg V_{\text{r}} \quad \text{и} \quad \Delta_f \ll V_{\text{ex}}, U(R_0). \quad (5.22)$$

При этих условиях мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием, а проекции орбитального момента атома и иона на выбранное направление являются квантовыми числами. Это отвечает случаю "а" сложения моментов по Хунду, в рамках которого можно изменить соотношение между V_{ex} и Δ . В частности, при $\Delta \gg V_{\text{ex}}$ или $V_{\text{ex}} \ll 1$ состояния начальных электронных оболочек атома и иона перемешиваются при столкновении. Это требует другой модели для электронных состояний атомов и ионов, подобной той, что использована на рис. 1, и ведет к другим квантовым числам для атомных состояний и более низкой симметрии атомных частиц, но характер процесса одинаков в обоих случаях.

Далее мы рассмотрим процесс резонансной перезарядки в рамках случая "с" сложения моментов по Хунду, когда

$$\Delta_f \gg V_{\text{ex}} \gg V_{\text{r}} \quad (5.23)$$

в соответствии с данными табл. 10. Этот критерий ведет к jj -схеме сложения моментов в атоме и ионе, что в свою очередь соответствует переходу электрона с определенным моментом j в процессе резонансной перезарядки.

Ниже мы проанализируем характер резонансной перезарядки, когда в переходе участвует p -электрон. В случае "с" по Хунду и переходе одного валентного p -электрона или p -дырки между двумя бесструктурными атомными остатками имеется только один электронный терм, если момент электрона равен $1/2$. Потенциал обменного взаимодействия для этого тонкого состояния атома или иона определяется формулой (4.30), что ведет к следующей фазе перезарядки:

$$\zeta_{1/2}(\rho, \vartheta) = \zeta_0(\rho) \left(1 + \frac{4}{\rho \gamma} \right), \quad (5.24)$$

где $\zeta_0(\rho)$ — фаза перезарядки, определяемая формулой (5.7), так что $3\zeta_0(\rho)$ — фаза рассеяния для нулевой проекции момента электрона на направление прицельного параметра столкновения в случае "а" по Хунду. Если полный момент электрона равен $3/2$, фаза перезарядки в случае "с" по Хунду следует из формул (4.31):

$$\zeta_{3/2}(\rho, \vartheta) = \zeta_0(\rho) \left[\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta + \frac{1}{\rho \gamma} \left(\frac{1}{2} + \frac{9}{2} \sin^2 \vartheta + \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi \right) \right], \quad (5.25)$$

где ϑ, φ — полярные углы прицельного параметра столкновения или молекулярной оси при расстоянии наибольшего сближения по отношению к оси квантования.

Чтобы выяснить чувствительность сечения резонансной перезарядки к разным схемам сложения электронных моментов, в табл. 14 приведены соответствующие сечения резонансной перезарядки для атомов инертных газов, именно: $\bar{\sigma}_{\text{res}}$ — среднее сечение резонансной перезарядки для случая "а" сложения моментов по Хунду, $\sigma(\vartheta = 0)$ — сечение этого процесса при нулевой проекции момента дырки на направление прицельного параметра столкновения, $\sigma_{1/2}$ и $\sigma_{3/2}$ — сечения резонансной перезарядки для полного момента иона $1/2$ и $3/2$ соответственно. Берется одинаковый потенциал ионизации для образования иона в разных тонких состояниях, так что разница рассматриваемых сечений определяется только динамикой столкновений. Согласно данным табл. 14 разница в усредненных сечениях резонансной перезарядки для разных схем сложения моментов невелика и меньше погрешности, связанной с ошибкой определения асимптотических коэффициентов для волновой функции валентного электрона. Поэтому несмотря на существенную зависимость сечения резонансной перезарядки от направления орбитального момента электронов усредненные сечения нечувствительны к схеме сложения моментов, если процесс не запрещен в одноэлектронном приближении. Это позволяет считать сечение резонансной перезарядки для ато-

Таблица 14. Сечения резонансной перезарядки для ионов и атомов инертных газов при энергии столкновения в лабораторной системе координат 1 эВ

Элемент	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\bar{\sigma}_{\text{res}}/\sigma_{\text{res}}(\vartheta = 0)$	0,85	0,86	0,888	0,87	0,87
$\sigma_{1/2}/\bar{\sigma}_{\text{res}}$	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
$\sigma_{1/2}/\sigma_{3/2}$	0,995	0,995	0,995	0,995	0,995
$\bar{\sigma}_{\text{res}}, 10^{-15} \text{ см}^2$	3,3	5,8	7,5	10	12

мов III и VIII групп, усредненное по начальным состояниям, не зависящим от схемы сложения моментов. Разность сечений этого процесса при разных схемах сложения моментов может стать весьма существенной для определенных состояний, если правила отбора для одноэлектронных переходов становятся существенными в рамках соответствующих схем сложения моментов. Данные по сечениям резонансной перезарядки, приведенные в таблице рис. 11, 12, относятся к случаю "а" сложения моментов по Хунду.

Рассмотрим резонансную перезарядку с участием ионов и атомов инертных газов, если сначала ионы находились в основном состоянии ($j = 3/2$). Тогда при малых скоростях столкновения переход в состояние $j = 1/2$ запрещен, а при больших скоростях столкновения этот канал открывается и процесс резонансной перезарядки отвечает случаю "а" сложения моментов по Хунду. Допустим, что в этом предельном случае обе схемы приводят к одинаковым сечениям процесса, тогда изменение сечения при переходе от случая "с" к случаю "а" сложения моментов по Хунду при увеличении скорости столкновения определяется за счет разных потенциалов ионизации атома при образовании иона в разных тонких состояниях. Благодаря этому эффекту скачок в сечении резонансной перезарядки

$$\Delta \bar{\sigma}_{\text{res}} = \frac{1}{3} \frac{\Delta I}{I} \bar{\sigma}_{\text{res}}, \quad (5.26)$$

где первый множитель представляет собой вероятность тонкого состояния $j = 1/2$, второй множитель учитывает зависимость (5.2) от энергии связи электрона для сечения резонансной перезарядки. Согласно этой формуле относительное изменение сечения составляет $\sim 0,4\%$ для Ag, $\sim 2\%$ для Kг и $\sim 4\%$ для Хе. Впервые этот эффект экспериментально наблюдался в работе [109]. Скорость столкновения v для рассматриваемого перехода может быть оценена из соотношения между характерными временами процесса

$$\tau \sim \frac{1}{v} \sqrt{\frac{R_0}{\gamma}} \sim \Delta f.$$

Как это следует из формулы (5.7), характерная энергия столкновений для рассматриваемого перехода составляет по оценкам ~ 10 эВ для Ag, ~ 100 эВ для Kг и ~ 600 эВ для Хе. На рисунках 14–16 приведены сечения резонансной перезарядки как функции энергии столкновения для Ne, Kг, Хе.

5.5. Экспериментальные аспекты процесса резонансной перезарядки

Составляя таблицы сечений резонансной перезарядки для большинства элементов периодической таблицы (см. рис. 11, 12), мы использовали теоретические данные по следующим причинам. Во-первых, точность асимптотической теории выше, чем точность современного эксперимента (за исключением случая гелия). Во-вторых, экспериментальные данные относятся к небольшой части элементов и область энергий столкновения для этих элементов ограничена. В-третьих, как правило, трудно определить точность экспериментальных данных. Поэтому эксперимент дает ограниченный вклад в данные по резонансной перезарядке, и далее мы кратко рассмотрим основные экспериментальные методы.

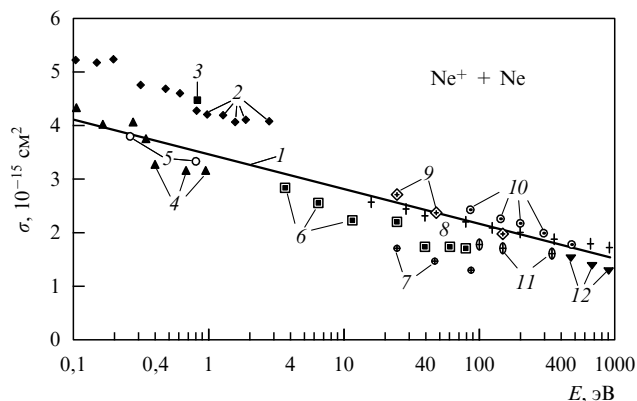


Рис. 14. Сечения резонансной перезарядки для неона: кривая 1 — расчет по формулам (5.13), (5.17), 2 — экспериментальные данные [123], 3 — [111], 4 — [118], 5 — [119], 6 — [114], 7 — [117], 8 — [110], 9 — [115], 10 — [112], 11 — [113], 12 — [120].

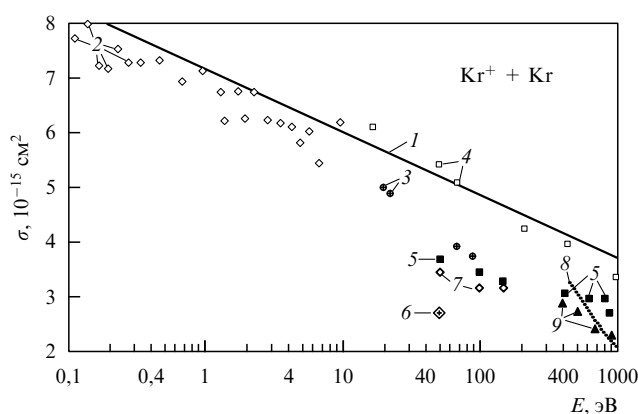


Рис. 15. Сечения резонансной перезарядки для криптона: кривая 1 — расчет по формулам (5.13), (5.17), 2 — экспериментальные данные [116], 3 — [117], 4 — [100], 5 — [115], 6 — [122], 7 — [113], 8 — [120], 9 — [121].

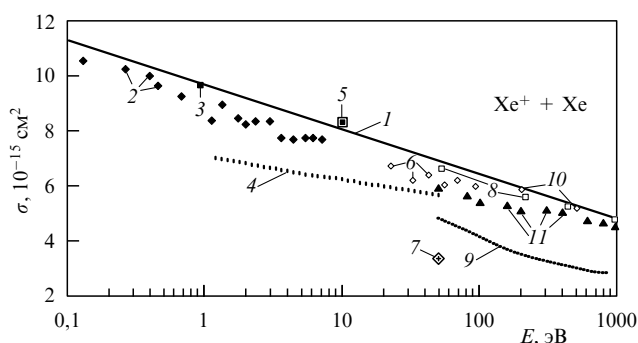


Рис. 16. Сечения резонансной перезарядки для ксенона: кривая 1 — расчет по формулам (5.13), (5.17), 2 — экспериментальные данные [123], 3 — [111], 4 — [126], 5 — [100], 6 — [117], 7 — [122], 8 — [124], 9 — [112], 10 — [125], 11 — [113].

В методах измерения сечений резонансной перезарядки использован тот факт, что это сечение существенно превышает сечение упругого столкновения частиц. Связанная с этим простая версия эксперимента использует прохождение ионов через собственный газ или пар в камере столкновений или дрейфовой трубке, когда длина свободного пробега ионов по отношению к рассматриваемому процессу велика или сравнима с

проходимым ионами путем в газе или паре. Тогда сечение резонансной перезарядки определяется по уменьшению тока ионов после прохождения через газ. Этим методом, в частности, были найдены сечения резонансной перезарядки в инертных газах (см. рис. 14–16).

Если трудно создать атомный пар, атомы элемента используются в виде атомного пучка и резонансная перезарядка происходит, когда пучок ионов пересекается с атомным пучком или догоняет его. Методом пересекающихся пучков, в частности, измерены сечения резонансной перезарядки в ряде экспериментов для рубидия и цезия (см. рис. 8, 9), а также сечения перезарядки протона или дейтона на атоме водорода [104, 128, 129]. Для этой цели применялся также метод догоняющих пучков [130, 131].

Процесс резонансной перезарядки определяет подвижность ионов в собственном газе. Поскольку при не очень малых температурах упругие столкновения иона с атомами дают несущественный вклад в подвижность ионов в собственном газе, процесс переноса заряда определяется процессом резонансной перезарядки в соответствии с эффектом Сена (рис. 17). Подвижность иона в собственном газе при малых напряженностях электрического поля в первом приближении Чепмена–Энскога [132, 133] выражается через диффузионное сечение рассеяния иона на атоме:

$$\sigma^* = \int (1 - \cos \theta) d\sigma, \quad (5.27)$$

где θ — угол рассеяния в системе центра масс. Если пренебречь упругим рассеянием, угол рассеяния в системе центра масс в результате резонансной перезарядки составит $\theta = \pi$, так что имеем [134]

$$\sigma^* = 2\sigma_{\text{res}},$$

где σ_{res} — сечение резонансной перезарядки. Согласно формуле (5.2) это сечение слабо зависит от скорости столкновения, так что первое приближение Чепмена–Энскога ведет к следующему выражению для подвижности иона в собственном газе в слабых полях [135]:

$$K = \frac{3\sqrt{\pi}e}{16N\sqrt{Tm}\sigma_{\text{res}}(2,2v_T)}, \quad (5.28)$$

где N — плотность атомов в газе, T — выраженная в энергетических единицах температура, m — масса иона или атома, e — заряд иона, аргумент в сечении резонансной перезарядки указывает скорость, при которой оно берется, причем $v_T = \sqrt{2T/m}$. Здесь мы используем обычные единицы.

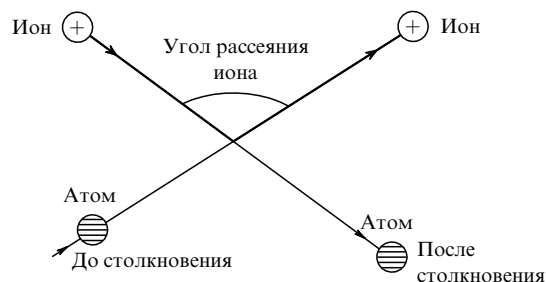


Рис. 17. Эффект Сена для рассеяния иона на атоме за счет перезарядки в отсутствии упругого рассеяния.

Второй член разложения по малому числовому параметру в приближении Чепмена–Энскога дает поправку в 2 % для подвижности и коэффициента диффузии иона в собственном газе с учетом слабой зависимости сечения резонансной перезарядки от скорости столкновения [132, 133]. Учитывая это, имеем для подвижности ионов в собственном газе в пределе малых полей [136, 137]

$$K = \frac{0,341e}{N\sqrt{Tm}\sigma_{\text{res}}(2,1v_T)}. \quad (5.29)$$

Соответственно дрейфовая скорость иона w и коэффициент диффузии иона D равны в этом случае

$$w = KE, \quad D = \frac{eK}{T},$$

где E — напряженность электрического поля.

Обычно подвижность относят к плотности атомов газа при нормальных условиях [138, 139], которая равна $N = 2,69 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Поэтому формулу (5.29) удобно переписать в виде

$$K = \frac{1340}{\sqrt{Tm}\sigma_{\text{res}}(2,1v_T)}, \quad (5.30)$$

где подвижность выражена в $\text{см}^2 (\text{В с})^{-1}$, температура T — в градусах Кельвина, масса иона и атома m — в единицах атомных масс, а сечение резонансной перезарядки дано в 10^{-15} см^2 .

Выше мы пренебрегли упругим рассеянием иона на атоме при резонансной перезарядке. При больших расстояниях R между сталкивающимися ионом и атомом между ними действует поляризационный потенциал взаимодействия, и сечение упругого рассеяния иона на атоме изменяется со скоростью столкновения v как $\sim 1/v$. Сечение резонансной перезарядки слабо зависит от скорости столкновения. Следовательно, упругое рассеяние влияет на перенос заряда при столкновении иона и атома при малых скоростях столкновения, и данный эффект отражается на подвижности ионов в собственном газе при низких температурах. О величине этого эффекта можно судить по данным табл. 15, где приведено изменение подвижности ионов ΔK в собственном газе при комнатной температуре, обусловленное упругим рассеянием на атомах под действием поляризационного взаимодействия. На рисунке 18 дается подвижность атомных ионов гелия в гелии с учетом этого эффекта, полученная на основе формулы (5.30) и результатов экспериментов [140–144].

Дрейфовая скорость атомных ионов в собственном газе определяется формулой (5.29), справедливой в пределе слабых полей, когда дрейфовая скорость иона мала по сравнению с его тепловой скоростью, т.е.

$$eE\lambda \ll T, \quad (5.31)$$

где $\lambda = 1/(N\sigma_{\text{res}})$ — длина свободного пробега ионов в собственном газе. Далее мы рассмотрим предельный случай высоких электрических полей и, следуя [85, 86], найдем дрейфовую скорость иона в предположении, что

Таблица 15. Относительное уменьшение подвижности ионов в собственных газах $\Delta K/K$ при комнатной температуре вследствие упругого рассеяния иона на атоме [137]

Ион, газ	He	Ne	Na	Ar	K	Kr	Rb	Xe	Cs
$\Delta K/K$, %	6	9	8	9	9	18	9	21	7

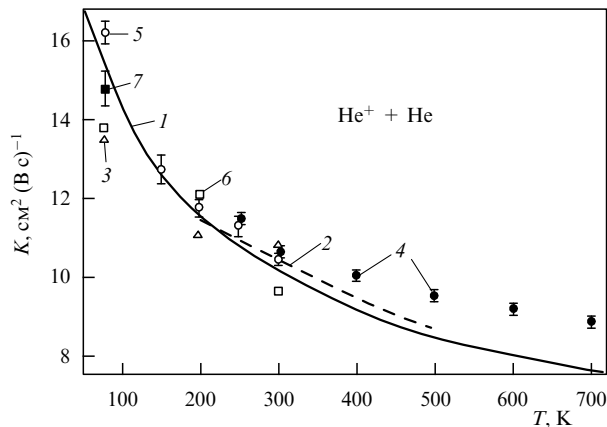


Рис. 18. Подвижность He^+ в гелии при малых полях: кривая 1 — расчет по формуле (5.28), кривая 2 — расчет [139], 3 — экспериментальные данные [140], 4 — [141], 5 — [142], 6 — [143], 7 — [144].

сечение резонансной перезарядки σ_{res} не зависит от скорости столкновения. Ионы ускоряются в направлении поля, так что эта компонента их скорости велика по сравнению с поперечными скоростями ионов. Введем функцию распределения $f(v_x)$ ионов по скоростям v_x в направлении поля; она эквивалентна вероятности $P(t)$ того, что ион не участвует в перезарядке через время t после предыдущего акта перезарядки. Эта вероятность удовлетворяет уравнению

$$\frac{dP}{dt} = -vP,$$

где $v = Nv_x\sigma_{\text{res}}$ — частота резонансной перезарядки. Решение этого уравнения имеет вид

$$P(t) = \exp\left(-\int_0^t v dt'\right).$$

Решение уравнения движения иона

$$m \frac{dv_x}{dt} = eE$$

связывает скорость иона и время после последнего акта перезарядки соотношением

$$v_x = \frac{eEt}{m},$$

так что $P(t)$ дает распределение ионов по скоростям. Считая сечение резонансной перезарядки σ_{res} не зависящим от скорости столкновения, получим для функции распределения

$$f(v_x) = C \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2eE\lambda}\right), \quad v_x > 0,$$

где C — нормировочный множитель, $\lambda = 1/(N\sigma_{\text{res}})$ — длина свободного пробега ионов в собственном атомном газе или паре. Отсюда для дрейфовой скорости иона имеем

$$w = \langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{2eE\lambda}{\pi m}}, \quad (5.32)$$

и согласно критерию, обратному критерию (5.31), она существенно превышает тепловую скорость атомов. Дрейфовая скорость иона в промежуточной области полей может быть найдена в результате решения кинети-

ческого уравнения для функции распределения ионов [145, 146]. Эту функцию удобно аппроксимировать зависимостью

$$w = \sqrt{\frac{2T}{m}} \frac{0,48x}{(1 + 0,22x^{3/2})^{1/3}},$$

где x является решением уравнения

$$x = \frac{eE}{2TN\sigma_{\text{res}}\sqrt{(4,5 + 1,8x)2T/m}},$$

причем слабая зависимость сечения резонансной перезарядки σ_{res} от скорости столкновения существенна при решении этого уравнения. На рисунке 19 эта зависимость сравнивается с экспериментальными данными [147–149]. Таким образом, резонансная перезарядка, природа которой связана со структурой атомных частиц, играет важную роль в процессах переноса ионов в собственном газе. Асимптотическая теория, учитывающая природу перехода при резонансной перезарядке, упрощает анализ процесса и позволяет вычислить его параметры с приемлемой точностью при разных условиях его протекания.

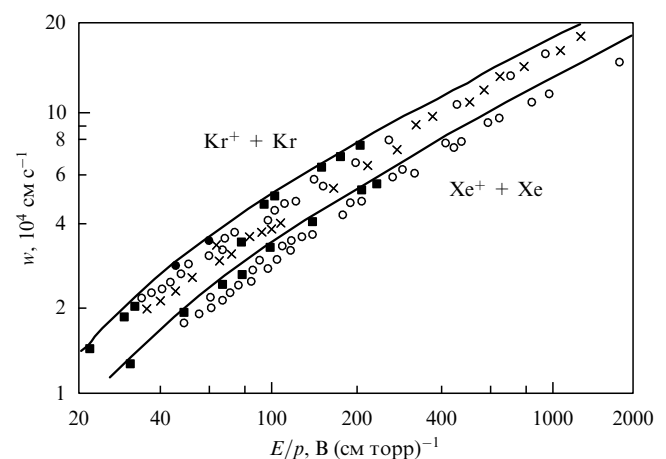


Рис. 19. Дрейфовая скорость ионов Kr^+ и Xe^+ в собственных газах как функция приведенного электрического поля: — — расчет по формуле (5.33), ■ — экспериментальные данные [147], ○ — [148], × — [149].

6. Заключение

Мы рассмотрели характер сложения моментов в атомах и его роль для процесса резонансной перезарядки. Проведенный анализ показал, что LS -схема сложения моментов, справедливая для легких атомов, полезна для описания валентной электронной оболочки изолированных атомных частиц. Поскольку ряд релятивистских взаимодействий не учтен в jj -схеме сложения моментов, эта схема не является точной для тяжелых атомов, так что LS -схема наряду с другими схемами может быть использована для их качественного описания. Отметим значение корреляционных эффектов из-за нарушения одноэлектронного описания атомов. В частности, пренебрежение корреляционными эффектами ведет к погрешности в асимптотическом коэффициенте — параметре волновой функции валентного электрона вдали от ядра.

Указанные проблемы сложения моментов и корреляции электронов оказываются важными при анализе процессов с участием атомных частиц. Тогда дополнительные проблемы возникают из-за взаимодействия атомных частиц и их движения. С этой точки зрения процесс резонансной перезарядки при медленных столкновениях является простейшим, поскольку переход электрона происходит при больших расстояниях между ядрами, когда взаимодействие между сталкивающимися частицами слабо, молекулярная ось поворачивается на малый угол во время перехода электрона, а движение сталкивающихся частиц носит классический характер. Слабость взаимодействия позволяет построить специальную теорию возмущений и выделить разные эффекты, рассматривая их независимо. Несмотря на такую простоту, процесс резонансной перезарядки характеризуется набором предельных случаев по отношению к сложению моментов иона и атома, вращению молекулярной оси и взаимодействию иона с атомом. Согласно проведенному анализу реально случай "а" сложения моментов по Хунду, который является обобщением LS -схемы сложения моментов для молекулярных частиц, подходит для определения сечения резонансной перезарядки для легких атомов и ионов, тогда как случай "с" сложения моментов по Хунду предпочтительнее для тяжелых атомов, когда сложение моментов в изолированном атоме или ионе отвечает jj -схеме. Тем не менее подсчитанные в рамках этих схем и усредненные по проекциям моментов иона и атома сечения резонансной перезарядки оказываются близкими, если одноэлектронный переход между атомными остатками разрешен для разных каналов процесса. Если же такой запрет существует для некоторых каналов, разница в сечениях резонансной перезарядки для заданных начальных состояний атома и иона в рамках случаев "а" и "с" сложения моментов по Хунду может стать весьма существенной.

Проведенный анализ вскрывает общие проблемы теории медленных атомных столкновений для квазирезонансных процессов, когда переход происходит при больших расстояниях между атомными частицами, так что частицы сохраняют свою индивидуальность при столкновении. Поскольку сечение таких процессов выражается через асимптотические параметры атомных частиц, проведенный анализ показывает, как проблемы физики изолированных атомных частиц проявляются в столкновительных процессах.

Автор благодарен R.S. Berry, обратившему внимание на современные исследования по корреляционным эффектам в двухэлектронных атомах. Работа частично поддержана РФФИ (грант 00-02-17090).

Список литературы

1. Condon E U, Shortley G H *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge: The Univ. Press, 1951)
2. Бете Г *Квантовая механика* (М.: Мир, 1965) [Bethe H A *Intermediate Quantum Mechanics* (New York: W.A. Benjamin, 1964)]
3. Собельман И И *Введение в теорию атомных спектров* (М.: Наука, 1977); Sobelman I I *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
5. Веселов М Г, Лабзовский Л Н *Теория атома: Строение электронных оболочек* (М.: Наука, 1986)
6. Pauli W Z. *Phys.* **31** 765 (1925)
7. Mulliken R S *Rev. Mod. Phys.* **2** 60 (1930)
8. Hund F Z. *Phys.* **36** 637 (1936)
9. Никитин Е Е *Оптика и спектр.* **22** 379 (1966)
10. Никитин Е Е, Смирнов Б М *УФН* **124** 201 (1978)
11. Никитин Е Е, Смирнов Б М *Атомно-молекулярные процессы в задачах с решениями* (М.: Наука, 1988)
12. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **46** 1017 (1964)
13. Смирнов Б М *ЖЭТФ* **47** 518 (1965)
14. Смирнов Б М *Асимптотические методы в теории атомных столкновений* (М.: Атомиздат, 1973)
15. Hartree D R *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** 89 (1928)
16. Fock V A Z. *Phys.* **61** 126 (1930)
17. Hartree D R *The Calculation of Atomic Structures* (New York: J. Wiley, 1957)
18. Смирнов Б М *Физика атома и иона* (М.: Энергоатомиздат, 1986)
19. Bashkin S, Stoner J *Atomic Energy Levels and Grottrian Diagrams Vol. 1–4* (Amsterdam: North-Holland, 1975–1982)
20. Martin W C, Zabulas R J. *Phys. Chem. Ref. Data* **12** 323 (1983)
21. Radzig A A, Smirnov B M *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)
22. Шифф Л *Квантовая механика* (М.: ИЛ, 1960) [Schiff L I *Quantum Mechanics* (New York: McGraw-Hill, 1955)]
23. Бете Г, Солпитер Э *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (М.: Физматгиз, 1960) [Bethe H A, Salpeter E E *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Berlin: Springer-Verlag, 1957)]
24. Greiner W *Quantum Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1989)
25. Fermi E *Notes on Quantum Mechanics* (Chicago: Univ. of Chicago Press, 1961)
26. Hylleraas E A Z. *Phys.* **48** 469 (1928)
27. Hylleraas E A Z. *Phys.* **54** 347 (1929)
28. Chandrasekhar S, Herzberg G *Phys. Rev.* **98** 1050 (1955)
29. Eckardt C *Phys. Rev.* **36** 878 (1930)
30. Hylleraas E A, Undheim B Z. *Phys.* **65** 759 (1930)
31. Галицкий В М, Карнаков Б М, Коган В И *Задачи по квантовой механике* (М.: Наука, 1981)
32. Блохинцев Д И *Основы квантовой механики* (М.: Высшая школа, 1961)
33. Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: Наука, 1963)
34. Wiese W L, in *Progress in Atomic Spectroscopy Pt. B* (Eds W Hanle, H Kleinpoppen) (New York: Plenum Press, 1979) p. 1101
35. Hylleraas E A Z. *Phys.* **63** 291 (1930)
36. Hylleraas E A *Nordske Vidensk. Akad. Skrift., Mat.-natur Kl.* (Oslo) (6) (1932); *Die Grundlagen der Quantenmechanik mit Anwendungen auf atomtheoretische Ein- und Mehrelectron Probleme* (Oslo, 1932)
37. Pekeris C L *Phys. Rev.* **126** 1470 (1962)
38. Фок В А *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **18** 161 (1954)
39. Sochilin G B *Int. J. Quantum Chem.* **3** 297 (1969)
40. Kellmann M E, Herrick D R *J. Phys. B* **11** L755 (1978)
41. Herrick D R, Kellmann M E *Phys. Rev. A* **21** 418 (1980)
42. Kellmann M E, Herrick D R *Phys. Rev. A* **21** 1536 (1980)
43. Herrick D R, Kellmann M E, Poliak R D *Phys. Rev. A* **22** 1517 (1980)
44. Herrick D R *Adv. Chem. Phys.* **52** 1 (1982)
45. Berry R S *Contemp. Phys.* **30** 1 (1989)
46. Hunter J E, Berry R S *Phys. Rev. A* **36** 3042 (1987)
47. Hunter J E, Berry R S *Phys. Rev. Lett.* **59** 2959 (1987)
48. Berry R S, Krause J L *Adv. Chem. Phys.* **70** 35 (1988)
49. Berry R S, in *Structure and Dynamics of Atoms and Molecules: Conceptual Trends* (Eds J L Calais, E S Kryachko) (Dordrecht: Kluwer Acad., 1995) p. 155
50. Batka J J, Berry R S *J. Phys. Chem.* **97** 2435 (1993)
51. Berry R S, Ceraulo S C, Batka J, in *Dimensional Scaling in Chemical Physics* (Eds D R Herschbach, J Avery, O Goscinski) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993) p. 485
52. Hund F *Linienpektren und Periodisches System der Elemente* (Berlin: J. Springer, 1927)
53. Хунд Ф *История квантовой теории* (Киев: Наукова думка, 1980) [Hund F *Geschichte der Quantentheorie* (Mannheim: Bibliographisches Inst., 1975)]
54. Ельяшевич М А *УФН* **122** 674 (1977)
55. Racah G *Phys. Rev.* **61** 186 (1942); **62** 438 (1942)
56. Каплан И Г *Симметрия многоэлектронных систем* (М.: Наука, 1969)
57. Clementi E, Roetti C *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14** 177 (1974)
58. McLean A D, McLean R S *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **26** 197 (1981)
59. Евсеев А В, Радциг А А, Смирнов Б М *Оптика и спектр.* **44** 833 (1978)

60. Ema I et al. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **72** 57 (1999)
61. Massey H S W *Negative Ions* 3rd ed. (Cambridge: Camb. Univ. Press, 1976)
62. Smirnov B M *Negative Ions* (New York: McGraw-Hill, 1982)
63. Miller T M, in *Handbook of Chem. Physics* Vol. 10, 74 ed. (Ed. D R Lide) (London: CRC Press, 1998–1999) p. 187
64. Scheer M, Haugen H K *Phys. Rev. Lett.* **76** 2870 (1997)
65. Scheer M, Bilodeau R C, Haugen H K *Phys. Rev. Lett.* **80** 2562 (1998)
66. Williams W W et al. *J. Phys. B* **31** L341 (1998)
67. Scheer M et al. *Phys. Rev. A* **58** 2844 (1998)
68. Sundholm D et al. *J. Phys. B* **32** 5893 (1999)
69. Hotop H *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** (1999)
70. Chandrasekhar S *Astrophys. J.* **100** 176 (1944)
71. Друкарев Г Ф *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (М.: Наука, 1978)
72. Bethe H *Phys. Rev.* **76** 38 (1947)
73. O'Malley T F *Phys. Rev.* **130** 1020 (1963)
74. Мартыненко Ю В, Фирсов О Б, Чибисов М И *ЖЭТФ* **44** 225 (1963)
75. Shevelko V P, Vinogradov A V *Phys. Scripta* **19** 275 (1979)
76. Фирсов О Б *ЖЭТФ* **21** 1001 (1951)
77. Hering C *Rev. Mod. Phys.* **34** 631 (1963)
78. Смирнов Б М *TBT* **4** 429 (1966)
79. Думан Е Л, Смирнов Б М *ЖТФ* **40** 91 (1970)
80. Heitler W, London F *Phys. Z.* **44** 445 (1927)
81. Wang S C *Phys. Z.* **28** 363 (1927)
82. Massey H S W, Smith R A *Proc. R. Soc. London Ser. A* **142** 142 (1933)
83. Massey H S W, Mohr C B *Proc. R. Soc. London Ser. A* **144** 88 (1934)
84. Сена Л А *ЖЭТФ* **9** 1320 (1939)
85. Сена Л А *ЖЭТФ* **16** 734 (1946)
86. Сена Л А *Столкновения электронов и ионов с атомами газа* (Л.-М.: Гостехиздат, 1948)
87. Демков Ю Н *Уч. записки ЛГУ. Сер. физ. наук* (146) 74 (1952)
88. Думан Е Л, Смирнов Б М *TBT* **12** 502 (1974)
89. Думан Е Л, Смирнов Б М *TBT* **17** 1328 (1979)
90. Duman E L et al., Preprint of Kurchatov Institute No. 3532/12 (Moscow: Kurchatov Institute, 1982)
91. Smirnov B M *Phys. Scripta* **61** 595 (2000)
92. Rapp D, Francis W E *J. Chem. Phys.* **37** 2631 (1962)
93. Sakabe S, Izawa Y *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **49** 257 (1991)
94. Sakabe S, Izawa Y *Phys. Rev. A* **45** 2086 (1992)
95. Copeland F B M, Crothers D S F *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **72** 57 (1999)
96. Бухтеев А М, Быдин Ю Ф *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **24** 964 (1960)
97. Чкуасели Д В, Николайшвили У Д, Гулдмашвили А И *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **24** 970 (1960)
98. Perel J, Daley H L, Vernon R H *Phys. Rev.* **138** 937A (1965)
99. Gentry W R, Lee Y, Mahan B H *J. Chem. Phys.* **49** 1758 (1968)
100. Кушнир Р М, Палюх Б М, Сена Л А *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **23** 1007 (1959)
101. Кушнир Р М, Бучма Л М *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* **24** 986 (1960)
102. Speiser R C, Vernon R A *Rocket Soc.* (2068-61) (1961)
103. Marino L L, Smith A C H, Caplinger E *Phys. Rev.* **128** 2243 (1962)
104. McClure G W *Phys. Rev.* **148** 47 (1966)
105. Marino L L *Phys. Rev.* **152** 46 (1966)
106. Палюх Б М, Савчин А С *ЖТФ* **38** 1055 (1968)
107. Быдин Ю Ф *ЖЭТФ* **46** 1612 (1964)
108. Nikitin E E, Umanskii S Ya *Theory of Slow Atomic Collisions* (Berlin: Springer-Verlag, 1984)
109. Gilbody H B, Hasted J B *Proc. R. Soc. London Ser. A* **238** 334 (1956)
110. Wolf F *Ann. Phys.* **29** 33 (1937)
111. Zeigler B Z. *Phys.* **136** 108 (1953)
112. Dillon J A et al. *J. Chem. Phys.* **23** 776 (1955)
113. Grosh S N, Sheridan W F *J. Chem. Phys.* **26** 480 (1957); *Ind. J. Phys.* **31** 337 (1957)
114. Cramer W H *J. Chem. Phys.* **28** 688 (1958)
115. Gustafsson E, Lindholm E *Ark. Fys.* **18** 219 (1960)
116. Kaneko Y, Kobayashi N, Kanomata I *J. Phys. Soc. Jpn.* **27** 992 (1960)
117. Galli A, Giardani-Guidoni A, Volpi G G *Nuovo Cimento* **26** 845 (1962)
118. Kaneko Y, Kobayashi N, Kanomata I *J. Mass Spectrom.* **18** 920 (1970)
119. Kobayashi N *J. Mass Spectrom.* **20** 123 (1972)
120. Кикиани Б И, Салия З Е, Багдасарова И Г *ЖТФ* **45** 586 (1975)
121. Williams J F *Can. J. Phys.* **46** 2339 (1968)
122. Smith D L, Kevan L *Am. Chem. Soc.* **93** 2113 (1971)
123. Okuno K, Koizumi T, Kaneko Y *Phys. Rev. Lett.* **40** 1708 (1978)
124. Amme R C, Haugdjae P O *Phys. Rev.* **165** 63 (1968)
125. Hishinuma N *J. Phys. Soc. Jpn.* **32** 1452 (1972)
126. Squires L, Baer T J *J. Chem. Phys.* **65** 4001 (1976)
127. Кушнир Р М *Укр. физ. ж.* **3** 788 (1958)
128. Fite W L, Smith A C, Stebbings R F *Proc. R. Soc. London Ser. A* **268** 527 (1962)
129. Newmann J H et al. *Phys. Rev. A* **25** 2976 (1982)
130. Беляев В А, Брежнев Б Г, Ерастов Е М *ЖЭТФ* **52** 1170 (1967)
131. Беляев В А, Брежнев Б Г, Ерастов Е М *ЖЭТФ* **54** 720 (1968)
132. Chapman S, Cowling T G *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* 2nd ed. (Cambridge: The Univ. Press, 1952)
133. Ferziger J H, Kaper H G *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases* (Amsterdam: North-Holland, 1972)
134. Holstein T J *J. Chem. Phys.* **56** 832 (1952)
135. Мордвинов Ю П, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **48** 133 (1965)
136. Смирнов Б М *ДАН СССР* **168** 322 (1966)
137. Смирнов Б М *Ионы и возбужденные атомы в плазме* (М.: Атомиздат, 1974)
138. McDaniel E W, Mason E A *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases* (New York: Wiley, 1973)
139. Dalgarno A *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **250** 428 (1958)
140. Chanin L M, Biondi M A *Phys. Rev.* **106** 473 (1957)
141. Orient O J *Can. J. Phys.* **45** 3915 (1967)
142. Patterson P L *Phys. Rev. A* **2** 1154 (1970)
143. Courville G E, Biondi M A *J. Chem. Phys.* **37** 616 (1962)
144. Gerber R A, Gusinov M A *Phys. Rev. A* **4** 2027 (1971)
145. Перель В И *ЖЭТФ* **32** 526 (1957)
146. Смирнов Б М *ДАН СССР* **181** 61 (1968)
147. Munson R J, Tyndal A M *Proc. R. Soc. London Ser. A* **177** 187 (1940)
148. Varney R N *Phys. Rev.* **88** 362 (1952)
149. Beaty E C *Phys. Rev.* **104** 17 (1956)

Atomic structure and the resonant charge exchange process

B.M. Smirnov

*Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel./Fax (7-095) 190-42 44
E-mail: smirnov@oivtan.iitp.ru*

Uncertainties in the atomic shell model due to the neglect of electron correlation and of some relativistic effects are examined. The asymptotic behavior of valence electrons is considered, and the accuracy of the asymptotic coefficient of the electron wave function is evaluated with account for the model uncertainties. The addition of the orbital momenta and spins of atomic particles, molecules, and colliding particles is discussed. The resonant charge exchange process is analyzed in terms of the asymptotic theory, with the inverse of the typical ion-atom separation being used in the small-parameter expansion of the cross section. The influence of shell model uncertainties — via the valence electron asymptotic coefficient — on the accuracy of the charge exchange cross section is discussed. The relation between the cross section and the specifics of the moment addition law for an ion-atom collision event is elucidated. The values of cross sections for slow-collision resonant charge exchange are given for most elements in the periodic table.

PACS numbers: **31.10.+z**, **31.25.-v**, **34.20.Cf**, **34.70.+e**
Bibliography — 149 references

Received 11 August 2000