

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электронные процессы при медленном столкновении отрицательного и положительного атомных ионов

М.И. Чибисов

Дается обзор теоретических методов исследования процессов перезарядки и ионизации при столкновении отрицательных ионов с положительными и отрицательными атомными ионами. Богатая информация об этих системах получается при детальном анализе кулоновской функции Грина. В частности, вычисляются ранее неизвестные суммы произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям, через которые выражаются адиабатические энергии системы и ее волновые функции с весьма интересными и необычными свойствами.

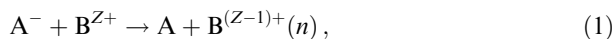
PACS numbers: 34.10. + x, 34.70. + e

Содержание

1. Введение (3).
 2. Адиабатические состояния системы $A^- + B^{Z+}$ (6).
 - 2.1. Отрицательный ион с нулевым орбитальным моментом.
 - 2.2. Отрицательный ион с орбитальным моментом $L = 1$.
 - 2.3. Свойства кулоновской функции Грина и полный базис адиабатических волновых функций.
 - 2.4. Суммы произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям и свойства волновых функций активных состояний.
 - 2.5. Приближение далекого пересечения термов.
 3. Столкновение двух отрицательных ионов (22).
 - 3.1. Малые скорости столкновения. Оже-распады.
 - 3.2. Большие скорости столкновения.
 4. Симметричное столкновение $H^- + H^+$ (26).
 5. Заключение (28).
- Список литературы (28).

1. Введение

В физике атомных столкновений проведено большое число исследований процессов с участием отрицательных ионов. Изучались как рекомбинация отрицательных ионов в столкновениях с положительными ионами:



так и их образование в столкновениях атомов с высоко-возбужденными ридбергами:



при малых и больших скоростях столкновения. В настоящем обзоре рассматриваются медленные столкновения: $v < v_0 = 2,19 \times 10^8 \text{ см с}^{-1}$.

Отрицательные атомные ионы — это многоэлектронные системы. Простейший ион — отрицательный ион атома водорода $H^-(1s^2)$ — имеет два электрона. Энергия связи внешнего слабосвязанного электрона иона H^- , энергия сродства атома водорода к электрону, мала и равна 0,75421 эВ. У многих атомов энергия сродства еще меньше. Из-за малости этой энергии эффективные сечения процессов (1) и (2) велики.

Внешний электрон отрицательного иона слабо возмущает электроны внутренних оболочек. Это позволяет использовать одноэлектронное приближение для описания процессов (1) и (2). Электрический потенциал V , в котором движется внешний слабосвязанный электрон, является потенциалом нейтрального атома. Он отличен от нуля в ограниченном объеме. В адиабатическом приближении и при описании движения атомных ядер на основе классической механики волновая функция внешнего электрона системы $A^- + B^{Z+}$ получается при решении стационарного волнового уравнения, в которое вектор межъядерного расстояния $\mathbf{R}$ входит как параметр, т.е. ядра атомов считаются закрепленными.

В адиабатическом приближении уравнение для волновой функции слабосвязанного электрона $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ имеет вид

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} + V(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) - E(R) \right) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор слабосвязанного электрона, $-Z/r$ — потенциальная энергия взаимодействия слабо-

М.И. Чибисов, Российский научный центр "Курчатовский институт",
Институт ядерного синтеза
123182 Москва, пл. Курчатова 1, Российская Федерация
Тел. (095) 196-70-41
Факс (095) 943-00-73
E-mail: chib@nfi.kiae.ru

Статья поступила 20 мая 2001 г.,
после доработки 17 сентября 2001 г.

связанного электрона с положительным ионом B^{Z+} . Начало системы координат находится в центре кулоновского поля, т.е. в ядре положительного иона B^{Z+} . Энергия электрона $E(R)$ и его волновая функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ зависят от межъядерного расстояния как от параметра, причем энергия зависит только от абсолютной величины R , а волновая функция зависит от R , и от угла между векторами $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$. Мы используем систему атомных единиц, в которой $e = m = \hbar = 1$.

Рассмотрим функцию Грина для кулоновского поля $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, которая является решением уравнения

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} - E\right) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4)$$

и спектральное разложение которой по собственным функциям кулоновского поля $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ записывается как

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \sum_{n,l,m} \frac{\psi_{nlm}(\mathbf{r}) \psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{E_n - E}, \quad (5)$$

где сумма означает суммирование по дискретным состояниям с отрицательной энергией и интегрирование по континууму.

Точное решение уравнения (4), найденное Хостлером и Праттом [1, 2] в 1963 г., оказалось очень компактным:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{\Gamma(1 - Zv)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [W(\tau_x) M'(\tau_y) - W'(\tau_x) M(\tau_y)], \quad (6)$$

$$\tau_{\{x,y\}} = \frac{\{x,y\}}{v}, \quad x = r + r' + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad (7)$$

$$y = r + r' - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad v \equiv \frac{1}{\sqrt{-2E}}.$$

Здесь функции M и W — функции Уиттекера с индексами Zv , $1/2$ ($M_{Zv, 1/2}$ и $W_{Zv, 1/2}$), которые являются решениями уравнения

$$W''_{Zv, 1/2}(\tau) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{Zv}{\tau}\right) W_{Zv, 1/2}(\tau) = 0. \quad (8)$$

Функция M регулярна в начале координат, но экспоненциально расходится при $\tau \rightarrow \infty$, а функция W экспоненциально убывает на бесконечности и нерегулярна в начале координат.

Вместо дифференциального уравнения (3) с помощью функции Грина можно написать интегральное уравнение

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (9)$$

которое является отправной точкой для построения волновой функции системы $A^- + B^{Z+}$. Интеграл в уравнении (9) определяется областью малых расстояний от атома A , так как потенциал $V(r_A)$ экспоненциально уменьшается при увеличении расстояния $r_A \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$. Это уменьшение очень резкое, поскольку оно определяется плотностью заряда внутренних электронов. Например, для иона H^- потенциал V является статическим потенциалом атома водорода в основном состоянии $H(1s)$: $V_{H(1s)} = \exp(-2r_A)(1 + r_A^{-1})$. Если эффективный размер потенциала V мал, то в уравнение (9) можно

подставить разложение функции Грина в ряд Тейлора по переменной $\mathbf{r}'$ в точке $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \approx G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) + (\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \frac{dG}{d\mathbf{r}'} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{R}} + \dots \quad (10)$$

Вблизи атома A волновая функция Φ возмущается слабо и близка к невозмущенной функции Φ_0 изолированного иона A^- , если межъядерное расстояние R не мало. Точнее, координатные зависимости этих функций одинаковы, но их амплитуды могут существенно различаться. Для таких расстояний R справедливую при любом $\mathbf{r}$ функцию $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ находим прямой подстановкой невозмущенной функции Φ_0 в уравнение (9). Тогда для случая нулевого орбитального момента отрицательного иона $L=0$, когда невозмущенная волновая функция Φ_0 не зависит от углов, адиабатическая волновая функция равна функции Грина при $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx C_0 G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad L = 0, \quad (11)$$

где C_0 — нормировочная постоянная. Формула (11) определяет волновые функции всего спектра состояний внешнего электрона при надлежащем выборе спектра собственных значений энергий E . Для отличного от нуля орбитального момента ($L \neq 0$) волновая функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ равна производным функции Грина при $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$.

В ранних работах [3–6] принималось, что потенциал атома A имеет нулевой размер, т.е. что $V = V_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, а уровни энергии системы находились при численном решении трансцендентного уравнения с логарифмической производной функции $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E)$ в точке $\mathbf{r} = \mathbf{R}$. С использованием модели Ландау–Зинера [7] в работе [3] рассчитывалось сечение процесса (1). На основе этой модели в работе [4] исследовалось явление уширения спектральных линий излучения с уровней, энергии которых меньше энергии связи отрицательного иона. Приближение δ -потенциала применимо только для случая нулевого орбитального момента отрицательного иона ($L = 0$). Более подробное обсуждение этого приближения можно найти в книге [6].

Детальное исследование волновой функции (11) проведено в работах [8–10]. Нормировочный интеграл вычислялся на плоскости $\{E, R\}$, когда энергия системы E и межъядерное расстояние R рассматриваются как независимые параметры или связаны соотношением нулевого приближения, определяемого притяжением электрона отрицательного иона к положительному иону:

$$E \approx E_0(R) = \varepsilon_0 - \frac{Z}{R}, \quad (12)$$

где ε_0 — энергия связи внешнего электрона в невозмущенном отрицательном ионе. В расчетах обнаружилось весьма нетривиальное скачкообразное поведение нормировочного фактора как функции расстояния R . Эти скачки имеют место в точках пересечения ионного терма (12) с кулоновскими уровнями энергии $E_n = -Z^2/2n^2$, когда слабосвязанный электрон переходит от отрицательного иона к положительному и возвращается назад.

В работах [8–10] была введена и исследована функция $B(R)$, характеризующая примесь нормированной функции отрицательного иона в полной адиабатической функции (11). Оказалось, что эта функция обращается в нуль в точках пересечения термов, а между пересече-

ниями близка к единице. Обращение в нуль функции $B(R)$ означает, что электрон находится в основном около положительного иона B^{Z+} , а вероятность найти его около атома A близка к нулю. Если же $B(R) \approx 1$, то, наоборот, электрон находится около атома A , образуя ион A^- .

В системе $A^- + B^{Z+}$ атомные частицы A и B^{Z+} разделены потенциальным барьером. Вероятность нахождения электрона около того или иного атома можно оценить, вычисляя квантовую проницаемость барьера. Оценка показывает, что при межъядерных расстояниях, соответствующих областям между точками пересечения термов, вероятность нахождения электрона около положительного иона должна быть хотя и малой по сравнению с единицей, но такой, что отличие функции $B(R)$ от единицы должно быть больше полученного в расчетах [8–10].

На самом же деле при отрицательных энергиях в поле иона B^{Z+} нет континуума, и поведение волновой функции определяется условием ее регулярности в центре кулоновского поля иона. Именно это условие приводит к тому, что амплитуда функции (11) вблизи положительного иона существенно меньше, чем это следует из оценки проницаемости барьера. Соответственно, функция $B(R)$ оказывается очень близкой к единице в областях между пересечениями термов. Графики функции $B(R)$ и нормировочного фактора представлены ниже.

Кулоновское поле обладает внутренней симметрией, которое приводит, как известно, к вырождению уровней энергии. Эта симметрия отражается на свойствах кулоновской функции Грина и, в силу соотношения (11), на свойствах волновой функции электрона системы $A^- + B^{Z+}$. Если энергия системы близка к энергии кулоновского уровня E_n , то согласно спектральному разложению (5) и формуле (11) как функция Грина, так и функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ определяются суммой произведений кулоновских собственных функций по орбитальным квантовым числам l, m с одним и тем же значением главного квантового числа n : $\sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R})$. Эти функции принадлежат вырожденным состояниям с энергией $E_n = -Z^2/2n^2$. Для отрицательных ионов с отличным от нуля орбитальным моментом адиабатические волновые функции $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ также выражаются через суммы по вырожденным состояниям, но от таких произведений кулоновских функций, в которых вместо одной из функций стоит ее производная.

Суммы произведений кулоновских функций вычислены в работах [8, 11–13]. Оказалось, что они равны квадратичным выражениям от одной из этих функций, а именно функции ψ_{n00} с нулевыми орбитальными квантовыми числами $l = m = 0$; причем в этих выражениях функции ψ_{n00} зависят от двухцентровых эллиптических координат $\xi, \eta = (r \pm |\mathbf{r} - \mathbf{R}|)/R$. Суммы произведений кулоновских функций были получены при исследовании предела найденной Хостлером и Праттом [1, 2] кулоновской функции Грина (6), когда $E \rightarrow E_n$, и сравнении его с соответствующим пределом спектрального разложения (5). Ранее суммы произведений, зависящих от пространственных координат кулоновских волновых функций, не были известны. В 30-х годах В.А. Фоком вычислена одна из сумм, но для волновых функций в импульсном представлении.

Возможность представления адиабатических функций (11) через функции $\psi_{n00}(\xi)$ и $\psi_{n00}(\eta)$ существенно

упрощает исследование свойств этих функций. Было найдено, что электрон в состояниях с волновыми функциями (11) обладает дипольным моментом, зависящим от межъядерного расстояния R . В пределе $R \rightarrow \infty$ функции (11) стремятся к функциям штарковских состояний, т.е. к кулоновским функциям в параболических координатах [7], а их дипольные моменты стремятся к таковым для штарковских состояний $-3n(n_1 - n_2)/2Z$ [7]. Как известно, штарковские состояния являются собственными состояниями кулоновских ридбергов в однородном электрическом поле [7]. Оказалось, что эти состояния реализуются также при взаимодействии кулоновских ридбергов с нейтральными атомами в пределе $R \rightarrow \infty$. Факт существования дипольного момента у электрона системы $A + B^*(n)$ представляет интерес для исследования взаимодействия лазерного излучения с атомными ридбергами, находящимися в среде с нейтральными атомами.

При вычислении нормировочного фактора адиабатической функции (11) возникает необходимость в вычислении аналогичных сумм произведений кулоновских функций, но от совпадающих аргументов: $\mathbf{r} = \mathbf{R}$. Большое число таких сумм вычислено в работах [8, 11–13] при исследовании предела кулоновской функции Грина, когда $E \rightarrow E_n$. Практически все вычисленные суммы, как функции межъядерного расстояния R , обладают весьма своеобразным поведением.

В работе [8] показано, что величины раздвижений уровней энергий при пересечениях ионного и ковалентного термов выражаются через суммы произведений кулоновских функций по вырожденным состояниям при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$, которые не обращаются в нуль ни при каких расстояниях R . Это означает, что все пересечения термов системы $A^- + B^{Z+}$ являются квазипересечениями, а не строгими пересечениями термов. Связь раздвижения термов в квазипересечениях с соответствующими суммами произведений кулоновских функций была найдена [8] в двухуровневом приближении при нормировке адиабатической волновой функции.

Еще в ранних работах [3–6] был обнаружен и подробно обсуждался факт, что в рассматриваемом приближении ионный терм взаимодействует только с одним состоянием из n^2 вырожденных состояний для каждого значения главного квантового числа n . Такие состояния получили название активных состояний. Их волновые функции, определяемые формулой (11), равны суммам произведений кулоновских функций по вырожденным состояниям. Остальные $n^2 - 1$ состояний являются пассивными и не взаимодействуют с ионным состоянием.

Базис n^2 вырожденных кулоновских функций для каждого значения n можно перестроить, вводя их линейные комбинации. Одной из таких комбинаций является функция активного состояния. Возникает проблема построения ортонормированной системы волновых функций пассивных состояний. Они должны быть ортогональны между собой и к функции активного состояния (11). Из факта ортогональности функций пассивных состояний и функции (11) следует, что эти функции, как и функция (11), будут зависеть от времени. Это означает, что пассивные состояния должны быть введены во временную систему адиабатических уравнений и они будут заселяться в столкновении (1).

Иными словами, пассивные состояния, строго говоря, таковыми не являются, они не участвуют лишь

в построении системы адиабатических уровней энергии. Энергии пассивных состояний не зависят от времени и равны невозмущенным кулоновским энергиям E_n . Ранее обсуждался только факт принципиальной возможности перестроения базиса волновых функций вырожденных состояний, но конкретное его построение не осуществлялось. В работе [8] такой базис был построен и использован в расчете сечения процесса (1). При построении базиса принципиальным оказался вопрос использования системы координат, ось z которой перпендикулярна к плоскости столкновения. Такая система не вращается при столкновении, что упрощает построение требуемого базиса волновых функций.

В работах [3–6] адиабатические волновые функции, определяемые соотношением (11), не исследовались. Это создавало весьма большие проблемы, так как адиабатический базис является хотя и кулоновским, но перестроенным базисом. Если в расчете [3] эффективного сечения рекомбинации (реакции (1)) это приводит к принципиальной невозможности получения информации об относительном заселении вырожденных подуровней (при этом полное сечение рекомбинации занижается в 1,5–2 раза), то расчет сечения обратного процесса (2) или исследование уширения спектральных линий вообще невозможны без знания свойств адиабатических волновых функций. Проблемой является задание начальных условий [14], так как кулоновский базис оказывается существенно перестроенным даже при предельно больших межъядерных расстояниях ($R \rightarrow \infty$); см. раздел 2.4.

Обсуждаемое ниже столкновение двух отрицательных ионов также можно описать, вообще говоря, с помощью кулоновской функции Грина для поля отталкивания. Однако если систему $A^- + B^{Z+}$ можно рассматривать в одноэлектронном приближении, то для столкновения $A^- + B^-$ одноэлектронное приближение неприменимо. Слабосвязанные электроны могут отрываться от обоих ионов, A^- и B^- , и переходить в континуум, так что эту систему следует считать по крайней мере двухэлектронной. При больших межъядерных расстояниях R волновую функцию каждого из двух слабосвязанных электронов можно выразить через функцию Грина для кулоновского поля отталкивания. Полная же функция системы двух отрицательных ионов равна произведению этих функций.

Оказывается, однако, возможным использовать предельные зависимости функций Грина по пространственным переменным, что упрощает анализ. Полный набор ионизованных состояний включает два состояния с отрывом одного из электронов ($A^- + B + e$ и $A + e + B^-$) и состояние с отрывом двух электронов ($A + B + 2e$). Вероятности каждого из таких отрывов определяются относительно сильным кулоновским расталкиванием слабосвязанных электронов. Поэтому все эти состояния должны учитываться в адиабатической системе уравнений одновременно, так как процессы их образования сильно конкурируют друг с другом. Если отрывается электрон, например, от иона A^- , то образуется система $A + B^-$, в которой отрыв электрона от иона B^- возможен лишь в результате более слабого взаимодействия с нейтральным атомом A .

Перейдем теперь к более детальному рассмотрению проблем, относящихся к столкновениям отрицательных и положительных ионов.

2. Адиабатические состояния системы $A^- + B^{Z+}$

2.1. Отрицательный ион с нулевым орбитальным моментом

Волновую функцию внешнего электрона невозмущенного отрицательного иона с орбитальным моментом $L = 0$ можно выбрать в виде

$$\Phi_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) = N_0 \frac{\exp(-\gamma|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (13)$$

$$N_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}}, \quad \varepsilon_0 = -\frac{\gamma^2}{2}, \quad L = 0,$$

что является пределом волновой функции ионного состояния Φ при бесконечном межъядерном расстоянии ($R \rightarrow \infty$). Исследуем подробнее вопрос о связи невозмущенной ионной функции (13) с кулоновской функцией Грина, которая, согласно формуле (11), является волновой функцией внешнего электрона отрицательного иона в присутствии положительного иона.

Функция Уиттекера M определяется следующей линейной комбинацией функций $W_-(\tau)$ и $W_+(\tau)$ [84]:

$$\Gamma(1 - Z\nu) M_{Z\nu, 1/2}(\tau) = (-1)^{1+Z\nu} \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{\Gamma(1 + Z\nu)} W_-(\tau) + (-1)^{Z\nu} W_+(\tau), \quad (14)$$

причем функция $W_-(\tau) \equiv W_{Z\nu, 1/2}(\tau)$ экспоненциально убывает, а $W_+(\tau) \equiv W_{-Z\nu, 1/2}(-\tau)$ экспоненциально возрастает при $\tau \rightarrow \infty$. Используя линейную комбинацию (14), функцию Грина (6) можно записать при $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$ как сумму двух членов:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{(-1)^{1+Z\nu}}{2\pi} \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{\Gamma(1 + Z\nu)} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) + \frac{(-1)^{Z\nu}}{2\pi} G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad (15)$$

где

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{W_-(\tau_x) W'_-(\tau_y) - W'_-(\tau_x) W_-(\tau_y)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (16)$$

$$G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{W_-(\tau_x) W'_+(\tau_y) - W'_-(\tau_x) W_+(\tau_y)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \quad (17)$$

Функции W_+ и W_- нерегулярны при равном нулю аргументе, но их линейная комбинация (14), т.е. функция M , регулярна в нуле. Соответственно, функции G_1 и G_2 нерегулярны в этом пределе, но их линейная комбинация, т.е. полная функция Грина (15), регулярна. Функцию G_2 можно назвать ионной частью функции Грина, а функцию G_1 — ковалентной частью. Коэффициенты в линейной комбинации (15) определяются условием регулярности в нуле полной функции Грина или полной волновой функции. Свойства системы $A^- + B^{Z+}$ существенно зависят от этого условия регулярности.

Переменные τ_x и τ_y , от которых зависят функции G_1 и G_2 , определяются формулами (7). При фиксированном $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$ эти переменные с точностью до констант совпадают с эллиптическими (бисферическими) координатами

ξ и η [15]:

$$\tau_x = \frac{R}{v}(\xi + 1), \quad \tau_y = \frac{R}{v}(\eta + 1), \quad \xi, \eta = \frac{r \pm |\mathbf{R} - \mathbf{r}|}{R},$$

$$1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq +1.$$

Экспоненциально расходящаяся при больших значениях аргумента функция $M(\tau_y)$ зависит от переменной τ_y , которая, однако, не стремится к бесконечности при $r \rightarrow \infty$, а меняется в пределах $0 \leq \tau_y \leq 2R/v$. Поэтому функции G_1 и G_2 , как и волновая функция (11), регулярны при $r \rightarrow \infty$. Нерегулярная в нуле функция $W_-(\tau_x)$ зависит от переменной τ_x , которая меняется в пределах $2R/v \leq \tau_x \leq \infty$ и не стремится к нулю при конечном значении R . Следовательно, построенные функции регулярны и в нуле.

Исследуем теперь предел $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$. Энергии связи отрицательных ионов ε_0 малы, так же как и малы энергии ковалентных состояний E_n рассматриваемой системы $A + B^{(Z-1)+}(n)$. Для таких энергий можно использовать либо асимптотику функций Уиттекера по индексу $Zv \rightarrow \infty$ [16], либо квазиклассическое приближение для решения уравнения (8). Мы используем квазиклассическое приближение, согласно которому решения уравнения (8) в подбарьерной области имеют вид [9]

$$W_{\pm}(\tau) = \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{-1/4} \exp \left[\pm \frac{1}{2} \sqrt{\tau(\tau - \tau_0)} \pm \right. \\ \left. \pm Zv \pm 2Zv \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau - \tau_0}}{2Zv} \right]. \quad (18)$$

Функция M равна линейной комбинации (14) с учетом соотношений (18).

Квазиклассическое представление (18) функций $W_{\pm}$ удобно использовать для исследования ионной части функции Грина G_2 в области пространства вблизи отрицательного иона. Производя разложение при $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \ll R$, получаем

$$G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) \approx \frac{\exp(-\gamma_{\text{scl}}|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \\ \gamma_{\text{scl}}(R) \equiv \left[-2 \left(E + \frac{Z}{R} \right) \right]^{1/2}. \quad (19)$$

Форма функции (19) такая же, как и у невозмущенной функции (13). Если энергия E равна энергии отрицательного иона в нулевом приближении (12), то совпадают и показатели экспонент: $\gamma_{\text{scl}} = \gamma$. Проведенный нами численный расчет с точными функциями Уиттекера показал, что выражение (19) с высокой точностью совпадает с результатом численного расчета в подбарьерной области для таких энергий, когда $Zv \geq 2$.

Функция G_1 не имеет особенности при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$, и в окрестности отрицательного иона ее разложение записывается как

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{W_+(\tau_x) W'_+(\tau_y) - W'_+(\tau_x) W_+(\tau_y)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \approx \\ \approx \frac{v}{2} \left[\left(\frac{dW_+}{dR} \right)^2 + 2 \left(E + \frac{Z}{R} \right) W_+^2 \right]_{\tau=2R/v} - \\ - \frac{Zv}{2} (r - R) \frac{W_+^2(2R/v)}{R^2} + \dots \quad (20)$$

Обратимся теперь к нормированию функции Грина, рассматриваемой в качестве волновой функции в соответствии с соотношением (11). Нормированную волновую функцию $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ можно представить в форме

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{N(R)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \left[W\left(\frac{x}{v}\right) M'\left(\frac{y}{v}\right) - W'\left(\frac{x}{v}\right) M\left(\frac{y}{v}\right) \right], \quad (21)$$

где нормировочный фактор

$$N(R) = \left\{ \int d\tau_x d\tau_y \frac{1}{(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \times \right. \\ \left. \times \left[W\left(\frac{x}{v}\right) M'\left(\frac{y}{v}\right) - W'\left(\frac{x}{v}\right) M\left(\frac{y}{v}\right) \right]^2 \right\}^{-1/2}, \quad (22)$$

или в форме

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 2\pi N_0 B(R) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \\ = N(R) \frac{G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E)}{\Gamma(1 + Zv)} + N_0 B(R) G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad (23)$$

где функция

$$B(R) \equiv \frac{N(R)}{N_0 \Gamma(1 - Zv)}. \quad (24)$$

Нормировочный фактор $N(R)$ находится численным интегрированием [9, 10] с использованием рядов для функций Уиттекера W и M по положительным степеням аргумента [84]. Считается, что зависимость энергии от межъядерного расстояния определяется соотношением нулевого приближения (12). Вычисленная функция $N(R)$ показана на рис. 1. Как видно из рисунка, нормировочный фактор $N(R)$ имеет резкие максимумы при пересечениях термов, когда $E = E_n = -Z^2/2n^2$. Вдали от пересечений термов ($R_n < R < R_{n+1}$), определяемых с помощью нулевого приближения для энергии ионного состояния (12):

$$E_n = \varepsilon_0 - \frac{Z}{R_n}, \quad R_n = \frac{Z}{\varepsilon_0 - E_n}, \quad (25)$$

главным в линейной комбинации (14) является экспоненциально возрастающий член, когда подынтегральное выражение в (22) велико, а нормировочный фактор $N(R)$ мал. Вблизи же пересечений ($R \approx R_n$) главным в (22)

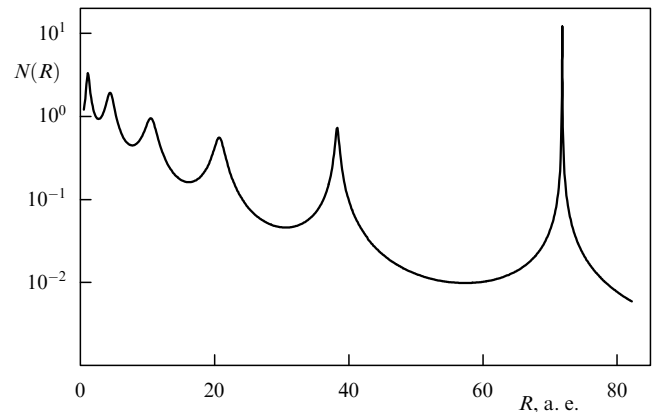


Рис. 1. Нормировочный фактор $N(R)$ как функция межъядерного расстояния R для столкновения $H^- + He^{++}$.

является экспоненциально убывающий член, когда подынтегральное выражение в (22) мало, а нормировочный фактор $N(R)$ велик.

На рисунке 2 показана вычисленная функция $B(R)$. Вдали от пересечений абсолютная величина функции $B(R)$ близка к единице. Равенство абсолютной величины функции $B(R)$ единице означает, что внешний электрон находится около отрицательного иона, как это следует из формулы (23). Действительно, в нормированной функции Грина (формулы (15) и (23)) первый член, содержащий G_2 , в этом случае является малым, второй член, содержащий G_1 , совпадает с невозмущенной функцией (13). Второй член в (15) и (23) при любых расстояниях R дается выражением (19), а при энергии нулевого приближения (12), когда $\gamma_{\text{scf}} = \gamma$, второй член в (15) и (23), а следовательно, и вся ионная функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ близки к невозмущенной функции (13). При этом электрон находится в основном около отрицательного иона. При пересечениях, когда экспоненциально падающий член в (14) становится главным, функция $B(R)$ уменьшается до нуля, электрон переходит к положительно заряженному центру. В формуле (15) главным становится первый член с G_2 .

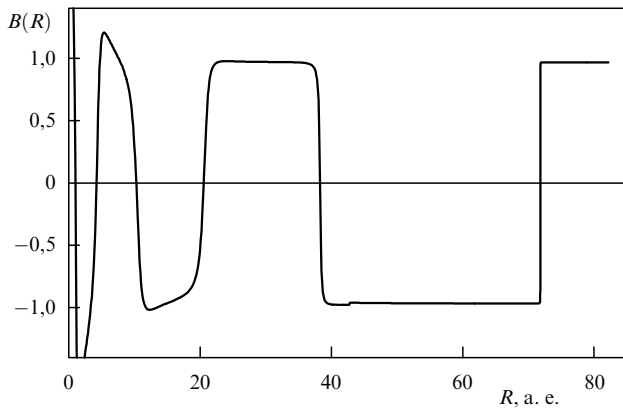


Рис. 2. Функция $B(R)$ в зависимости от межъядерного расстояния R для столкновения $\text{H}^- + \text{He}^{++}$.

Используя для функции Грина спектральное представление (5), можно написать аналогичное представление для волновой функции внешнего электрона:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n C_n(E) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (26)$$

где нормированные адиабатические волновые функции ковалентных состояний $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ определяются суммами по вырожденным кулоновским состояниям:

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l J_{nlm}(\mathbf{R}) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}), \quad (27)$$

$$J_{nlm}(\mathbf{R}) \equiv \frac{\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\sqrt{Q_n(R)}} = \int \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (28)$$

а коэффициенты разложения $C_n(R)$ и сумма $Q_n(R)$ равны

$$C_n(R) = -\frac{2\pi N_0 B(R)}{E - E_n} Q_n^{1/2}(R), \quad (29)$$

$$Q_n(R) \equiv \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2. \quad (30)$$

Если энергия E совпадает с кулоновским уровнем энергии ($E = E_n$), то знаменатель в формуле (29) равен нулю. Коэффициент $C_n(R)$, однако, не стремится к бесконечности, поскольку функция $B(R)$ при этих значениях энергии обращается в нуль (см. выше).

Таким образом, в рассматриваемом приближении волновые функции адиабатических состояний строятся из функций $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, которые являются линейными комбинациями вырожденных состояний. Для каждого главного квантового числа n имеется базис из n^2 вырожденных кулоновских функций. Этот базис можно переопределить, т.е. можно построить n^2 ортонормированных линейных комбинаций, являющихся новыми волновыми функциями вырожденных состояний [6, 17]. Однако в нашем приближении разложение адиабатических волновых функций (формула (26)) содержит только одну такую комбинацию — функцию $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, которую мы будем называть в дальнейшем волновой функцией активного состояния. Остальные $n^2 - 1$ функций, которые именуются в последующем функциями пассивных состояний, в построении адиабатического базиса энергий не участвуют и формулой (11) не определяются. Полный адиабатический базис волновых функций, необходимый для полного решения задачи, строится ниже.

Кулоновские собственные функции, записанные в сферических координатах: $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = N_{nl} f_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$, зависят от ориентации оси z выбранной системы координат, так как сферические функции $Y_{lm}(\theta, \phi)$ по определенному закону преобразуются при вращении оси z [18]. Используя теорему сложения сферических функций [7, 18]:

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta_R, \phi_R) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \alpha), \quad (31)$$

где θ_R и ϕ_R — сферические углы вектора $\mathbf{R}$, а α — угол между векторами $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$, волновые функции активных состояний $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ и суммы $Q_n(R)$ можно записать в виде однократных сумм по квантовому числу орбитального момента l :

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{Q_n(R)}} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \alpha) f_{nl}(r) f_{nl}(R), \quad (32)$$

$$Q_n(R) = \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} |f_{nl}(R)|^2. \quad (33)$$

Из формул (32) и (33) следует, что как $Q_n(R)$, так и $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ не зависят от ориентации оси z выбранной системы координат и их можно вычислять в произвольно ориентированной системе. Дальнейшее суммирование в этих формулах по l в общем случае невозможно. Однако использование явного вида кулоновской функции Грина (6) позволяет провести это суммирование при исследовании предела функции (6), когда $E \rightarrow E_n$ (см. ниже).

2.2. Отрицательный ион с орбитальным моментом $L = 1$

Три угловые компоненты $\{x, y, z\}$ невозмущенной волновой функции слабо связанного электрона с орбитальным моментом $L = 1$ можно представить в виде

$$\Phi_{0,\{x,y,z\}}(\mathbf{r}_b) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{\chi_0(r_b)}{r_b} \times \{\cos \theta_b, \sin \theta_b \cos \phi_b, \sin \theta_b \sin \phi_b\}, \quad \mathbf{r}_b = \mathbf{r} - \mathbf{R}. \quad (34)$$

Здесь радиальная функция $\chi_0(r_b)$ является решением уравнения

$$\frac{d^2 \chi_0(r_b)}{dr_b^2} + \left[2(\varepsilon_0 - V(r_b)) - \frac{L(L+1)}{r_b^2} \right] \chi_0(r_b) = 0, \quad L = 1. \quad (35)$$

Подставляя волновую функцию (34) и разложение функции Грина (10) в правую часть интегрального уравнения (9), находим, что интеграл (9) от первого члена разложения (10) равен нулю.

Для отрицательного иона с орбитальным моментом $L=1$ адиабатическая двухцентровая волновая функция внешнего электрона определяется вторым членом разложения (10) и поэтому пропорциональна производным функции Грина:

$$\Phi_z = -\cos \theta_b N_z \frac{F_z\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \approx \frac{\partial G}{\partial z'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}}, \quad (36)$$

$$\Phi_x = -\sin \theta_b \cos \varphi_b N_x \frac{F_x\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \approx \frac{\partial G}{\partial x'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}}, \quad (37)$$

$$\Phi_y = -\sin \theta_b \sin \varphi_b N_y \frac{F_y\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \approx \frac{\partial G}{\partial y'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}}, \quad (38)$$

где θ_b и φ_b — сферические углы вектора $\mathbf{r}_b \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}$ в системе координат с центром в ядре отрицательного иона, $N_{x,y,z}$ — нормировочные факторы. Если ось z направлена вдоль вектора $\mathbf{R}$, то

$$F_z\{M, W\} \equiv \frac{2}{v} W' M' + \left(-\frac{1}{2v} + \frac{Zv}{R} \frac{R-r}{R-z} \right) WM - \frac{WM' - W'M}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (39)$$

$$F_{x,y}\{M, W\} \equiv \frac{2}{v} W' M' + \left(-\frac{1}{2v} + \frac{Zv}{R} \frac{r+R}{r+z} \right) WM - \frac{WM' - W'M}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (40)$$

причем $F_x\{M, W\} = F_y\{M, W\} = F_{x,y}\{M, W\}$, а x, y, z — компоненты вектора $\mathbf{r}$.

Асимптотика радиальной невозмущенной функции $\chi_0(r_b)$, входящей в уравнение (35), определяется в основном центробежным потенциалом. Атомным потенциалом, который на больших расстояниях от атома определяется поляризационным взаимодействием: $V(r_b) \rightarrow -\alpha/2r_b^4$, можно пренебречь. Тогда асимптотика функции $\chi_0(r_b)$ имеет вид

$$\chi_0^{\text{as}} = N_0^{(1)} \left(1 + \frac{1}{\gamma r_b} \right) \exp(-\gamma r_b). \quad (41)$$

Функция (41) является точным решением уравнения (35) без потенциала $V(r_b)$. Коэффициент $N_0^{(1)} = 0,112$ для иона Ca^- ($\varepsilon_0^{3/2} = 0,01973$ эВ, $\varepsilon_0^{1/2} = 0,02455$ эВ) был найден численным решением уравнения (35) с использованием модельного потенциала $V(r_b)$ в работах [19, 20].

Используя квазиклассическое приближение (18) для функций Уиттекера, подставляя их в (39) и (40), а затем производя разложение при условии $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \ll R$, для

$F_{z,x,y}\{M, W\}$ получаем

$$F_z \approx F_{x,y} \approx \left(1 + \frac{1}{\gamma_{\text{scl}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) \exp(-\gamma_{\text{scl}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|), \quad (42)$$

где в квазиклассическом приближении константа γ_{scl} определена в уравнении (19). Видно, что выражение (42) с точностью до постоянного множителя совпадает с асимптотикой (41), если энергия ионного состояния дается нулевым приближением (12), когда $\gamma_{\text{scl}} = \gamma$. Таким образом, построенные нами функции (36)–(38) удовлетворяют необходимому условию: при больших межъядерных расстояниях они совпадают с невозмущенными функциями вблизи отрицательного иона.

Основной вклад в нормировочный интеграл вносит область больших расстояний от ядра отрицательного иона, но вклад асимптотики (41) расходится при $r_b \rightarrow 0$. Поэтому производилась сшивка выражений (36)–(38) с численным решением уравнения (35). Для иона Ca^- поведение величин $N(R)$ и $B(R)$, как функций межъядерного расстояния R , при нулевом приближении для энергии (12) аналогично показанному на рис. 1 и 2 поведению тех же величин для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$. В случае иона Ca^- число пересекаемых уровней больше, так как энергия связи этого иона меньше.

Для орбитального момента $L = 1$ адиабатические волновые функции даются соотношением

$$\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = N_0^{(1)} \frac{\sqrt{3\pi}}{\gamma} B_{x,y,z}(E) \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)}{\partial \{x', y', z'\}} \Big|_{\mathbf{r}' = \mathbf{R}}, \quad (43)$$

$$B_{x,y,z}(E) \equiv \frac{\gamma N_{x,y,z}(E)}{N_0^{(1)} \sqrt{3/4\pi} \Gamma(1 - Zv)}. \quad (44)$$

Используя спектральное представление функции Грина (5), запишем аналогичное разложение для ионной функции:

$$\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n C_n^{x,y,z}(E) \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (45)$$

где нормированные волновые функции

$$\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{Q_n^{x,y,z}(R)}} \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x, y, z\}} \quad (46)$$

являются линейными комбинациями кулоновских волновых функций $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ с одним и тем же главным квантовым числом n и, следовательно, с одинаковой энергией.

Коэффициенты разложения и нормировочные факторы равны:

$$C_n^{x,y,z}(E) = -\frac{N_0^{(1)} \sqrt{3\pi}}{\gamma} \frac{B_{x,y,z}(E) \sqrt{Q_n^{x,y,z}(R)}}{E_n - E}, \quad (47)$$

$$Q_n^z(R) \equiv \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial z} \right|_{z=R}^2 = \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial R} \right|^2, \quad (48)$$

$$Q_n^{x,y}(R) \equiv \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x, y\}} \right|_{x=y=0}^2 = \frac{1}{R^2} \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \right|_{\theta=0}^2,$$

причем две последние суммы с индексами x и y одинаковы.

Для построения полного адиабатического базиса (см. раздел 2.3) волновые функции (46) необходимо выразить через суммы кулоновских функций ψ_{nlm} в системе координат, ось z' которой перпендикулярна плоскости столкновения, а ось x' направлена либо по прицельному параметру (прямолинейные траектории), либо по вектору наименьшего расстояния (кулоновские траектории, момент времени $t = 0$). Система координат x', y', z' не вращается при столкновении.

Для перехода к новой системе координат заметим, что сумма $\sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R})$ не зависит от ориентации системы координат (см. выше), а производные в формулах (48) связаны с осью $\mathbf{R}$. Тогда для перехода к новой системе координат надо лишь переопределить производные. Поскольку ось x использованной выше вращающейся системы координат совпадает с осью z новой невращающейся системы, то

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{dz'}.$$

Для двух других пар координат имеем очевидные соотношения:

$$\frac{d}{dz} = \cos \phi_R \frac{d}{dx'} + \sin \phi_R \frac{d}{dy'},$$

$$\frac{d}{dy} = -\sin \phi_R \frac{d}{dx'} + \cos \phi_R \frac{d}{dy'}.$$

Выражая производные по x', y' через производные по сферическим координатам R, θ, ϕ , получаем функции $\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в новой невращающейся системе координат:

$$\begin{aligned} \Psi_n^x(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^x(\mathbf{R}), \quad J_{nlm}^x(\mathbf{R}) \equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial \theta_R}{R \sqrt{Q_n^x(R)}}, \\ \Psi_n^y(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^y(\mathbf{R}), \quad J_{nlm}^y(\mathbf{R}) \equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial \phi_R}{R \sqrt{Q_n^y(R)}}, \\ \Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^z(\mathbf{R}), \quad J_{nlm}^z(\mathbf{R}) \equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial R}{\sqrt{Q_n^z(R)}}, \end{aligned} \quad (49)$$

где θ_R и ϕ_R — сферические углы вектора $\mathbf{R}$, причем полярный угол θ_R постоянен и равен $\pi/2$ в течение всего столкновения, поскольку ось z' перпендикулярна к плоскости столкновения.

Нормировочные факторы $Q_n^{x,y,z}(R)$ равны

$$\begin{aligned} Q_n^x(R) &= \frac{1}{R^2} \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta_R} \right|^2, \\ Q_n^y(R) &= \frac{1}{R^2} \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} \right|^2 = \frac{1}{R^2} \sum_{l,m} m^2 \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2, \quad (50) \\ Q_n^z(R) &= \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial R} \right|^2 \end{aligned}$$

и не зависят от системы координат.

Волновые функции $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ принадлежат состояниям с отличными от нуля проекциями орбитального момента на ось $\mathbf{R}$, и поэтому эти функции равны нулю,

если вектор $\mathbf{r}$ направлен по вектору $\mathbf{R}$, когда полярные углы обоих этих векторов равны $\pi/2$. Рассмотрим сначала функцию Ψ_n^x . Присоединенные полиномы Лежандра, присутствующие в кулоновских функциях $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$, и их производные при $\theta = \pi/2$ равны [84]

$$N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \Big|_{\cos \theta=0} = N_{lm} \frac{2^{|m|}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[(l+|m|+1)/2]}{\Gamma[1+(l-|m|)/2]} \times \sin \left[\frac{\pi}{2} (l+|m|+1) \right], \quad (51)$$

$$N_{lm} \frac{d P_l^{|m|}(\cos \theta)}{d \cos \theta} \Big|_{\cos \theta=0} = N_{lm} \frac{2^{|m|+1}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[1+(l+|m|)/2]}{\Gamma[(l-|m|+1)/2]} \times \sin \left[\frac{\pi}{2} (l+|m|) \right]. \quad (52)$$

Из определения $\Psi_n^x(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в (49) видно, что при $\mathbf{r} \parallel \mathbf{R}$ эта функция пропорциональна произведению выражений (51) и (52), которое, в свою очередь, пропорционально произведению

$$\sin \left[\frac{\pi}{2} (l+|m|+1) \right] \sin \left[\frac{\pi}{2} (l+|m|) \right], \quad (53)$$

равному нулю при любых целых значениях l и m . Иными словами, в сумме для функции Ψ_n^x либо ψ_{nlm} , либо $\partial \psi_{nlm} / \partial \theta$ равны нулю при $\theta_r = \theta_R = \pi/2$.

Сумма, определяющая функцию $\Psi_n^y(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в (49), тоже равна нулю при $\mathbf{r} \parallel \mathbf{R}$, когда равны друг другу азимутальные углы этих векторов ($\phi_r = \phi_R$) и когда указанную сумму можно записать как

$$\begin{aligned} \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} &= \\ &= \frac{i}{2\pi} \sum_{l=0}^{n-1} f_{nl}(r) f_{nl}(R) \sum_{m=-l}^{m=+l} m |N_{lm} P_l^{|m|}(0)|^2 = 0. \end{aligned} \quad (54)$$

Выражение под знаком модуля в последней сумме зависит только от абсолютного значения $|m|$. После умножения на m вклады в эту сумму от $+|m|$ и $-|m|$ взаимно сокращаются для каждого значения $|m|$, и, следовательно, вся сумма равна нулю.

Функции (49) взаимно ортогональны, соответствующие интегралы пропорциональны равным нулю выражениям (53) и (54). Функции $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ с $L = 1$ ортогональны также к функциям $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ с $L = 0$, так как они принадлежат состояниям с разными проекциями орбитального момента на межъядерную ось. Интеграл от $\Psi_n \Psi_n^x$ пропорционален произведению синусов (53), а интеграл от $\Psi_n \Psi_n^y$ — сумме (54).

2.3. Свойства кулоновской функции Грина и полный базис адиабатических волновых функций

Кулоновская система обладает симметрией [7, 21], проявляющейся в вырождении уровней энергии. Эта симметрия отражается на свойствах кулоновской функции Грина, для которой спектральное разложение (5) можно записать в виде

$$\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E) = \sum_n \frac{\sqrt{Q_n(R)} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{E_n - E}, \quad (55)$$

где функции $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ определяются формулой (27).

Для каждого значения главного квантового числа n из n^2 волновых функций вырожденных состояний можно построить линейные комбинации, которые будут волновыми функциями в новом представлении. Одной из таких функций является функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, присутствующая в спектральном разложении адиабатической функции (26). Остальные функции, которые мы обозначим как

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) = \sum_{l', m'} C_{nl'm'}^{nlm}(\mathbf{R}) \psi_{nl'm'}(\mathbf{r}), \quad (56)$$

в разложении (26) не присутствуют. Функции $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ должны быть ортогональны между собой и функции Ψ_n . Следовательно, вырожденный кулоновский базис можно перестроить так, что только одна из новых функций (функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) будет присутствовать в спектральном разложении функции Грина (5), а функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в этом разложении не будет.

Отсутствие функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в спектральном разложении функции Грина приводит в рассматриваемой задаче к тому, что ионный терм взаимодействует только с одним ковалентным состоянием, а энергии остальных вырожденных состояний Ψ_{nlm} не меняются и равны невозмущенным кулоновским энергиям $E_n^0 = -Z^2/2n^2$. Тем не менее эти состояния не являются абсолютно пассивными. Они могут заселяться в процессах захвата (1) и (2), так как их волновые функции $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r})$ зависят от времени и матричный элемент от производной по времени между ними и функцией $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ не равен нулю. Таким образом, полный базис адиабатических состояний включает как состояния Ψ_n , так и состояния Ψ_{nlm} , и нашей целью теперь является построение последних.

Возможность перестроения кулоновского базиса собственных функций для исследования рассеяния электронов на системе, состоящей из многих потенциальных ям малого размера, рассматривалась в работах [17], но конкретный алгоритм построения ортонормированного базиса в работах [3–6, 17] не обсуждался.

Для нахождения перестроенного ортонормированного кулоновского базиса собственных функций предположим, что одна из кулоновских функций, например функция $\psi_{n\lambda\mu}$, изначально ортогональна к Ψ_n , так что $J_{n\lambda\mu}(\mathbf{R}) = 0$. Рассмотрим функции $(\{l, m\} \neq \{\lambda, \mu\})$

$$L=0: \Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) - J_{nlm}(\mathbf{R}) [\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})], \quad (57)$$

$$L=1: \Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{r}) - J_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}) [\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}^{x,y,z}(\mathbf{r})]. \quad (58)$$

Каждая из функций (57) и (58) ортогональна к функции $\Psi_n (L=0)$ или к функции $\Psi_n^{x,y,z} (L=1)$.

Чтобы установить взаимную ортогональность, например, функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, надо вычислить интеграл от их произведения:

$$\begin{aligned} \int \Psi_{nlm} \Psi_{n'l'm'}^* d\mathbf{r} &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} - 2J_{nlm} J_{n'l'm'}^* + \\ &+ J_{nlm} J_{n'l'm'}^* \int |\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (59)$$

Поскольку функция $\psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})$ ортогональна к функции $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, интеграл справа в (59) равен 2 (функции $\psi_{n\lambda\mu}$ и Ψ_n нормированы на единицу), а сумма второго и

третьего слагаемых в (59) равна нулю. То же самое имеет место и для $L=1$; поэтому каждая из функций (57) и (58) нормирована на единицу и ортогональна ко всем другим функциям:

$$\int \Psi_{nlm}^* \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (60)$$

$$\int (\Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}))^* \Psi_{n'l'm'}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (61)$$

При $l=\lambda$ и $m=\mu$ функция (57) равна функции $\psi_{n\lambda\mu}$, поскольку функция $\psi_{n\lambda\mu}$ ортогональна к $\Psi_n (L=0)$ и второе слагаемое в (57) равно нулю. Поэтому функция (57) с орбитальными квантовыми числами λ, μ не ортогональна к функциям (57) с $l \neq \lambda, \mu \neq \mu$. То же самое имеет место и для $L=1$. Следовательно, для данного главного квантового числа n число ортонормированных функций Ψ_{nlm} (или $\Psi_{nlm}^{x,y,z}$) равно $n^2 - 1$. Вместе же с Ψ_n (или $\Psi_n^{x,y,z}$) полное число функций равно n^2 , как и должно быть.

Предложенный способ ортогонализации (формулы (57) и (58)) носит общий характер. Он основывается на существовании функции $\psi_{n\lambda\mu}$, изначально ортогональной к функции активного состояния Ψ_n . Для его применимости к рассматриваемой задаче необходимо показать, что функция $\psi_{n\lambda\mu}$ действительно существует.

Во введенной системе координат, в которой ось z перпендикулярна к плоскости столкновения, полярный угол θ_R вектора $\mathbf{R}$ равен $\pi/2$ в течение всего столкновения. Функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ и их производные по x и y пропорциональны присоединенным полиномам Лежандра при $\cos \theta = 0$, а производные по z пропорциональны производным этих полиномов. Полиномы и их производные при $\theta = \pi/2$ даются формулами (51) и (52), откуда видно, что полиномы $P_l^{|m|}(0)$, функция $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ и ее производные по x, y равны нулю при четном $l + |m| + 1$, а производная по z равна нулю при четном $l + |m|$ (или нечетном $l + |m| + 1$). Интегралы $J_{nlm}(\mathbf{R})$ в (28) и (49) равны нулю при этих значениях орбитальных квантовых чисел l, m . Следовательно, при четном $l + |m| + 1$ кулоновские функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ ортогональны к функциям Ψ_n и $\Psi_n^{x,y}$, но не ортогональны к функции Ψ_n^z . При нечетном $l + |m| + 1$ функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ ортогональны к функции Ψ_n^z , но не ортогональны к функциям Ψ_n и $\Psi_n^{x,y}$.

Таким образом, в рассматриваемой задаче функция $\psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})$ существует и не является единственной. Для каждого значения главного квантового числа n число таких функций равно примерно половине числа всех вырожденных состояний, т.е. около $n^2/2$. Состояния с этими волновыми функциями являются строго пассивными (см. ниже).

В выбранной нами системе координат решение проблемы построения полного адиабатического базиса оказывается наиболее простым, так как полярный угол θ_R вектора $\mathbf{R}$ равен $\pi/2$ в течение всего столкновения как для прямолинейной, так и для криволинейной кулоновской траекторий. Траектория должна быть лишь плоской, что выполняется в случае центральных сил. Предложенный способ построения полного ортонормированного базиса основывается также на конкретном виде функций активных состояний $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

Каждому значению главного квантового числа n принадлежит свой набор ортонормированных функций $\{\Psi_n, \Psi_{nlm}\}$. Любая из функций набора n ортогональна к

любой функции набора n' ($n' \neq n$), так как эти наборы строятся из разных наборов кулоновских функций (из ψ_{nlm} и $\psi_{n'lm}$ соответственно), ортогональных между собой.

Функции Ψ_{nlm} в (57) равны нулю при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$: $\Psi_{nlm}(\mathbf{r} = \mathbf{R}) = 0$. Этот факт определяется конкретным видом функции активного состояния Ψ_n и ее ортогональностью к функциям Ψ_{nlm} , т.е. является следствием вырождения кулоновских уровней энергии, обусловленного симметрией кулоновского поля [7, 21].

Адиабатические волновые функции (26) и (45) строятся из волновых функций только активных состояний. Следовательно, волновая функция любого пассивного состояния $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ортогональна к этим функциям. Любая же функция активного состояния не ортогональна к адиабатической функции $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, определенной формулами (26) и (45). Интеграл от их произведения равен коэффициенту $C_n(E)$ в формулах (29) и (47).

Используя тот же метод, с помощью которого строилась ортонормированная система функций $\{\Psi_n, \Psi_{nlm}\}$ (формулы (57) и (58)), рассмотрим функции

$$L=0: \tilde{\Psi}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - C_n(E) [\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda'\mu'}(\mathbf{r})], \quad (62)$$

$$L=1: \tilde{\Psi}_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - C_n^{x,y,z}(E) [\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda'\mu'}(\mathbf{r})]. \quad (63)$$

Здесь функция $\psi_{n\lambda'\mu'}$ ортогональна к функциям Ψ_n и Φ ($L=0$) или к функциям $\Psi_n^{x,y,z}$ и $\Phi_{x,y,z}$ ($L=1$), орбитальные квантовые числа λ', μ' отличаются от чисел λ, μ . Функции $\tilde{\Psi}_n$ и $\tilde{\Psi}_n^{x,y,z}$ ортогональны между собой, к функциям ионных состояний Φ или $\Phi_{x,y,z}$ и к функциям пассивных состояний Ψ_{nlm} или $\Psi_{nlm}^{x,y,z}$ ($\lambda \neq \lambda', \mu \neq \mu'$). Кроме того, функции (62) и (63) нормированы, так как

$$\int |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1. \quad (64)$$

Аналогичное соотношение справедливо для $L=1$.

Адиабатические матричные элементы от производной по времени между волновыми функциями активных и пассивных состояний равны

$$L=0: V_{n,nlm}(\mathbf{R}) \equiv \int \Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{d\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{dt} d\mathbf{r} = \frac{dJ_{nlm}(\mathbf{R})}{dt}, \quad (65)$$

$$L=1: V_{n,nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}) = \int \Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial t} d\mathbf{r} = \frac{dJ_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R})}{dt}. \quad (66)$$

Матричные элементы (65) и (66) не зависят от квантовых чисел λ, μ . Для $l = \lambda$ и $m = \mu$ матричные элементы (65) и (66) равны нулю, так как для этих состояний интегралы $J_{nlm}(R)$ и $J_{nlm}^{x,y,z}(R)$ равны нулю тождественно по t . Следовательно, состояния $n\lambda\mu$ являются строго пассивными: их энергии не меняются со временем и они не заселяются в столкновении (1).

2.4. Суммы произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям и свойства волновых функций активных состояний
Вычислим суммы по орбитальным квантовым числам l, m от произведений кулоновских волновых функций с

отрицательной энергией, которые присутствуют в волновых функциях ковалентных состояний, построенных в разделе 2.3. Рассмотрим сначала сумму

$$\hat{Q}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}), \quad (67)$$

которая с точностью до нормировочного множителя равна волновой функции активного состояния (27). Сумму (67) можно выразить через квадратичную форму волновой функции только одного состояния с равными нулю квантовыми числами: $l = m = 0$, т.е. через функцию $\psi_{n0}(r)$ [11–13]. В работах А.В. Фока [21], посвященных четырехмерной симметрии атома водорода, исследовалась аналогичная сумма, но для волновых функций в импульсном представлении.

Сумму (67) и ряд других сумм можно вычислить, сравнивая предел кулоновской функции Грина (6) при $E \rightarrow E_n$ с аналогичным пределом спектрального разложения (5) этой функции. Предел функции Грина (6) при $E \rightarrow E_n$ обсуждался в работе [22] и использовался в расчетах борновских сечений переходов между возбужденными состояниями атома водорода, вызванных ударом электрона [23–25]. При $E \rightarrow E_n$ главным в линейной комбинации (14) является первый член, а вторым можно пренебречь, так же как в формуле (15) можно пренебречь слагаемым G_2 .

При вычислении указанного предела функции Грина используем разложение резонансной гамма-функции вблизи полюса [84]

$$\Gamma(1 - Zv_-) \rightarrow \frac{(-1)^n Z^2}{n^3(n-1)!} \frac{1}{E - E_n}. \quad (68)$$

С учетом этого резонансный член разложения функции Грина принимает вид

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E \rightarrow E_n) &\approx \frac{1}{E - E_n} \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{1}{E - E_n} \frac{Z^2}{\pi n^3 n!(n-1)!} \frac{n}{x-y} \left(\frac{\partial}{\partial(Zy)} - \frac{\partial}{\partial(Zx)} \right) \times \\ &\times W_{n,1/2} \left(\frac{Zx}{n} \right) W_{n,1/2} \left(\frac{Zy}{n} \right). \end{aligned} \quad (69)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \hat{Q}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{Z^2}{\pi n^3 n!(n-1)!} \frac{n}{x-y} \left(\frac{\partial}{\partial(Zy)} - \frac{\partial}{\partial(Zx)} \right) \times \\ &\times W_+ \left(\frac{Zx}{n} \right) W_+ \left(\frac{Zy}{n} \right). \end{aligned} \quad (70)$$

Подставляя в формулу (70) соотношение между функцией Уиттекера $W_{n,1/2}$ ($Zv \rightarrow n$ при $E \rightarrow E_n$) и волновой функцией ϕ_{n0} с равными нулю орбитальными квантовыми числами:

$$W_{n,1/2}(r) = (-1)^{n+1} n! \sqrt{\frac{4\pi n}{Z}} \phi_{n0}(r), \quad \phi_{n0}(r) \equiv r \frac{f_{n0}(r)}{\sqrt{4\pi}}, \quad (71)$$

которое следует, например, из сравнения асимптотики нормированной кулоновской функции ϕ_{n0} с асимптотической функцией $W_{Zv, 1/2}$, для суммы (67) получаем [11, 12]

$$\begin{aligned} \hat{Q}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &\equiv \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{4Z^2}{n^2} \frac{\phi'_{n0}(\tau_y) \phi_{n0}(\tau_x) - \phi_{n0}(\tau_y) \phi'_{n0}(\tau_x)}{\tau_x - \tau_y}. \end{aligned} \quad (72)$$

Здесь

$$\tau_x = \frac{ZR}{n} (1 + \xi), \quad \tau_y = \frac{ZR}{n} (1 + \eta),$$

а ξ, η — введенные в разделе 2.1 эллиптические координаты.

Исследуя разложения в ряд Тейлора суммы (72), можно найти суммы произведений производных произвольного порядка от кулоновских собственных функций при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ [8, 13]:

$$Q_n^{ij}(R) = \sum_{l,m} \frac{d^i \psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{dR^i} \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j}. \quad (73)$$

Для вычисления (73) рассмотрим предел суммы (72) при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$, когда точка $\mathbf{r}$ движется вдоль вектора $\mathbf{R}$ и когда $\tau_x = 2ZR/n = \text{const}$, $\tau_y = 2Zr/n$, $\tau_x - \tau_y = 2Z(R-r)/n$. Разложение суммы в левой части (72) в ряд Тейлора по степеням $(r-R)^n$ имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) &\approx \sum_{l,m} |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2 + \\ &+ (r-R) \sum_{l,m} \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) + \dots + \\ &+ \frac{(r-R)^k}{k!} \sum_{l,m} \frac{d^k \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^k} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) + \dots \end{aligned} \quad (74)$$

Разложение правой части (72) записывается как

$$\begin{aligned} &\frac{\phi'_{n0}(r) \phi_{n0}(R) - \phi_{n0}(r) \phi'_{n0}(R)}{R-r} = \\ &= \left(\frac{d\phi_{n0}(R)}{dR} \right)^2 - \phi_{n0}(R) \frac{d^2 \phi_{n0}(R)}{dR^2} + \dots + \frac{(r-R)^{k-1}}{k!} \times \\ &\times \left(\phi'_{n0}(R) \frac{d^k \phi_{n0}(R)}{dR^k} - \phi_{n0}(R) \frac{d^{k+1} \phi_{n0}(R)}{dR^{k+1}} \right) + \dots \end{aligned} \quad (75)$$

Сравнивая разложения (74) и (75) и приравнявая члены при одинаковых степенях $(r-R)^k$, получаем

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,j)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j} = \\ &= \frac{1}{j+1} \left(\phi_{n0}^{(j+1)}(R) \phi_{n0}^{(1)}(R) - \phi_{n0}^{(j+2)}(R) \phi_{n0}(R) \right), \end{aligned} \quad (76)$$

где $\phi^{(j)} \equiv d^j \phi / dR^j$.

Для частного случая $j=0$ и $j=1$ из формулы (76) следует

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,0)}(R) &\equiv \sum_{l,m} |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2 = \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}^2(R) = \\ &= (\phi'_{n0}(R))^2 + 2 \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \phi_{n0}^2(R), \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,1)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} = \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}(R) \frac{df_{nl}(R)}{dR} = -Z\psi_{n0}^2(R). \end{aligned} \quad (78)$$

Сумма $Q_n(R) (\equiv Q_n^{(0,0)}(R))$ показана на рис. 3.

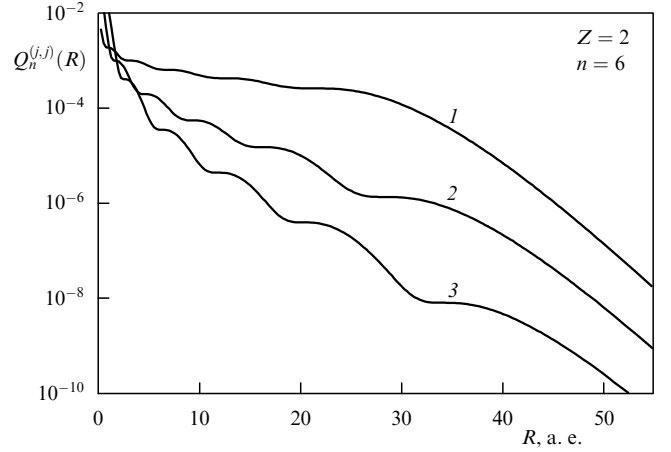


Рис. 3. Суммы $Q_n^{(j,l)}(R)$ как функции расстояния R от ядра иона $\text{He}^{+,*}(n)$: 1 — $Q_n(R)$, 2 — $Q_n^{(1,1)}$, 3 — $Q_n^{(2,2)}$ (уравнения (77), (89), (90) соответственно).

Вычисленные суммы позволяют исследовать функцию активного состояния

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{2Z}{n} \frac{\phi'_{n0}(\tau_y) \phi_{n0}(\tau_x) - \phi_{n0}(\tau_y) \phi'_{n0}(\tau_x)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}| \sqrt{Q_n(R)}}. \quad (79)$$

В точке $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ знаменатель в выражении (79) равен нулю, но функция Ψ_n в бесконечность не обращается, так как в этой точке числитель в (79) также равен нулю. Действительно, при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ переменные τ_x и τ_y равны друг другу: $\tau_x = \tau_y = 2ZR/n$, и числитель в (79) преобразуется в равный нулю вронскиан функции ϕ_{n0} .

Для детального исследования свойств волновой функции активного состояния (79) представим нормированную функцию ϕ_{n0} через вырожденную гипергеометрическую функцию [7]:

$$\phi_{n0}(\tau) = \sqrt{\frac{Z}{4\pi n}} \tau \exp\left(-\frac{\tau}{2}\right) F(-n+1, 2, \tau). \quad (80)$$

Функция (79) зависит от двухцентровых эллиптических координат ξ, η : один из центров находится в ядре положительного иона, а второй — в ядре отрицательного иона. Эта функция не симметрична относительно плоскости, перпендикулярной к межъядерной оси и проходящей через ядро положительного иона (см. рис. 4).

При межъядерных расстояниях R , много больших размера n -й кулоновской орбиты $r_n = 2n^2/Z$: $R \gg r_n$, эллиптические координаты в области положительного иона связаны с параболическими координатами $\tilde{\mu} = r + z$, $\tilde{\nu} = r - z$ соотношениями

$$\xi \approx 1 - \frac{\tilde{\nu}}{R} + \dots, \quad \eta \approx -1 + \frac{\tilde{\mu}}{R} + \dots$$

При таких расстояниях функция активного состояния (79) в области кулоновского центра преобразуется в

кулоновскую собственную функцию в параболических координатах. Действительно, при больших значениях R переменная τ_x также велика, и, следовательно, для функции $\phi_{n0}(\tau_x)$ можно использовать асимптотическое разложение по обратным степеням R :

$$\tau_x \approx \frac{2ZR}{n} + \frac{Z\tilde{v}}{n} + \dots, \quad R \rightarrow \infty \quad (81)$$

$$\phi_{n0}(\tau_x) \approx \exp\left(-\frac{Z\tilde{v}}{2n}\right) \phi_{n0}^{\text{as}}\left(\frac{2ZR}{n}\right),$$

где

$$\phi_{n0}^{\text{as}}\left(\frac{2ZR}{n}\right) = \frac{1}{n!} \sqrt{\frac{Z}{4\pi n}} \left(\frac{2ZR}{n}\right)^n \exp\left(-\frac{ZR}{n}\right).$$

Главный член разложения производной по τ_x получается при дифференцировании только экспоненты в выражении (80): $\phi'_{n0}(\tau_x) \approx -\phi_{n0}(\tau_x)/2$. Использовать асимптотику для функции $\phi_{n0}(\tau_y)$ нельзя, поэтому (при $R \rightarrow \infty$) имеем

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \frac{Z}{nR} \frac{1}{\sqrt{Q_n(R)}} \phi_{n0}\left(\frac{2ZR}{n}\right) \times \exp\left(-\frac{Z\tilde{v}}{2n}\right) \left[2\phi'_{n0}\left(\frac{Z\tilde{\mu}}{n}\right) + \phi_{n0}\left(\frac{Z\tilde{\mu}}{n}\right)\right]. \quad (82)$$

Отсюда видно, что при больших значениях R функция активного состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ преобразовалась к произведению функций от параболических координат $\tilde{v}$ и $\tilde{\mu}$. Кулоновские собственные функции в параболических координатах являются линейными комбинациями сферических функций с заданным главным квантовым числом n , в которых коэффициентами являются коэффициенты Клебша–Гордана [30]. В принципе обратным преобразованием этих комбинаций можно прийти к разложению функций $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ по параболическим собственным функциям при любом значении R .

Чтобы найти предельное (при $R \rightarrow \infty$) разложение функций $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ по параболическим собственным функциям, необходимо исследовать выражение (82). Используя асимптотический предел суммы

$$Q_n(R) \rightarrow n\psi_{n0}^2(R) \approx \frac{1}{(n!)^2} \frac{Z^3}{\pi n^2} \left(\frac{2ZR}{n}\right)^{2n-2} \times \exp\left(-\frac{2ZR}{n}\right), \quad R \rightarrow \infty, \quad (83)$$

приводим выражение (82) к виду

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \frac{Z}{n\sqrt{n}} \exp\left(-\frac{Z\tilde{v}}{2n}\right) \times \left[2\phi'_{n0}\left(\frac{Z\tilde{\mu}}{n}\right) + \phi_{n0}\left(\frac{Z\tilde{\mu}}{n}\right)\right], \quad R \rightarrow \infty. \quad (84)$$

Для дальнейшего преобразования вычислим производную функции (80) и учтем выражение для производной вырожденной гипергеометрической функции через эти функции с другими значениями параметров [84], т.е. используем функциональные соотношения между вырожденными гипергеометрическими функциями (9.212.2, 9.212.3, 9.213 из справочника [84]). В результате оказывается, что в пределе $R \rightarrow \infty$ функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ переходит в волновую функцию крайнего штарковского состояния с квантовыми числами $n, m = 0, n_1 = n - 1,$

$n_2 = 0$:

$$\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \psi_{n,m,n_1}(\tilde{\mu}, \tilde{v}) = \frac{Z^{3/2}}{n^2 \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \times F_1\left(-n+1, 1, \frac{Z\tilde{\mu}}{n}\right), \quad (85)$$

которое обладает максимальным дипольным моментом $d_n^{\text{max}} = 3n(n-1)/2Z$ [7], причем центр электронного заряда в этом состоянии смещен в сторону отрицательного иона.

Функция (79) и ее предел (85), как функции расстояния x от ядра кулоновского центра вдоль межъядерной оси, показаны на рис. 4, причем функция (79) представлена для трех значений межъядерного расстояния R . Видно, что при значениях $R \gg r_n$ функция (79) асимметрична относительно точки $z = 0$ и близка к своему пределу (85).

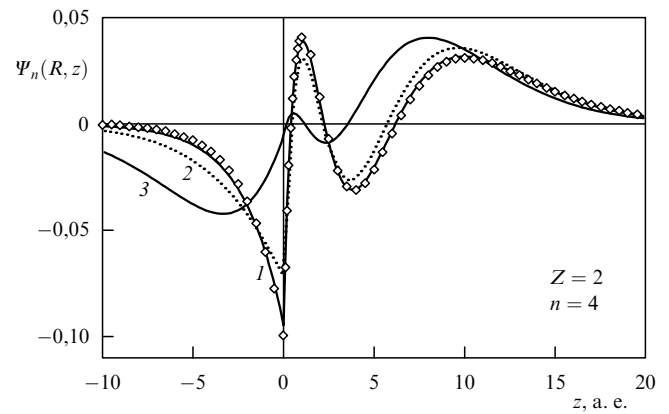


Рис. 4. Функция активного состояния $\Psi_n(R, z)$ в зависимости от расстояния z до ядра He^{++} вдоль межъядерной оси $\mathbf{R}$ для трех значений межъядерного расстояния R (формула (79)): 1 — $R = +4r_n = +64$, ромбики — асимптотический предел (85); 2 — $R = r_n = +16$; 3 — $R = r_n/2 = +8$. $L = 0$, размер орбиты $r_n = 2n^2/Z = 16$.

Штарковские состояния используются для описания поведения ридбергов атома водорода и водородоподобных ионов, помещенных в однородное электрическое поле $\mathbf{F}$ [7]. В этих состояниях ридберги обладают дипольным моментом $d_n = -3n(n_1 - n_2)/2Z$, из-за чего смещения их энергий линейны по полю: $E - E_n = 3Fn(n_1 - n_2)/2Z$. Если водородные ридберги взаимодействуют с положительным атомным ионом, имеющим заряд $\tilde{Z}$, то при больших расстояниях поле иона $F \sim \tilde{Z}R^{-2}$ и смещение энергий ридбергов $E - E_n \approx 3n\tilde{Z}(n_1 - n_2)/2ZR^2$ [15].

В рассматриваемом случае ридберги образуются в конечном состоянии реакции рекомбинации (1) и не подвергаются действию какого-либо однородного электрического поля. Например, в реакции $\text{H}^- + \text{He}^{++} = \text{H}(1s) + \text{He}^{+,*}(nlm)$ образующиеся в конечном состоянии ридберги иона гелия взаимодействуют с нейтральным атомом водорода в основном состоянии. Тем не менее в приближении δ -потенциала волновая функция активного состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ переходит при $R \rightarrow \infty$ в волновую функцию штарковского состояния, причем такого, которое обладает максимальным для данного значения главного квантового числа n дипольным моментом. Этот факт является следствием вырождения

кулоновских уровней энергии, проявляющимися, как уже указывалось, в соответствующей специфике кулоновской функции Грина.

Отметим также, что из-за обнаруженной выше особенности функции активного состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в реакции рекомбинации (1) образуется пара атомов, один из которых обладает дипольным моментом, и энергия взаимодействия их электронов увеличивается. Например, при столкновении ионов $\text{H}_a^- + \text{H}_b^+$ после обмена внешним электроном образуется система $\text{H}_a(1s) + \text{H}_b^+(n)$, у которой энергия основного $1s$ -электрона атома H_a при больших межъядерных расстояниях изменяется пропорционально R^{-2} из-за его взаимодействия с дипольным моментом атома $\text{H}_b^+(n)$. Однако с дипольным моментом атома H_b взаимодействует и протон атома H_a , поэтому в полной энергии взаимодействия этих атомов (в молекулярном терме) член, пропорциональный R^{-2} , отсутствует.

Дипольный момент адиабатического состояния определяется интегралом

$$d_n(R) = \iiint z |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 d^3 r. \quad (86)$$

На рисунке 5 показаны дипольные моменты $d_n(R)$ активных состояний $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L=0$, формула (79)) и $\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L=1$, формулы (95) и (96)) в зависимости от межъядерного расстояния R , полученные численным интегрированием выражения (86) для $Z=2, n=4$.

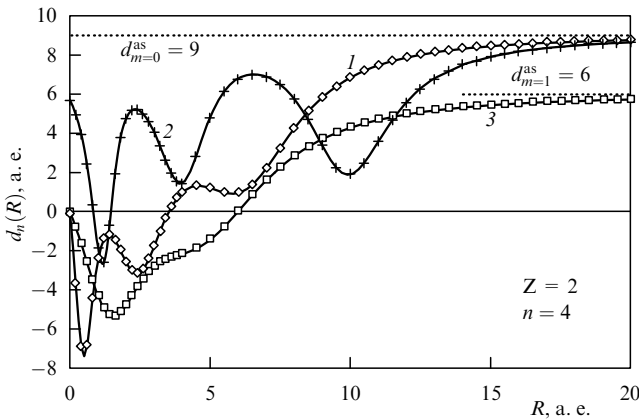


Рис. 5. Дипольные моменты $d_n(R)$ активных ковалентных состояний как функции межъядерного расстояния R : 1 — состояние $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (формула (79)), 2 — состояние $\Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (формула (95)), 3 — состояния $\Psi_n^x(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (формула (96)). Кривые вычислены с помощью сумм (87), (104) и (108); точки получены численным интегрированием выражения (86).

Интеграл (86) можно вычислить и записать результат в виде суммы по орбитальному квантовому числу l . Используя радиальный матричный элемент [31] $\langle n, l-1 | r | n, l \rangle = -(3n/2Z) \sqrt{n^2 - l^2}$ и интеграл от произведения трех полиномов Лежандра [32], находим дипольный момент состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$:

$$d_n(R) = -\frac{3n}{4\pi Z Q_n(R)} \sum_{l=0}^{n-1} l \sqrt{n^2 - l^2} f_{n,l}(R) f_{n,l-1}(R). \quad (87)$$

Рассчитанный с помощью этого выражения дипольный момент как функция межъядерного расстояния R пока-

зан на рис. 5. Видно, что результаты, полученные с помощью интеграла (86) и суммы (87), одинаковы и что при больших значениях R численный дипольный момент активного ковалентного состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ действительно стремится к максимальному для $Z=2, n=4$ дипольному моменту $d_n^{as} = 3n(n-1)/2Z = 9$ а. е.

Вычисляя высшие производные ϕ_{n0}^j при дифференцировании волнового уравнения, которому удовлетворяет функция $\phi_{n0}(r)$ [7], суммы $Q_n^{(0,j)}$ можно представить через квадратичные выражения, содержащие только функцию $\phi_{n0}(r)$ и ее первую производную $\phi_{n0}'(r)$. Такие выражения для сумм $Q_n^{(0,j)}(R)$ со значениями $j=2-5$ можно найти в работах [8, 13].

Суммы произведений производных получаются дифференцированием уравнения (76) по R :

$$\begin{aligned} Q_n^{(1,j)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \frac{d\psi_{nlm}^*}{dR} \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j} = \\ &= \frac{\phi_{n0}^{(2)}(R) \phi_{n0}^{(j+1)}(R)}{j+1} - \frac{\phi_{n0}^{(1)}(R) \phi_{n0}^{(j+2)}(R)}{j+2} - \\ &- \frac{\phi_{n0}(R) \phi_{n0}^{(j+3)}(R)}{(j+1)(j+2)}, \end{aligned} \quad (88)$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(2,j)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \frac{d^2 \psi_{nlm}^*}{dR^2} \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j} = \\ &= \frac{\phi_{n0}^{(3)}(R) \phi_{n0}^{(j+1)}(R)}{j+1} - \frac{j \phi_{n0}^{(2)}(R) \phi_{n0}^{(j+2)}(R)}{(j+1)(j+2)} - \\ &- \frac{2 \phi_{n0}^{(1)}(R) \phi_{n0}^{(j+3)}(R)}{(j+1)(j+3)} - \frac{2 \phi_{n0}(R) \phi_{n0}^{(j+4)}(R)}{(j+1)(j+2)(j+3)}. \end{aligned} \quad (89)$$

Продолжая процесс дифференцирования, можно получить суммы $Q_n^{(i,j)}$ для любых значений i и j , однако результат быстро становится очень сложным.

Для исследования столкновений (1) и (2) необходимо знать суммы

$$\begin{aligned} Q_n^{(1,1)}(R) &= \sum_{l,m} \left| \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} \right|^2 = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} \left(\frac{df_{nl}(R)}{dR} \right)^2 = \\ &= \frac{2}{3} \left[\left(E_n + \frac{Z}{R} \right) Q_n^{(0,0)}(R) - \frac{Z}{R} \frac{d}{dR} \left(\frac{\phi_{n0}^2(R)}{R} \right) \right], \end{aligned} \quad (90)$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(2,2)}(R) &= \sum_{l,m} \left| \frac{d^2 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^2} \right|^2 = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} \left(\frac{d^2 f_{nl}(R)}{dR^2} \right)^2 = \\ &= \frac{4}{5} \left\{ \left[\left(E_n + \frac{Z}{R} \right)^2 + \frac{2Z}{R^3} \right] Q_n^{(0,0)}(R) - \right. \\ &- \frac{Z}{R^3} \left[8 \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) - \frac{Z}{R} - \frac{2}{R^2} \right] \phi_{n0}^2(R) + \\ &+ \left. \frac{2Z}{R^2} \left[E_n + \frac{Z}{R} - \frac{2}{R^2} \right] \phi_{n0}(R) \phi_{n0}'(R) \right\}, \end{aligned} \quad (91)$$

которые получаются с помощью выражений (88) и (89) при вычислении производных высокого порядка функции $\phi_{n0}(r)$.

Дифференцируя (90) по R , приходим к простому выражению для суммы с $i=1, j=2$:

$$\begin{aligned} Q_n^{(1,2)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \frac{d\psi_{nlm}^*}{dR} \frac{d^2 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dR} Q_n^{(1,1)}(R) = \\ &= -Z \psi_{n0}'^2(R). \end{aligned} \quad (92)$$

Дифференцирование (91) по R дает простое выражение для суммы с $i = 2, j = 3$:

$$\begin{aligned} Q_n^{(2,3)}(R) &\equiv \sum_{l,m} \frac{d^2 \psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{dR^2} \frac{d^3 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^3} = \frac{1}{2} \frac{d}{dR} Q_n^{(2,2)}(R) = \\ &= -Z \psi_{n0}''(R) - \frac{4Z^2}{5R^4} (\phi_{n0}^2(R))'. \end{aligned} \quad (93)$$

Используя соотношения (78), (92) и (93), суммы $Q_n(\equiv Q_n^{(0,0)})$, $Q_n^{(1,1)}$ и $Q_n^{(2,2)}$ можно записать в форме следующих интегралов:

$$\begin{aligned} Q_n(R) &= 2Z \int_R^\infty \psi_{n0}^2(r) dr, \\ Q_n^{(1,1)}(R) &= 2Z \int_R^\infty \psi_{n0}'^2 dr, \\ Q_n^{(2,2)}(R) &= 2Z \int_R^\infty \left\{ \psi_{n0}''^2(r) + \frac{4Z}{5r^4} (\phi_{n0}^2(r))' \right\} dr. \end{aligned} \quad (94)$$

Суммы $Q_n(R)$, $Q_n^{(1,1)}(R)$ и $Q_n^{(2,2)}(R)$ как функции межъядерного расстояния R показаны на рис. 3. Эти суммы присутствуют в нормировочных факторах функций активных состояний для отрицательных ионов с моментами L , равными 0, 1 и 2. Они не имеют нулей при конечных значениях R и уменьшаются при увеличении R ступеньками. Из соотношений (78), (92)–(94) следует, что производные этих сумм равны нулю в центре каждой ступеньки. Кроме столкновений отрицательных и положительных ионов, вычисленные суммы интересны и для физики высоковозбужденных ридбергов [26], в частности для исследования уширения и сдвигов оптических линий, излучаемых этими ридбергами.

Анализ предела кулоновской функции Грина при $E \rightarrow E_n$ позволяет получить [8] для иона A^- с моментом $L = 1$ выражения для волновых функций активных состояний:

$$\begin{aligned} \Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &\equiv \sum_{l,m} \frac{\psi_{nlm}^*(\mathbf{r})}{\sqrt{Q_n^{(1,1)}(R)}} \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} = \\ &= \frac{4Z^2 \cos \theta_b}{n^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \sqrt{Q_n^{(1,1)}(R)}} \times \\ &\times \left[\frac{n^2 \sqrt{Q_n(R)}}{4Z^2} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \phi_{n0}'(\tau_x) \phi_{n0}'(\tau_y) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{1}{4} - \frac{n^2(R-r)}{2ZR(R-z)} \right) \phi_{n0}(\tau_x) \phi_{n0}(\tau_y) \right], \end{aligned} \quad (95)$$

$$\begin{aligned} \Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &\equiv \sum_{l,m} \frac{\psi_{nlm}^*(\mathbf{r})}{\sqrt{Q_n^{(\theta,\theta)}(R)}} \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x, y\}} = \\ &= \frac{4Z^2 \sin \theta_b \{\cos \phi_b, \sin \phi_b\}}{n^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \sqrt{Q_n^{(\theta,\theta)}(R)}} \times \\ &\times \left[\frac{n^2 \sqrt{Q_n(R)}}{4Z^2} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - \phi_{n0}'(\tau_x) \phi_{n0}'(\tau_y) + \right. \\ &\left. + \left(\frac{1}{4} - \frac{n^2(r+R)}{2ZR(r+z)} \right) \phi_{n0}(\tau_x) \phi_{n0}(\tau_y) \right], \end{aligned} \quad (96)$$

где $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ дается формулой (79). Функции (95) и (96) регулярны при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$. Сумма $Q_n^{(1,1)}(R)$ была вычислена выше.

Сумма $Q_n^{(\theta,\theta)}$ имеет вид

$$Q_n^{(\theta,\theta)}(R) = \frac{1}{R^2} \sum_{l,m} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \right|_{\theta=0}^2. \quad (97)$$

Для ее вычисления анализа кулоновской функции Грина недостаточно: необходим подробный анализ зависимости присоединенного полинома Лежандра от θ при $\theta \approx 0$. Используя представление этого полинома через полную гипергеометрическую функцию [84], получаем, что для любого орбитального момента l производная по углу θ отлична от нуля при $\theta = 0$ только для значений проекции момента $m = \pm 1$ и равна

$$\frac{dP_l^1(\cos \theta)}{d\theta} \Big|_{\theta=0} = -\frac{1}{2} l(l+1). \quad (98)$$

Учитывая результат (98) для производной, преобразуем сумму (97) к виду

$$Q_n^{(\theta,\theta)}(R) = \frac{1}{8\pi R^2} \sum_l (2l+1) l(l+1) f_{nl}^2(R). \quad (99)$$

Дальнейший путь вычисления суммы (99) связан с вычислением суммы $\sum_{l,m} l(l+1) |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2$, которую с помощью теоремы сложения сферических функций (31) можно записать как

$$\begin{aligned} Q_n^{(l,l+1)}(R) &\equiv \sum_{l,m} l(l+1) |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2 = \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_l (2l+1) l(l+1) f_{nl}^2(R). \end{aligned} \quad (100)$$

Суммы (99) и (100) различаются не зависящим от l, m множителем $1/2R^2$. Следовательно, вычислив (100), мы найдем сумму (99).

Для вычисления суммы (100) из волнового уравнения для радиальной волновой функции f_{nl} [7] представим $l(l+1)f_{nl}$ через f_{nl} , df_{nl}/dR и d^2f_{nl}/dR^2 . После этого суммы (99) и (100) выражаются через вычисленные выше суммы:

$$\begin{aligned} Q_n^{(l,l+1)}(R) &= \frac{1}{4\pi} \sum_l (2l+1) l(l+1) f_{nl}^2(R) = \\ &= \frac{4R^2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) Q_n(R) - \\ &- \frac{2Z}{3} \left[\frac{\phi_{n0}^2(R)}{R} + \frac{1}{2} \frac{d\phi_{n0}^2(R)}{dR} \right], \end{aligned} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(\theta,\theta)}(R) &= \frac{1}{8\pi R^2} \sum_l (2l+1) l(l+1) f_{nl}^2(R) = \\ &= \frac{2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) Q_n(R) - \frac{Z}{3R^2} \left[\frac{\phi_{n0}^2(R)}{R} + \frac{1}{2} \frac{d\phi_{n0}^2(R)}{dR} \right]. \end{aligned} \quad (102)$$

Вычисление этих сумм с помощью разложения функции (96) по степеням $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ в пределе $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$ также приводит к результату (102), но такой расчет значительно сложнее.

Сумма $Q_n^{(\theta,\theta)}(R)$ как функция межъядерного расстояния R в сравнении с суммой $Q_n^{(1,1)}(R)$ показана на рис. 6 (формулы (102) и (90) соответственно). Обе суммы положительны при всех R . Однако если в классически

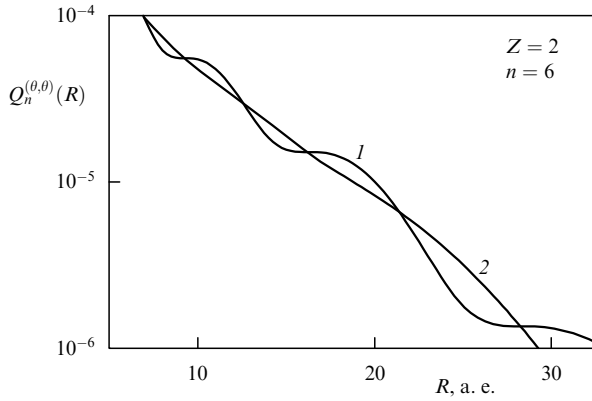


Рис. 6. Суммы $Q_n(R)$ (кривая 1) и $Q_n^{(0,0)}(R)$ (кривая 2) как функции расстояния R от ядра иона $\text{He}^{+,*}(n)$ (уравнения (90) и (102)).

разрешенной области расстояний R сумма $Q_n^{(1,1)}$ уменьшается ступеньками, то сумма $Q_n^{(0,0)}(R)$ ступенек не имеет. Большинство других сумм также имеет весьма своеобразное поведение в зависимости от R [13]. Суммы вычислялись как при помощи полученных квадратичных форм функции ϕ_{n0} , так и прямым суммированием по l с использованием кулоновских функций f_{nl} [7]. Результаты этих расчетов всегда совпадали.

Суммы (101) и (102) позволяют исследовать асимптотику функций активных состояний (95) и (96) при $R \rightarrow \infty$ для отрицательных ионов с орбитальным моментом $L = 1$. Асимптотический предел суммы $Q_n^{(1,1)}$ равен

$$Q_n^{(1,1)}(R) \rightarrow \frac{Z^2}{n^2} Q_n(R) \approx \frac{1}{(n!)^2} \frac{Z^5}{\pi n^4} \left(\frac{2ZR}{n} \right)^{2n-2} \exp \left(-\frac{2ZR}{n} \right). \quad (103)$$

При больших межъядерных расстояниях R можно пренебречь первыми слагаемыми в квадратных скобках в формулах (95) и (96), поскольку они порядка R^{-1} по сравнению с другими слагаемыми. При $R \rightarrow \infty$ функция $\Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ переходит в штарковскую функцию с максимальным для главного квантового числа n дипольным моментом, т.е. она имеет пределом выражение (85), как и функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

Дипольный момент в состоянии Ψ_n^z имеет вид

$$d_n^z(R) = -\frac{3n}{4\pi Z Q_n^z(R)} \sum_{l=0}^{n-1} l \sqrt{n^2 - l^2} \frac{df_{n,l}(R)}{dR} \frac{df_{n,l-1}(R)}{dR}. \quad (104)$$

Результат расчета дипольного момента с помощью суммы (104) и расчета интеграла (86) при межъядерных расстояниях $0 \leq R \leq 20$ показан на рис. 5. Видно, что эти результаты совпадают, и при больших значениях R дипольный момент этого состояния стремится к максимальному для $Z = 2, n = 4$ значению $d_n^z = 9$ а. е., но при $R = 0$ он не равен нулю (см. ниже).

Для исследования предела функций $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ при $R \rightarrow \infty$ необходимо исследовать асимптотический предел суммы $Q_n^{(0,0)}(R)$, которая убывает при больших значениях R значительно быстрее, чем суммы $Q_n(R)$, $Q_n^{(1,1)}(R)$: только пятый член разложения выражения (102) отличен от нуля.

Асимптотику суммы $Q_n^{(0,0)}(R)$ легко найти, если представить ее через присутствующую в формуле (102) сумму по орбитальным моментам l . Используя в этой сумме асимптотику радиальных функций $f_{nl}(R)$ [7], при $R \rightarrow \infty$ имеем

$$Q_n^{(0,0)}(R) \equiv \sum_{l=0}^{n-1} \frac{2l+1}{4\pi} \frac{l(l+1)}{2R^2} f_{nl}^2(R) \rightarrow \frac{2Z^5}{\pi n^6} S(n) \left(\frac{2ZR}{n} \right)^{2n-4} \exp \left(-\frac{2ZR}{n} \right), \quad (105)$$

$$S(n) \equiv \sum_{l=0}^{n-1} \frac{(2l+1)l(l+1)}{(n+l)!(n-l-1)!} = \frac{n^2(n-1)}{(n!)^2}. \quad (106)$$

Подставляя (105) в формулу (96), получаем, что при $R \rightarrow \infty$ функции $\Psi_n^{x,y}$ переходят в волновые функции штарковских состояний с проекциями орбитального момента $m = \pm 1$:

$$\begin{aligned} \Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &\rightarrow \psi_{n,|m|,n}(\mu, \nu, \phi) = \\ &= Z^{5/2} \frac{\sqrt{2(n-1)}}{n^3} \rho \exp \left(-\frac{Zr}{n} \right) \times \\ &\times F \left(-n+2, 2, \frac{Z\mu}{n} \right) \frac{\{\cos \phi, \sin \phi\}}{\sqrt{\pi}}, \\ n, |m| &= 1, \quad n_1 = n-2, \end{aligned} \quad (107)$$

где $\rho = \sqrt{\mu\nu}$ — расстояние от ядра положительного иона по перпендикуляру к межъядерной оси. Для данного главного квантового числа n и проекции момента $|m| = 1$ это состояние обладает максимальным дипольным моментом

$$d_{n,|m|=1} = 3n \frac{(n-2)}{2Z},$$

который для $Z = 2, n = 4$ равен $d_{n,|m|=1} = 6$ а. е.

При произвольном значении R дипольные моменты состояний $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ одинаковы и равны

$$\begin{aligned} d_n^{x,y}(R) &= -\frac{3n}{8\pi Z R^2 Q_n^{x,y}(R)} \times \\ &\times \sum_{l=0}^{n-1} l(l^2-1) \sqrt{n^2-l^2} f_{n,l}(R) f_{n,l-1}(R). \end{aligned} \quad (108)$$

Дипольный момент $d_n^{x,y}(R)$ как функция межъядерного расстояния R , вычисленный по формуле (86) и с помощью суммы (108) для $Z = 2, n = 4$, показан на рис. 5. Результаты этих расчетов совпадают. Видно, что при больших значениях R дипольный момент (108) действительно стремится к значению 6 а. е.

Наличие дипольного момента у возбужденного электрона очень важно для физики ридберговских молекул [27]. Колебательные состояния в борн-оппенгеймеровском потенциале таких молекул имеют размер $3n^2/2$, который при $n \approx 30$ составляет $(1300-1500)a_0$. Если ридберговский электрон обладает дипольным моментом, то соответствующая ридберговская молекула оказывается весьма чувствительной даже к относительно слабому лазерному излучению, что позволяет с высокой точностью контролировать состояния этих молекул [27].

При $R \rightarrow 0$ суммы $Q_n(R)$ имеют пределы

$$\begin{aligned} Q_n(0) &= \frac{Z^3}{\pi n^3}, \\ Q_n^{(1,1)}(0) &= \frac{Z^5(4n^2 - 1)}{3\pi n^5}, \\ Q_n^{(\theta,\theta)}(0) &= \frac{Z^5(n^2 - 1)}{3\pi n^5}. \end{aligned} \quad (109)$$

При $R = 0$ волновая функция активного состояния для случая $L = 0$ переходит в кулоновскую сферическую волновую функцию S -состояния:

$$\Psi_n(\mathbf{R} = 0, \mathbf{r}) = \psi_{n0}(r) \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} f_{n0}(r), \quad (110)$$

а функции $\Psi_n^{x,y}$ ($L = 1$) — в кулоновские сферические волновые функции P -состояний:

$$\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R} = 0, \mathbf{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f_{n,1}(r) \sin \theta \{\cos \phi, \sin \phi\}. \quad (111)$$

Функция $\Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L = 1$) имеет при $R = 0$ более интересный предел, равный линейной комбинации волновых функций S - и P -состояний:

$$\begin{aligned} \Psi_n^z(\mathbf{R} = 0, \mathbf{r}) &= C_0 \psi_{n,0}(r) + C_1 \psi_{n,1,0}(\mathbf{r}), \\ \psi_{n,1,0}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} f_{n,1}(r) \cos \theta \end{aligned} \quad (112)$$

с коэффициентами

$$C_0 = -\sqrt{\frac{3n^2}{4n^2 - 1}}, \quad C_1 = \sqrt{\frac{n^2 - 1}{4n^2 - 1}}, \quad C_0^2 + C_1^2 = 1. \quad (113)$$

Дипольный момент электрона в состоянии с волновой функцией (112) равен

$$\begin{aligned} d_n^z(0) &= \int z |\Psi_n^z(0, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 2C_0 C_1 \int z \psi_{n,0}(r) \psi_{n,1,0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \frac{3n^2(n^2 - 1)}{Z(4n^2 - 1)}. \end{aligned} \quad (114)$$

Для $Z = 2$, $n = 4$ дипольный момент $d_n^z(0) = 120/21 = 5,714\dots$, а при численном интегрировании было получено значение 5,712 (см. кривую 2 на рис. 5).

Построенные в разделе 2.3 волновые функции пассивных состояний (57) и (58) ортогональны к функции активного состояния при любом межъядерном расстоянии R . Поэтому, скорее всего, при $R \rightarrow \infty$ они также переходят в волновые функции от параболических переменных, т.е. в волновые функции штарковских состояний. Этот вопрос, однако, подробно не исследовался.

Факт существования найденных в работах [8, 11–13] и обсуждавшихся выше сумм произведений кулоновских волновых функций означает, что существуют соответствующие соотношения между вырожденными гипергеометрическими функциями. Эти соотношения очень сложны и отсутствуют в справочниках [28, 29].

2.5. Приближение далекого пересечения термов

В предыдущих разделах энергия E и межъядерное расстояние R системы $A^- + B^{Z+}$ считались независимыми параметрами. Кулоновская функция Грина, являющаяся в рассматриваемом приближении волно-

вой функцией внешнего (или слабосвязанного) электрона, исследовалась на всей полуплоскости $\{E, R\}$. В этом разделе энергия внешнего электрона вычисляется как функция межъядерного расстояния R .

В нулевом приближении энергия электрона следует закону (12). Для областей межъядерных расстояний $R \sim R_n$ вблизи далеких пересечений термов, определяемых формулой (25), когда R_n больше размера соответствующей кулоновской орбиты ковалентного состояния, матричный элемент между ионным и ковалентным состояниями мал по сравнению с разностью кулоновских термов, равной Z^2/n^3 . В этом случае для адиабатической волновой функции можно использовать двухуровневое приближение

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx B(E) \Phi_0(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) + C_n(E) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (115)$$

в котором ионное состояние Φ_0 взаимодействует с активным адиабатическим состоянием $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, принадлежащим только одному главному квантовому числу n .

Если ионный терм близок к ковалентному терму E_n , то в разложениях (26) и (45) существен только один коэффициент C_n , а все другие коэффициенты $C_{n'}$ ($n' \neq n$), малы. С учетом этого и соотношений (29) и (47) условие нормировки функции (115) можно записать в виде

$$1 = B_n^2(E) + C_n^2(E) = B_n^2(E) \left[1 + \frac{\Delta E_n^2(R)}{(E - E_n)^2} \right], \quad (116)$$

$$|E - E_n| \ll |E_n - E_{n\pm 1}| \approx \frac{Z}{n^3},$$

где для случая $L = 0$ величина

$$\Delta E_n(R) \equiv 2\pi N_0 \sqrt{Q_n(R)}, \quad L = 0. \quad (117)$$

Для отрицательных ионов с орбитальным моментом $L = 1$ в (116) и в формулах ниже величина $\Delta E_n(R)$ должна заменяться на

$$\Delta E_n^{x,y,z}(R) \equiv \frac{N_0^{(1)} \sqrt{3\pi}}{\gamma} \sqrt{Q_n^{x,y,z}(R)}, \quad L = 1. \quad (118)$$

Равенства (117) и (118) следуют из формул (27) и (46), а суммы $Q_n(R)$ и $Q_n^{x,y,z}(R)$ вычислены в разделе 2.4.

Из соотношения (116) получается выражение для функции $B_n(E)$, подстановка которого в формулы (29) и (47) дает также коэффициенты $C_n(E)$ и $C_{n'}(E)$ как функции энергии вблизи пересечений:

$$B_n(E) = (E - E_n) [(E - E_n)^2 + \Delta E_n^2(R)]^{-1/2}, \quad (119)$$

$$C_n(E) = -\Delta E_n(R) [(E - E_n)^2 + \Delta E_n^2(R)]^{-1/2}, \quad (120)$$

$$C_{n'}(E) = -\Delta E_{n'}(R) \frac{E - E_n}{E_n - E_{n'}} [(E - E_n)^2 + \Delta E_n^2(R)]^{-1/2}. \quad (121)$$

Индексы n у коэффициентов обозначают их принадлежность к квазипересечению $E \approx E_n$, $n' \neq n$.

Запишем соотношения (119)–(121), используя нулевое приближение для энергии (12). Для любого n разность $E_0(R) - E_n$ можно представить в виде формулы

$$x_n(R) \equiv E_0(R) - E_n = Z \frac{R - R_n}{RR_n}, \quad (122)$$

которая является точным выражением, а не результатом какого-либо приближения. Подставляя (122) в соотношения (119)–(121), получаем коэффициенты $B_n(R)$, $C_n(R)$, $C_{n'}(R)$ как функции межъядерного расстояния R , а не энергии E :

$$B_n(R) = (-1)^{n-n_{\max}} (R - R_n) [(R - R_n)^2 + \Delta R_n^2(R)]^{-1/2}, \quad (123)$$

$$C_n(R) = -(-1)^{n-n_{\max}} \Delta R_n(R) [(R - R_n)^2 + \Delta R_n^2(R)]^{-1/2}, \quad (124)$$

$$C_{n'}(R) = -(-1)^{n-n_{\max}} \Delta R_{n'}(R) \frac{E_0(R) - E_n}{E_n - E_{n'}} \times [(R - R_n)^2 + \Delta R_n^2(R)]^{-1/2}. \quad (125)$$

Здесь

$$\Delta R_n(R) \equiv \frac{R R_n}{Z} \Delta E_n(R). \quad (126)$$

Заметим, что при $R = R_n$ величина $\Delta R_n(R_n) = \Delta E_n(R)/F_n$, где сила $F_n = Z/R_n^2$.

Представление коэффициентов B и C в виде функций от R позволяет сравнить двухуровневое приближение с точным расчетом, описанным в разделе 2.1. Результаты расчета функции $B(R)$ по формуле двухуровневого приближения (123) в сравнении с точным расчетом этой функции в области расстояний $R \sim R_4$ для столкновения $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ показаны на рис. 7. Совпадение результатов весьма хорошее: двухуровневое приближение оказывается очень близким к точному расчету. Для $R \sim R_3$ двухуровневое приближение также близко к точному расчету, а для пересечения с более высокими уровнями ($n \geq 5$) расхождение результатов вообще не заметно.

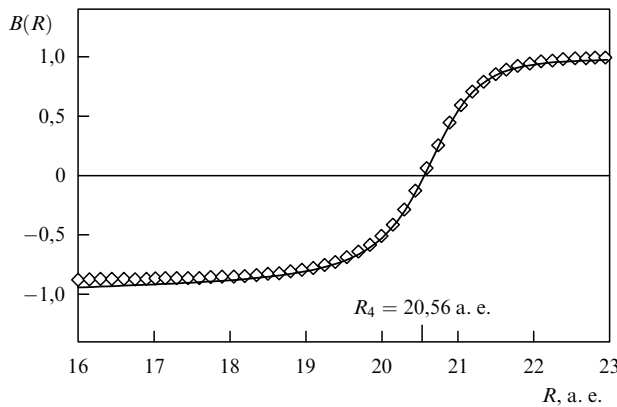


Рис. 7. Функция $B(R)$ в зависимости от межъядерного расстояния R для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ в области квазипересечения ионного терма с ковалентным термом $n = 4$: сплошная кривая — точный расчет по формулам (22) и (24), ромбики — двухуровневое приближение (формула (123)).

Коэффициенты B и C в формулах (119)–(121) являются функциями энергии. Для определения энергии системы как функции межъядерного расстояния R заметим, что при детальном рассмотрении двухуровневого приближения адиабатические волновые функции $\psi_{1,2}$ можно представить как линейные комбинации волно-

вых функций нулевого приближения $\phi_{1,2}$ [7, 33]:

$$\psi_1 = a\phi_1 + b\phi_2, \quad \psi_2 = -b\phi_1 + a\phi_2, \quad (127)$$

$$a = \left[\frac{\sqrt{x^2 + \Delta^2} + x}{2\sqrt{x^2 + \Delta^2}} \right]^{1/2}, \quad b = \left[\frac{\sqrt{x^2 + \Delta^2} - x}{2\sqrt{x^2 + \Delta^2}} \right]^{1/2}.$$

В наших обозначениях разность диагональных матричных элементов x и удвоенный недиагональный матричный элемент Δ в (127) имеют вид

$$x \equiv E_1^0 + V_{11} - E_2^0 - V_{22} \approx E_0(R) - E_n, \quad \Delta \equiv 2|V_{0n}|.$$

Используя формулы (119) и (120), получаем равенство $B_n = C_n = 1/\sqrt{2}$ при $E - E_n = \Delta E_n(R)$. Из формул (127) следует, что эти значения коэффициентов соответствуют минимальной разности энергий между двумя квазипересекающимися термами, когда $x = 0$. Для исследуемой системы $\text{A}^- + \text{B}^{Z+}$ это позволяет сразу же записать выражения как для недиагонального матричного элемента:

$$V_{0n} = \langle \Phi_0 | V | \Psi_n \rangle = \Delta E_n(R), \quad (128)$$

так и для энергий двух квазипересекающихся термов:

$$E_{\pm}(R) - E_n = \frac{1}{2} [E_0(R) - E_n \pm \pm ((E_0(R) - E_n)^2 + 4\Delta E_n^2(R))^{1/2}], \quad (129)$$

поскольку диагональный матричный элемент для ионного состояния

$$\hat{H}_{00} = E_0(R) = \varepsilon_0 - \frac{Z}{R}, \quad (130)$$

а сдвигами ковалентных термов можно пренебречь, принимая $\hat{H}_{nn} \approx E_n$. Подставляя выражения для энергии (129) в формулы (119) и (120), приходим к известным соотношениям (127).

В уравнении (129) для уровней энергии фигурируют величины $\Delta E_n(R)$, которые, согласно формулам (117) и (118), выражаются через суммы произведений кулоновских волновых функций $Q_n, Q_n^{(1,1)}, Q_n^{(2,2)}$ и $Q_n^{(\theta, \theta)}$, вычисленные в разделе 2.4. Из рисунка 3 следует, что эти суммы, а следовательно, и недиагональные матричные элементы V_{0n} не обращаются в нуль ни при каких конечных значениях межъядерного расстояния R для отрицательных ионов с любым орбитальным моментом L . Поэтому в рассматриваемом приближении точных пересечений термов нет. Раздвижения термов в квазипересечениях $2\Delta E_n(R_n) \neq 0$. Значения этих раздвижений для систем $\text{H}^- + \text{H}^+$ и $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

В приближении δ -потенциала уровни энергии системы $\text{A}^- + \text{B}^+$ для отрицательного иона A^- с нулевым орбитальным моментом $L = 0$ можно найти, решая трансцендентное уравнение с логарифмической про-

Таблица 1. Размеры орбит r_n , положения квазипересечений R_n и раздвижения термов $\delta E_n(R_n) = 2\Delta E_n(R_n)$ для системы $\text{H}^- + \text{H}^+$

n	r_n , а. е.	R_n , а. е.	$\delta E_n(R_n)$, а. е.
1	2,0	2,117	$1,652^{-1}$
2	8,0	10,279	$1,876^{-2}$
3	18,0	35,921	$2,318^{-4}$
4	32,0	283,005	$7,123^{-27}$

Таблица 2. Размеры орбит r_n , положения квазипересечений R_n и раздвижения термов $\delta E_n(R_n) = 2\Delta E_n(R_n)$ для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$

n	r_n , а. е.	R_n , а. е.	$\delta E_n(R_n)$, а. е.
1	1,0	1,01	$5,108^{-1}$
2	4,0	4,23	$1,059^{-1}$
3	9,0	10,28	$3,126^{-2}$
4	16,0	20,56	$7,429^{-3}$
5	25,0	38,25	$7,179^{-4}$
6	36,0	71,84	$5,089^{-6}$
7	49,0	152,67	$3,556^{-12}$
8	64,0	566,01	$5,148^{-50}$

изводной кулоновской функции Грина [3]

$$\frac{\partial}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \ln G(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \equiv \frac{2\Gamma(1 - Z\nu)}{\nu} \left[W'_+(\tau) M'(\tau) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{Z\nu^2}{2R} \right) W_+(\tau) M(\tau) \right]_{\tau=2R\nu} = -\gamma. \quad (131)$$

Сравнение уровней энергии вблизи квазипересечения ионного уровня с ковалентным уровнем $n = 4$, вычисленных с помощью трансцендентного уравнения (131) и по формуле двухуровневого приближения (129), показано на рис. 8. Совпадение результатов достаточно хорошее.

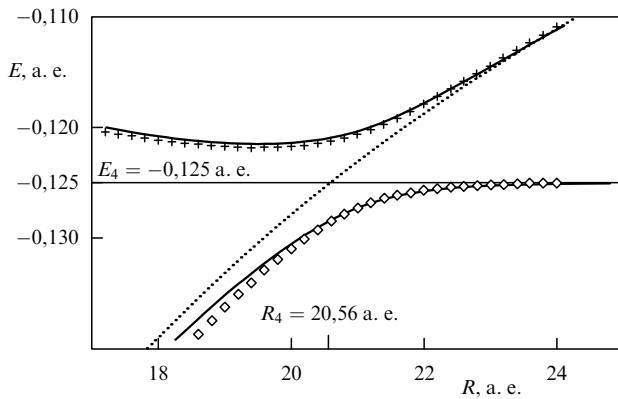


Рис. 8. Уровни энергии системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ как функции межъядерного расстояния R вблизи квазипересечения ионного терма с ковалентным термом $\text{H} + \text{He}^{++}(n)$ для $n = 4$: пунктирная кривая — энергия ионного терма в нулевом приближении $E_0(R) = e_0 - Z/R$ (формула (12)); сплошные кривые — результат решения трансцендентного уравнения (131); крестики и ромбы — результат двухуровневого приближения (129) с использованием выражений (117) для $\Delta E_n(R)$ и (77) для суммы $Q_n(R)$.

Таким образом, нормирование кулоновской функцией Грина как волновой функции и исследование результатов этой процедуры позволяет найти недиагональные матричные элементы и определить поведение термов для каждого пересечения, т.е. полностью описать поведение системы $\text{A}^- + \text{B}^+$.

Для вычисления сечений захвата электрона в столкновениях (1) и (2) в работе [8] решалась система адиабатических уравнений [34]

$$\frac{da_{nlm}(t)}{dt} = \sum_{n', l', m'} a_{n' l' m'}(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{n' l' m'}^{nlm} \times \exp \left(\int^t E_n^{n+1}(R(t')) dt' \right). \quad (132)$$

Здесь адиабатические уровни энергии определяются соотношениями

$$E_n^{n+1}(R) = \frac{1}{2} \begin{cases} E_0(R) + E_{n+1} - D_{n+1}(R), & R \geq R_n^{n+1}, \\ E_0(R) + E_n + D_n(R), & R \leq R_n^{n+1}, \end{cases} \quad (133)$$

$$D_n(R) \equiv (x_n^2(R) + 4\Delta E_n^2(R))^{1/2}, \quad R_n^{n+1} \equiv \frac{1}{2}(R_n + R_{n+1}),$$

а функция $x_n(R)$ — формулой (122). При $R < R_n$ энергия $E_n^{n+1}(R)$ близка к кулоновской энергии E_n , а при $R > R_{n+1}$ — к энергии E_{n+1} . В области между пересечениями ($R_n < R < R_{n+1}$) эта энергия близка к ионной энергии нулевого приближения $E_0(R)$ в формуле (12).

Система адиабатических волновых функций строилась по схеме [8]

$$\begin{aligned} \Phi_n^{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \\ &= \begin{cases} C_{n+1}^-(R) \Phi_0(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) + C_{n+1}^+(R) \Psi_{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), & R \geq R_n^{n+1}, \\ C_n^+(R) \Phi_0(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) - C_n^-(R) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), & R \leq R_n^{n+1}, \end{cases} \end{aligned} \quad (134)$$

где коэффициенты

$$\begin{aligned} C_n^\pm(R) &= \left(\frac{D_n(R) \pm x_n(R)}{2D_n(R)} \right)^{1/2}, \\ B_n^{n+1}(R) &= \begin{cases} C_{n+1}^-(R), & R \geq R_n^{n+1}, \\ C_n^+(R), & R \leq R_n^{n+1}. \end{cases} \end{aligned} \quad (135)$$

Коэффициенты $C_{n,n'}^\pm(R)$, определяющие вклады в функцию Φ_n^{n+1} состояний с главными квантовыми числами $n' \neq n$, равны

$$C_{n,n'}^\pm(R) = \mp \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} C_n^\pm(R). \quad (136)$$

При $R < R_n$ функция Φ_n^{n+1} близка к функции Ψ_n , так как в этой области $|C_n^-| \sim 1$, а $C_n^+ \sim 0$. В области пересечения $R \approx R_n$ функция Φ_n^{n+1} дается линейной комбинацией функций Ψ_n и Φ_0 , а в области пересечения $R \approx R_{n+1}$ — линейной комбинацией функций Φ_0 и Ψ_{n+1} . В области между пересечениями ($R_n < R < R_{n+1}$) функция Φ_n^{n+1} близка к невозмущенной волновой функции отрицательного иона Φ_0 , когда амплитуда $B_n^{n+1}(R)$ близка к единице, а коэффициенты $C_n^\pm$ малы. При $R > R_{n+1}$ функция Φ_n^{n+1} близка к функции Ψ_{n+1} , так как в этой области $|C_{n+1}^+| \sim 1$, а $C_{n+1}^- \sim 0$.

В системе координат, ось z которой перпендикулярна к плоскости столкновения, со временем меняются только относительное расстояние между ионами R и азимутальный угол ϕ_R вектора $\mathbf{R}$. Поэтому производную по времени можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} = \dot{\phi}_R \frac{\partial}{\partial \phi_R} + \dot{R} \frac{\partial}{\partial R}.$$

Адиабатические матричные элементы между двумя квазипересекающимися состояниями содержат радиальную связь, т.е. зависят только от производной

по R , и равны

$$\begin{aligned} V_{n-1}^n(R(t)) &\equiv \left(\frac{\partial}{\partial R} \right)_{n-1,n}^{n,n+1} \equiv \\ &\equiv \int \Phi_{n-1}^n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial \Phi_{n-1}^{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial t} d\mathbf{r} = C_n^- \frac{dC_n^+}{dR} - C_n^+ \frac{dC_n^-}{dR} = \\ &= \frac{Z}{R^2} \frac{2\pi N_0}{\sqrt{Q_n(R)}} \frac{Q_n(R) - x_n(R) R^2 Q_n'(R)/2R}{x_n^2 + 4(2\pi N_0)^2 Q_n(R)}. \end{aligned} \quad (137)$$

Матричные элементы (137) отличны от нуля в узких областях ΔR_n вблизи точек квазипересечения R_n , а их абсолютные значения при $R = R_n$ максимальны:

$$V_{n-1, \max}^n(R(t)) = \left(\frac{\partial}{\partial R} \right)_{n-1,n}^{n,n+1} \Big|_{R=R_n} = \frac{Z}{4R_n^2 \Delta E_n(R_n)}. \quad (138)$$

Вблизи n -го пересечения максимальны также матричные элементы между активными пересекающимися состояниями и другими активными состояниями $\Psi_{n'}$, не участвующими в n -м пересечении, т.е. для $n' \neq n$. Используя коэффициенты $C_{n'}$ из (121), получаем

$$\begin{aligned} U_{n-1}^{n'}(R(t)) &= \left(\frac{\partial}{\partial R} \right)_{n-1,n}^{n',n+1} = \frac{dC_{n,n'}^-}{dR} = -\frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} \frac{dC_n^-}{dR}, \\ U_n^{n'}(R(t)) &= \left(\frac{\partial}{\partial R} \right)_{n,n+1}^{n',n+1} = \frac{dC_{n,n'}^+}{dR} = \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} \frac{dC_n^+}{dR}, \end{aligned} \quad (139)$$

$$\frac{dC_n^{\pm}(R)}{dR} = \pm 4\sqrt{2}\pi^2 N_0^2 \frac{Z}{R^2} \frac{Q_n(R) - x_n(R) R^2 Q_n'(R)/2R}{D_n^{5/2}(R)(D_n(R) \pm x_n(R))^{1/2}}. \quad (140)$$

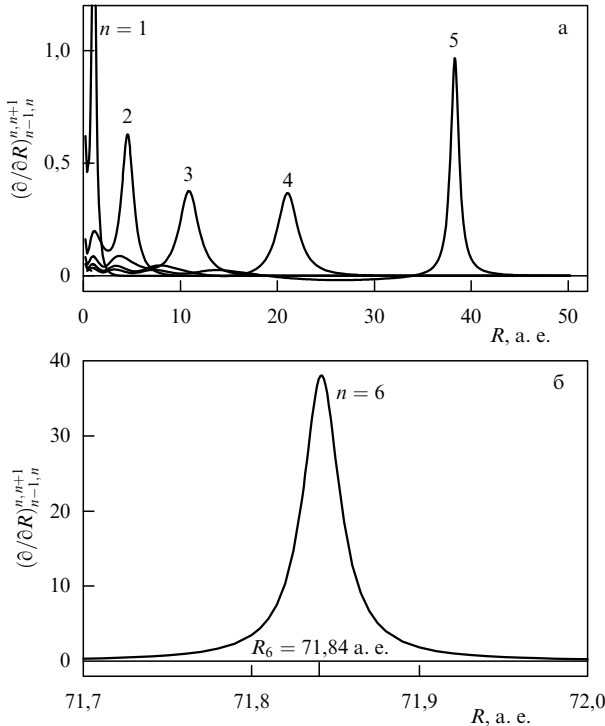


Рис. 9. Адиабатические радиальные матричные элементы $(\partial/\partial R)_{n-1,n}^{n,n+1}$ (формула (137)) между двумя квазипересекающимися состояниями для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ ($L = 0$) как функции межъядерного расстояния R с $n = 1-5$ (а) и $n = 6$ (б).

Максимальные абсолютные значения матричных элементов (140) достигаются при $R = R_n$ и равны

$$\frac{dC_{n,n'}^{\pm}(R)}{dR} \Big|_{R=R_n} = \pm \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{\sqrt{2}(E_n - E_{n'})} \frac{Z}{4R_n^2 \Delta E_n(R_n)}. \quad (141)$$

Эти значения в $\Delta E_{n'}(R_n)/(\sqrt{2}(E_n - E_{n'}))$ раз меньше максимальных значений (138) матричных элементов (137) между волновыми функциями активных состояний. Матричные элементы (137) и (139) показаны на рис. 9 и 10.

Для случая отрицательного иона с орбитальным моментом $L = 1$ в формулах (137)–(141) функцию $Q_n(R)$ следует заменить на $Q_n^{(1,1)}$ или на $Q_n^{(\theta,\theta)}$ (R), а функцию $\Delta E_n(R)$ — на $\Delta E_n^{x,y,z}(R)$.

На рисунке 11 показано полное сечение рекомбинации при столкновении $\text{H}^- + \text{He}^{++} = \text{H} + \text{He}^+(n)$, вычисленное при решении адиабатической системы уравнений сильной связи (132) с включением состояний с главными квантовыми числами $1 \leq n \leq 10$ (385 состояний) [8]. Результаты представлены в сравнении с эксперименталь-

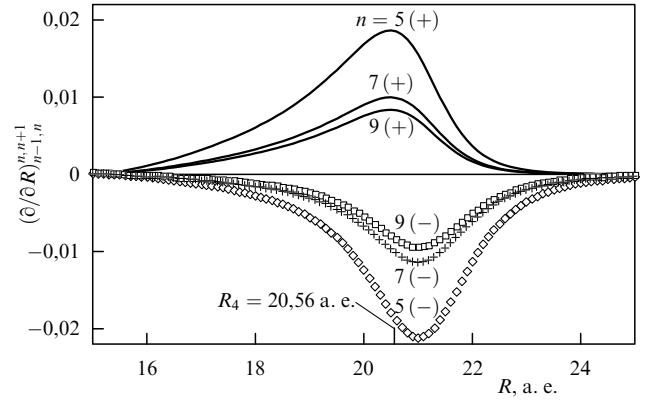


Рис. 10. Адиабатические радиальные матричные элементы $(\partial/\partial R)_{n-1,n}^{n,n+1}$ (формула (139)) между двумя квазипересекающимися состояниями (отмечены на рисунке знаками "+" и "-") для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$ ($L = 0$) с $n = 4$ и активными состояниями с $n' = 5, 7, 9$ ($n' \neq n$).

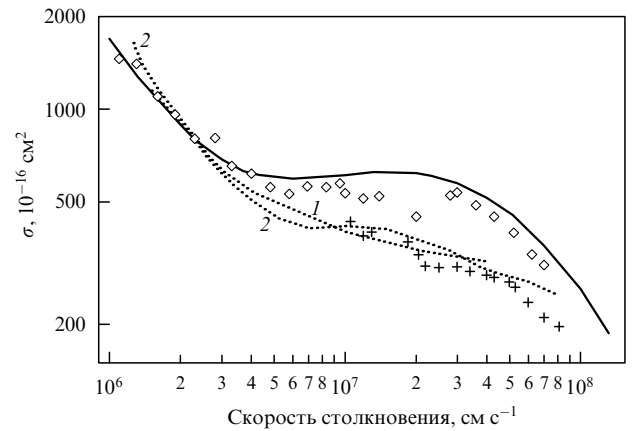


Рис. 11. Полное сечение рекомбинации при столкновении $\text{H}^- + \text{He}^{++} = \text{H} + \text{He}^+(n)$ в сравнении с экспериментами [35] (ромбики) и [36] (крестики): сплошная кривая — расчет [8], пунктирные кривые 1 и 2 — вариационные расчеты из работ [35] и [39] соответственно.

ными измерениями [35–38] и расчетами вариационными методами [35, 39]. Видно, что результаты нашего расчета [8] практически совпадают с измерениями, выполненными в работе [35].

В то же время экспериментальное сечение из работы [35] и вычисленное нами сечение в 1,3–1,6 раз больше сечений, найденных в измерениях [36] и полученных в вариационных расчетах [35, 39]. Это отличие объясняется тем, что в расчетах [35, 39] учитывались только состояния с $n = 2–5$. В нашем расчете максимально заселяемыми являлись состояния с $n = 4–6$, что в основном согласуется с вариационными расчетами [35, 39]. Однако учет состояний с $n = 7–10$ также необходим. Хотя сечения заселения каждого из этих более высоколежащих уровней меньше сечений для уровней $n = 4–6$, интегрально они вносят 50–60 % в полное сечение.

Причиной заметного заселения уровней $n = 7–10$ является их связь посредством матричных элементов (139) с квазипересекающимися ионным и ковалентными состояниями $n = 4, 5$. Заселение более высоколежащих уровней $n = 7–10$ происходит во время прохода сталкивающейся системой квазипересечений с уровнями $n = 4, 5$. Такая же ситуация имеет место и для столкновения $H^- + A^{3+}$ [40–42]. Отметим, что в работе [43] вероятность процесса (1) интерпретировалась как вероятность подбарьерного перехода слабосвязанного электрона от отрицательного иона к положительному.

3. Столкновение двух отрицательных ионов

Изучение процессов ионизации при столкновении двух отрицательных ионов представляет интерес в связи с решением проблемы нагрева термоядерной плазмы нейтральными пучками атомов водорода. Пучки быстрых нейтральных атомов выгодно получать путем ускорения и нейтрализации отрицательных ионов ввиду относительно большого поперечного сечения их нейтрализации на мишенях. Однако столкновения отрицательных ионов внутри высокоинтенсивных потоков отрицательных ионов, происходящие из-за разброса их скоростей, эффективно уменьшают интенсивности этих потоков. Отрыв электронов в столкновениях двух отрицательных ионов водорода $H^- + H^-$ изучался ранее экспериментально [44, 45] и теоретически [46–52].

При столкновении двух отрицательных ионов возможны три процесса отрыва слабосвязанных электронов:



вероятности которых сильно конкурируют друг с другом. Расчет сечений процессов (A), (B) и (AB) должен учитывать эту конкуренцию. В работе [46] вычислялись сечения трех столкновений: $H^- + H^-$, $H^- + Cs^-$ и $Cs^- + Cs^-$.

Столкновение двух отрицательных ионов в некоторых деталях схоже с изученными ранее столкновениями отрицательного иона с бесструктурной отрицательно заряженной частицей — электроном, рассматриваемым как классическая частица [53, 54], и антипротоном [55, 56]. Имеются, однако, и существенные различия

между этими столкновениями. Если систему отрицательный ион–антипротон можно рассматривать как одноэлектронную, то система двух отрицательных ионов является, как минимум, двухэлектронной системой.

Адиабатическая волновая функция слабосвязанного электрона системы отрицательный ион–антипротон определяется формулой (11) с кулоновской функцией Грина для поля отталкивания, но для столкновения двух отрицательных ионов эта формула непригодна. Адиабатическую волновую функцию двух отрицательных ионов можно записать как произведение двух кулоновских функций Грина для поля отталкивания. Такое представление, однако, сложно и неудобно, поэтому мы его не используем.

Из-за малости энергий связи сечения реакций (A), (B) и (AB) велики, поэтому мы учитываем переходы только слабосвязанных электронов. Тогда волновые функции полного набора состояний системы двух отрицательных ионов имеют вид

$$\psi_a^{(-)}(\mathbf{r}_{1a}) \psi_b^{(-)}(\mathbf{r}_{2b}) \exp(-i(\varepsilon_a + \varepsilon_b)t), \quad (142)$$

$$\psi_a^e(\mathbf{r}_{1a}) \psi_b^{(-)}(\mathbf{r}_{2b}) \exp(-i(\varepsilon_b + \varepsilon)t), \quad (143)$$

$$\psi_a^{(-)}(\mathbf{r}_{1a}) \psi_b^e(\mathbf{r}_{2b}) \exp(-i(\varepsilon_a + \varepsilon)t), \quad (144)$$

$$\psi_a^e(\mathbf{r}_{1a}) \psi_b^{e'}(\mathbf{r}_{2b}) \exp(-i(\varepsilon + \varepsilon')t), \quad (145)$$

где $\psi_{a,b}^{(-)}$ — волновые функции слабосвязанных электронов, $\psi_{a,b}^e$ — волновые функции системы из нейтрального атома и электрона, находящегося в состоянии континуума и имеющего энергию ε . Выражение (142) — это волновая функция системы из двух отрицательных ионов (т.е. волновая функция начального состояния), (143) и (144) — волновые функции состояния, когда электрон одного из ионов (A или B) оторван и находится в континууме, (145) — волновая функция состояния с двумя оторванными электронами.

3.1. Малые скорости столкновения. Оже-распады

При медленном сближении двух отрицательных ионов энергия их слабосвязанных электронов поднимается вверх к непрерывному спектру за счет их расталкивания. Из-за малости энергии связи эта энергия пересекает границу непрерывного спектра при очень больших межъядерных расстояниях R . После этого становятся энергетически возможными процессы оже-распада, в результате которых отрываются один или два слабосвязанных электрона [46, 47].

При больших значениях R межэлектронное расталкивание можно разложить в ряд по обратным степеням R :

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &\approx \frac{1}{R} + \frac{z_{1a}}{R^2} + \frac{3z_{1a}^2 - r_{1a}^2}{2R^3} + \frac{r_{1a}z_{1a}(5z_{1a} - 3r_{1a})}{2R^4} + \dots + \\ &+ \frac{z_{2b}}{R^2} + \frac{3z_{2b}^2 - r_{2b}^2}{2R^3} - \frac{r_{2b}z_{2b}(5z_{2b} - 3r_{2b})}{2R^4} + \dots + \\ &+ W(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) + \dots, \quad r_{1a}, r_{2b} \ll R, \end{aligned} \quad (146)$$

где $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ — радиус-векторы электронов 1 и 2 в произвольной системе координат, а $\mathbf{r}_{1a}$ и $\mathbf{r}_{2b}$ — векторы электронов 1 и 2 относительно ядер атомов a и b соответственно.

Корреляционное слагаемое $W(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b})$ зависит от произведения координат обоих электронов ($\mathbf{r}_{1a} \mathbf{r}_{2b}$):

$$W(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}) = \frac{\mathbf{r}_{1a} \mathbf{r}_{2b} - 3z_{1a}z_{2b}}{R^3} + \dots, \quad (147)$$

тогда как первые две строки в (146) зависят от координат только одного из электронов: 1 или 2. С учетом этого разложение (146) можно представить в виде

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{1}{R} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{1a}|} + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{2b}|} + W(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b}), \quad (148)$$

$$r_{1a}, r_{2b} \ll R.$$

Используя разложение (148), запишем волновые уравнения для слабосвязанных электронов:

$$\left(-\frac{\Delta_1}{2} + U_a(r_{1a}) + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_{1a}|} - \frac{1}{R} - E_a(R) \right) \psi_a^{(-)}(\mathbf{r}_{1a}) = 0, \quad (149)$$

$$\left(-\frac{\Delta_2}{2} + U_b(r_{2b}) + \frac{1}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{2b}|} - \frac{1}{R} - E_b(R) \right) \psi_b^{(-)}(\mathbf{r}_{2b}) = 0. \quad (150)$$

Здесь $U_{a,b}(r)$ — взаимодействия слабосвязанных электронов a и b со своими атомными остатками,

$$E_a(R) \approx \varepsilon_a - \frac{\alpha_a}{2R^4} + \dots, \quad E_b(R) \approx \varepsilon_b + \frac{1}{R} - \frac{\alpha_b}{2R^4} + \dots \quad (151)$$

— их энергии, $\varepsilon_{a,b}$ — энергии связи невозмущенных отрицательных ионов, а $\alpha_{a,b}$ — их поляризуемости. Для больших межъядерных расстояний R :

$$R > \frac{1}{\gamma}, \quad (152)$$

поляризационными слагаемыми в (147) можно пренебречь. Тогда полная энергия двух отрицательных ионов

$$E(R) = E_a(R) + E_b(R) = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \frac{1}{R}. \quad (153)$$

Формально уравнения (149) и (150) независимы друг от друга, но даже в рассматриваемом приближении каждый из отрицательных ионов не является независимым от другого иона. Дело в том, что в этих уравнениях терм $-1/R$ можно отнести либо к электрону a , либо к электрону b . Необходимо рассматривать как систему уравнений (149) и (150), так и систему, отличающуюся от (149) и (150) перестановкой индексов $a \leftrightarrow b$, поскольку электроны неразличимы. При использовании многоэлектронной волновой функции, симметризованной по перестановкам электронов, это свойство системы учитывается автоматически. В дальнейшем мы используем представление (149) и (150), альтернативное представлению $a \leftrightarrow b$ учитывается по аналогии.

Уравнение (150) описывает отрицательный ион b , помещенный в поле классической точечной отрицательно заряженной частицы, например антипротона $\bar{p}$. При $R \leq R_b \equiv 1/|\varepsilon_b|$ энергия электрона b находится в континууме: $E_b > 0$, и электрон b может туннелировать через потенциальный барьер, переходя в континуум. При $R < R_a \equiv 1/\varepsilon_a$ то же самое справедливо для электрона a .

Скорость туннелирования через барьер Γ_{sq} (индекс "sq" от "squeezing out" — выдавливание), вычисленная в [53], равна

$$\Gamma_{sq,(a,b)}(R) = \frac{B_{a,b}^2}{2\gamma_{a,b}R^2} \exp \left[-\frac{4}{\gamma_{a,b}} y f(y) \right], \quad (154)$$

$$f(y) \equiv \frac{\arcsin \sqrt{y}}{\sqrt{y(1-y)}} - 1, \quad y \equiv \frac{R}{R_{a,b}} \leq 1, \quad R_{a,b} \equiv \frac{1}{|\varepsilon_{a,b}|}.$$

При $R \geq R_{a,b}$ скорость распада $\Gamma_{sq,(a,b)}(R) \equiv 0$, так как при этих расстояниях энергия туннелирующего электрона отрицательна ($E_{a,b}(R) < 0$) и туннелирование невозможно. Для столкновения $H^- + H^-$ имеем $R_a = R_b = 36a_0$. В работе [47] вероятность выдавливания vychislalas с применением кулоновской функции Грина для поля отталкивания в качестве волновой функции слабосвязанного электрона и также было получено выражение (154).

Если при $R \leq R_{a,b}$ туннелирует электрон a (или b), то электрон b (или a) туннелировать в континуум уже не может, так как в системе $A + B^-$ (как и в системе $A^- + B$) нет кулоновского расталкивания. Одновременное туннелирование двух электронов также невозможно. Таким образом, при столкновении двух отрицательных ионов имеет место конкуренция между процессами отрыва электронов от двух сталкивающихся ионов. Именно эта конкуренция и является причиной серьезного отличия столкновения двух отрицательных ионов от столкновения одного отрицательного иона с точечной отрицательно заряженной частицей, например с антипротоном.

Для вычисления вероятности туннелирования использовалось следующее выражения для волновой функции слабосвязанного состояния [9, 10, 57]:

$$\psi_0^{(-)}(r) = B(\gamma, \beta) \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \frac{\exp(-\gamma r) - \exp(-\beta r)}{r}, \quad (155)$$

$$B(\gamma, \beta) = \frac{(1 + \gamma/\beta)^{1/2}}{1 - \gamma/\beta},$$

где $\varepsilon = -\gamma^2/2$. Энергии связи исследуемых ионов H^- и Cs^- равны [58] $\varepsilon_{H^-} = -0,75421$ эВ ($\gamma_{H^-} = 0,23544$), $\varepsilon_{Cs^-} = -0,4716$ эВ ($\gamma_{Cs^-} = 0,1862$).

В работах [9, 10] рассматривалось волновое уравнение, которому удовлетворяет функция (155). Подгонкой потенциала, стоящего в этом уравнении, к статическому потенциалу нейтрального атома водорода в основном состоянии для иона H^- было получено значение $\beta_{H^-} = 2,66$. Вычисления с помощью формулы (155), определяющей коэффициент B , дает значение $B = 1,145$, которое очень близко к значению $B = 1,183$, найденному в [57] при исследовании волновой функции Чандрасекара [59] для иона H^- . Для иона Cs^- по методу [9, 10] получается значение $\beta_{Cs^-} = 1,45$ (см. также [60]), что дает значение $B = 1,22$.

Если избытком энергии $1/R$ обладает электрон b , то он может передать его электрону a , который будет ионизован, если $R \leq R_a$. При этом электрон b остается в связанном состоянии, так что этот процесс является одноэлектронным оже-распадом. Скорость такого распада определяется матричным элементом корреляционного взаимодействия $W(\mathbf{r}_{1a}, \mathbf{r}_{2b})$. Если при вычислении матричного элемента используется невозмущенная волновая функция (155) электрона b , то этот матричный элемент будет равен нулю.

В действительности до распада волновая функция электрона b поляризована полем электрона a . Волновая функция электрона b равна [46]

$$\psi_b^{(-)} = \psi_{b0}^{(-)}(r_{2b}) \left[1 - \frac{r_{2b}^2 \cos \theta}{2\gamma_b R^2} + O\left(\frac{r_{2b}^3}{R^3}\right) \right], \quad (156)$$

а в континууме его волновая функция равна [46]

$$\begin{aligned} \psi_a^e(\mathbf{r}) = & \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \frac{1}{r} \left(\frac{\sin(kr)}{kr} - \cos(kr) \right) \times \\ & \times \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \{ \cos \theta, \sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi \}, \end{aligned} \quad (157)$$

где $\cos \theta, \sin \theta \cos \varphi$ и $\sin \theta \sin \varphi$ — три компоненты угловых функций. Ось z введенной системы координат перпендикулярна к плоскости столкновения.

После вычисления матричного элемента получаем скорость одноэлектронного оже-распада [46]:

$$\Gamma_{1,ab}(R) = 2\pi |W_{if}|^2 = \frac{\gamma_a^8 B_a^2 B_b^4}{6\sqrt{2}} \left(\frac{\gamma_a}{\gamma_b} \right)^4 \frac{(1-x)^{3/2}}{(2x)^{15/2}}, \quad (158)$$

$$x \equiv \frac{R}{R_a} < 1,$$

для отрыва электрона a от отрицательного иона A^- отрицательным ионом B^- . Аналогично вычисляется скорость одноэлектронного оже-распада для отрыва электрона от отрицательного иона B^- отрицательным ионом A^- [46]:

$$\Gamma_{1,ba}(R) = \frac{\gamma_b^8 B_a^4 B_b^2}{6\sqrt{2}} \left(\frac{\gamma_b}{\gamma_a} \right)^4 \frac{(1-y)^{3/2}}{(2y)^{15/2}}, \quad (159)$$

$$y \equiv \frac{R}{R_b} < 1, \quad R_b \equiv \frac{1}{|\varepsilon_b|}.$$

Если межъядерное расстояние $R \leq R_{ab} \equiv |\varepsilon_a + \varepsilon_b|^{-1}$ ($R_{ab} = 18a_0$ для столкновения $H^- + H^-$), то возможен двухэлектронный оже-распад. Скорость двухэлектронного оже-распада $\Gamma_{ab}(R)$ можно вычислить с помощью невозмущенных волновых функций начального состояния системы двух отрицательных ионов и волновых функций континуума (157). Импульсы электронов после распада заключены в некоторых пределах, определяемых законом сохранения энергии:

$$k_a^2 + k_b^2 = 2 \left(\frac{1}{R} - |\varepsilon_a + \varepsilon_b| \right).$$

Полная скорость двухэлектронного оже-распада [46]

$$\begin{aligned} \Gamma_{ab}(R) = & \frac{2^{10} \gamma_a \gamma_b B_a^2 B_b^2}{3\pi R_{ab}^2} \frac{(1-x)^4}{x^2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^{3/2}}{[1 - (1-x)^2 t^2]^4} dt, \\ R_{ab} \equiv & \frac{1}{|\varepsilon_a + \varepsilon_b|}, \quad x \equiv \frac{R}{R_{ab}} < 1. \end{aligned} \quad (160)$$

Скорости всех оже-распадов как функции межъядерного расстояния R для столкновения $H^- + Cs^-$ показаны на рис. 12. Скорость выдавливания $\Gamma_{sq}(R)$ является наибольшей в области расстояний $2-3 \leq R \leq 35$, которые вносят основной вклад в сечение одноэлектронного отрыва при не очень малых энергиях столкновения.

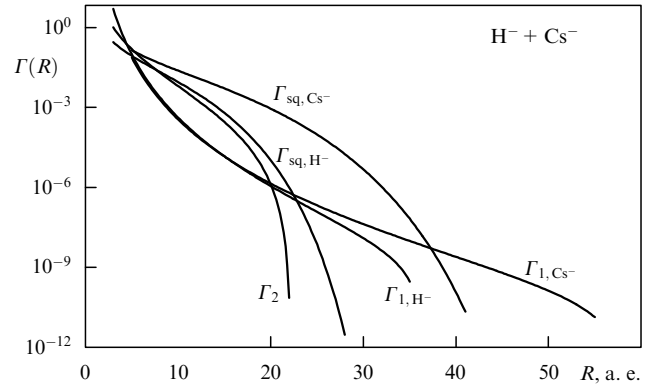


Рис. 12. Парциальные скорости распада как функции межъядерного расстояния R для столкновения $H^- + Cs^-$: Γ_{sq, H^-} и Γ_{sq, Cs^-} — скорости выдавливания электронов из ионов H^- и Cs^- (формула (154)), Γ_{1, H^-} и Γ_{1, Cs^-} — скорости одноэлектронных оже-распадов с отрывом электрона от ионов H^- и Cs^- (формулы (158) и (159)), Γ_2 — скорость двухэлектронного оже-распада (формула (160)).

Однако скорость выдавливания экспоненциально убывает при разведении ионов, и в области расстояний $R > 35$ она становится меньше скорости одноэлектронного оже-распада Γ_1 , являющейся степенной функцией R . Поэтому при малых припороговых энергиях столкновения одноэлектронный отрыв определяется одноэлектронным оже-распадом [46]. В результате, зависимость сечения одноэлектронного отрыва от энергии существенно меняется вблизи порога [46]. Этот эффект имеет место для всех трех изученных столкновений: $H^- + H^-$, $H^- + Cs^-$ и $Cs^- + Cs^-$ [46].

Начальное состояние системы из двух отрицательных ионов $A^- + B^-$ может распадаться по пяти различным каналам с образованием трех различных конечных состояний: (A), (B) и (AB). Вероятности такого распада должны рассчитываться по многоканальной схеме. Пусть $P_0(\varrho, t)$ — вероятность найти систему в начальном состоянии в момент времени t при столкновении с прицельным параметром ϱ , а $\Gamma_{tot}(R(t))$ — полная вероятность распада по всем каналам. Тогда вероятность

$$P_0(\varrho, t) = \exp \left[- \int_{-\infty}^t \Gamma_{tot}(R(t')) dt' \right]. \quad (161)$$

Вероятность распада по каналу i равна

$$\begin{aligned} P_i(\varrho, t) = & \int_{-\infty}^t P_0(\varrho, t') \Gamma_i(R(t')) dt' = \\ = & \int_{-\infty}^t \Gamma_i(R(t')) \exp \left[- \int_{-\infty}^{t'} \Gamma_{tot}(R(t'')) dt'' \right] dt', \end{aligned} \quad (162)$$

где $\Gamma_i(R(t))$ — скорость распада по каналу i ,

$$\Gamma_{tot} = \sum_i \Gamma_i = \Gamma_{sq, a} + \Gamma_{sq, b} + \Gamma_{1, b} + \Gamma_{1, a} + \Gamma_{ab}, \quad (163)$$

суммирование в (163) производится по конечным состояниям i .

Суммарная вероятность найти систему в каком-либо из всех конечных состояний равна

$$\sum_i P_i(\varrho, t) = 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^t \Gamma_{tot}(t') dt' \right].$$

Этот результат в сумме с вероятностью начального состояния (161) дает равную единице полную вероятность, как и должно быть.

Сечения одноэлектронных отрывов от ионов A^- и B^-

$$\sigma_A = 2\pi \int_0^\infty (P_{sq,a}(\varrho) + P_{l,a}(\varrho)) \varrho d\varrho, \quad (164)$$

$$\sigma_B = 2\pi \int_0^\infty (P_{sq,b}(\varrho) + P_{l,b}(\varrho)) \varrho d\varrho,$$

$$P_0(\varrho) \equiv P_0(\varrho, t = +\infty),$$

и сечение двухэлектронного отрыва

$$\sigma_{AB} = 2\pi \int_0^\infty P_{ab}(\varrho) \varrho d\varrho \quad (165)$$

вычислялись с использованием кулоновских траекторий $R(t)$, что позволило правильно воспроизвести поведение сечений вблизи энергетических порогов, которое определяется расталкиванием ионов A^- и B^- .

На рисунках 13–15 показаны сечения отрыва электронов в столкновениях $H^- + H^-$, $H^- + Cs^-$ и $Cs^- + Cs^-$ в зависимости от энергии столкновения $E_{c.m.}$ в системе центра масс. Сравнение с результатами экспериментальных измерений для столкновения $H^- + H^-$ приведено на рис. 13.

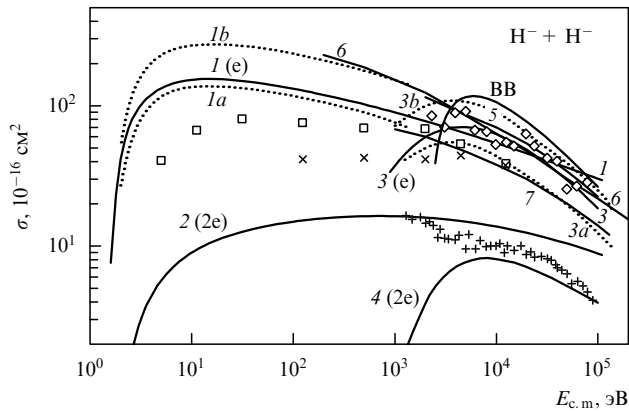


Рис. 13. Сечения отрыва одного (е) и двух (2е) электронов для столкновения $H^- + H^-$, рассчитанные в приближении распада (1 и 2) и в динамическом приближении (3 и 4) [46]. Пунктирные кривые: 1а — рассчитанное сечение выдавливания электрона для столкновения $H^- + \bar{p}$ [46, 53], 1б — удвоенное антипротонное сечение; квадратики и косые крестики — удвоенные сечения отрыва электрона от иона H^- для столкновения с антипротоном в классическом приближении, рассчитанные методом Монте-Карло [55, 56]; 3а — сечение отрыва электрона ударом антипротона в динамическом приближении [46]; 3б — удвоенное антипротонное сечение; кривая ВВ — удвоенное сечение одноэлектронного отрыва Бете–Борна [46, 53]; ромбики и прямые крестики — экспериментальные измерения одно- и двухэлектронных отрывов соответственно [44, 45, 49]; 5 и 6 — теоретические оценки полного сечения одноэлектронного отрыва с использованием удвоенного антипротонного сечения [49, 52]; 7 — полное сечение одноэлектронного отрыва в классическом приближении, рассчитанное методом Монте-Карло [44].

3.2. Большие скорости столкновения

При больших скоростях столкновения процессы (А), (В) и (АВ) происходят в результате прямой передачи электронам части кинетической энергии ядер. В этом пределе

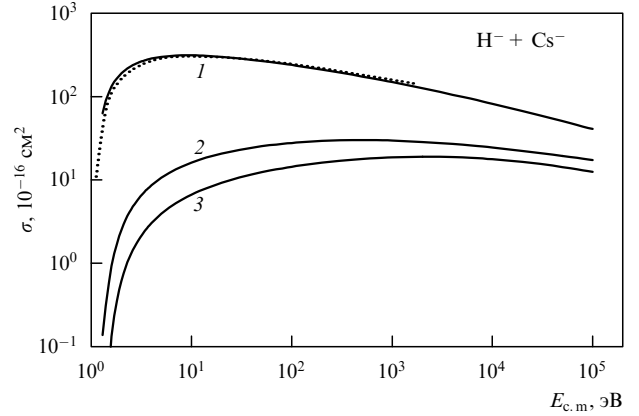


Рис. 14. Сечения одно- и двухэлектронных отрывов, рассчитанные в приближении распада для столкновения $H^- + Cs^-$: 1 и 2 — сечения отрыва одного электрона от ионов Cs^- и H^- соответственно; 3 — сечение отрыва двух электронов ($H^- + Cs^- = H + Cs + 2e$), пунктирная кривая — сечение отрыва электрона в столкновении с антипротоном ($Cs^- + \bar{p} = Cs + \bar{p} + e$).

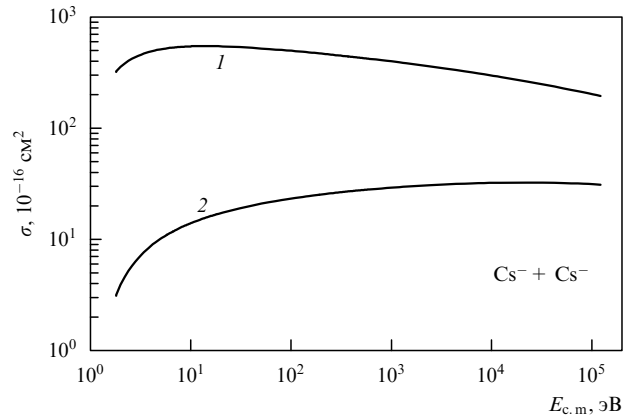


Рис. 15. Сечения одно- и двухэлектронных отрывов, рассчитанные в приближении распада для столкновения $Cs^- + Cs^-$: 1 — сечение отрыва одного электрона (с образованием систем $Cs + e + Cs^-$ или $Cs^- + Cs + e$), 2 — сечение отрыва двух электронов в столкновении $Cs^- + Cs^- = 2Cs + 2e$.

сечения рассчитывались в динамическом приближении [46]. Система уравнений сильной связи начального состояния с состояниями континуума в дипольном приближении сводилась в работе [46] к одному интегро-дифференциальному уравнению для амплитуды начального состояния $a_0(t)$:

$$\frac{da_0}{dt} = -S_A(t) - S_B(t) - S_{AB}(t), \quad (166)$$

где

$$S_{A,B}(t) = \int_{-\infty}^t a_0(t') \exp(i\varepsilon_{a,b}(t-t')) K_{A,B}(t,t') dt', \quad (167)$$

$$S_{AB}(t) = \int_{-\infty}^t a_0(t') \exp(i(\varepsilon_a + \varepsilon_b)(t-t')) K_{AB}(t,t') dt'. \quad (168)$$

Уравнение (166) получается интегрированием по времени уравнения для амплитуды $a(\varepsilon, t)$ состояния континуума с энергией ε и подстановкой результата в урав-

нение для амплитуды начального состояния $a_0(t)$. Ядра $K_{A,B}(t, t')$ интегро-дифференциального уравнения (166) имеют вид

$$K_{A,B}(t, t') \equiv \int_0^{+\infty} V_{0\varepsilon}^{A,B}(t) V_{\varepsilon'0}^{A,B}(t') \exp(-i\varepsilon(t-t')) d\varepsilon, \quad (169)$$

$$K_{AB}(t, t') \equiv \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} V_{0\varepsilon\varepsilon'}^{AB}(t) V_{\varepsilon'\varepsilon''0}^{AB}(t') \times \\ \times \exp(-i(\varepsilon + \varepsilon')(t-t')) d\varepsilon d\varepsilon'. \quad (170)$$

Уравнение (166) решалось численно в работе [46] для каждой прямолинейной траектории классического движения атомных ядер.

В дипольном приближении матричные элементы $V^{A,B}(t)$ вычислялись с помощью волновых функций (155) и (157), при этом ядра $K_{A,B,AB}(t, t')$ оказывались равными [46]

$$K_{A,B}(t, t') = \frac{4B_{a,b}^2}{3\pi|\varepsilon_{a,b}|} \frac{\cos(\varphi_R(t) - \varphi_R(t'))}{R^2(t) R^2(t')} F(|\varepsilon_{a,b}|(t-t')), \quad (171)$$

$$K_{AB}(t, t') = \frac{16B_a^2 B_b^2}{3\pi^2|\varepsilon_a \varepsilon_b|} \frac{3 \cos^2(\varphi_R(t) - \varphi_R(t')) - 1}{R^3(t) R^3(t')} \times \\ \times F(|\varepsilon_a|(t-t')) F(|\varepsilon_b|(t-t')), \quad (172)$$

где спектральная функция

$$F(x) = \int_0^\infty \frac{y^{3/2} \exp(-ixy)}{(1+y)^4} dy. \quad (173)$$

Полные сечения одно- и двухэлектронного отрывов при больших скоростях столкновения вычислялись с использованием прямолинейных траекторий для столкновения $H^- + H^-$. Они показаны в сравнении с результатами экспериментальных измерений [44, 45, 49] на рис. 13. Для симметричного столкновения полное сечение отрыва одного электрона равно сумме сечений отрыва электрона от каждого партнера столкновения. Сечение одноэлектронного отрыва, рассчитанное в динамическом приближении, хорошо согласуется с результатами экспериментальных измерений, хотя необходимо отметить довольно большой разброс экспериментальных точек.

Рассчитанное в динамическом приближении сечение двухэлектронного отрыва на 15–20 % меньше экспериментального. Это расхождение можно объяснить вкладом реакции $H^- + H \rightarrow H + H + e$ в экспериментально наблюдаемое сечение [49]. Эта реакция, впервые теоретически исследованная в работе [61], происходит после одноэлектронного отрыва и приводит в результате к отрыву двух электронов. Оба рассчитанные нами сечения динамического отрыва экспоненциально убывают при адиабатически малых энергиях столкновения $E_{c.m.} \leq 2-3$ кэВ.

При столкновении двух отрицательных ионов отрыв электрона от одного из ионов конкурирует с отрывом электрона от другого иона. Поэтому вероятность отрыва электрона, например от иона H_a^- , должна оцениваться

как произведение $P_a(1 - P_b)$, где $1 - P_b$ есть вероятность того, что ион В не разрушен. Полная вероятность одноэлектронного отрыва равна $P_a(1 - P_b) + P_b(1 - P_a)$. При больших энергиях столкновения основной вклад в сечение отрыва вносят столкновения с большими прицельными параметрами, когда вероятности отрыва малы: $P_{a,b} \ll 1$. Тогда $1 - P_{a,b} \sim 1$, полная вероятность одноэлектронного отрыва составляет $P_a + P_b$, а полное сечение равно $\sigma_a + \sigma_b$.

При энергиях столкновения $E_{c.m.} \leq 10$ кэВ вероятности отрыва электрона $P_{a,b}$ при столкновении с антипротоном являются резкими функциями прицельного параметра ϱ . При больших значениях ϱ ($\varrho \gg 1$) вероятности $P_{a,b}$ близки к нулю, в малой области $\delta\varrho$ они возрастают от нуля до единицы и остаются близкими к единице при меньших значениях ϱ . При таком поведении вероятностей сумма $P_a + P_b \approx 2$ в основной области значений ϱ , поэтому как вероятности, так и сечения нельзя складывать. При столкновении двух отрицательных ионов отрыв электрона от иона a сильно конкурирует с отрывом от иона b . В результате при столкновении одинаковых ионов вероятность отрыва электрона от одного из ионов оказывается в два раза меньше вероятности отрыва ударом антипротона. При этом полное сечение одноэлектронного отрыва близко к однократному сечению отрыва антипротоном, а не к удвоенному сечению (см. кривую 1b на рис. 13).

В работе [53] получена аналитическая формула для сечения ионизации H^- электроном в приближении Бете–Борна. Для сравнения этой формулы с сечением одноэлектронного отрыва в столкновении $H^- + H^-$ необходимо рассматривать удвоенное бете-борновское сечение ВВ, показанное на рис. 13. Как видно из рисунка, в области максимума бете-борновское приближение завышает сечение одноэлектронного отрыва примерно в два раза, и лишь при энергии столкновения $E_{c.m.} \geq 100$ кэВ оно обеспечивает приемлемую точность.

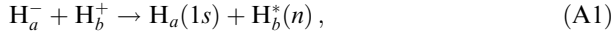
При столкновении двух разных ионов $A^- + B^-$ отрывы электронов от каждого из ионов сильно конкурируют между собой. Отрыв электрона с меньшей энергией связи более вероятен. Сечение отрыва электрона от иона Cs^- в столкновении $H^- + Cs^-$ (кривая 1 на рис. 14) превышает сечение отрыва электрона от иона H^- и очень близко к сечению разрушения иона Cs^- антипротоном (пунктирная кривая). В то же время сечение разрушения иона H^- (кривая 2 на рис. 14) примерно в два раза меньше сечения отрыва электрона от одного из партнеров столкновения $H^- + H^-$, показанного на рис. 13.

Сравнивая рис. 13 и 15, легко найти, что полные сечения одноэлектронного отрыва обратно пропорциональны квадрату энергий связи отрицательных ионов, тогда как сечение отрыва двух электронов очень медленно возрастает при уменьшении энергии связи сталкивающихся ионов.

4. Симметричное столкновение $H^- + H^+$

В симметричном столкновении, кроме процесса одноэлектронного захвата, интерес представляют процессы, обусловленные симметрией системы. К таковым относится двухэлектронный процесс "перехода ионизованности" ("ionization transfer").

При столкновении протона с отрицательным ионом водорода происходят следующие процессы:



Процесс (A1) представляет собой захват слабосвязанного электрона (см. раздел 1), его сечение наибольшее. Процесс (A2) — ионизация отрицательного иона ударом протона, сечение этого процесса в два-три раза меньше сечения захвата (A1). Процесс (A3) — "переход ионизованности", его сечение примерно на порядок меньше сечения ионизации. В данном разделе обсуждается процесс (A3).

Процесс "перехода ионизованности" (A3) исследовался экспериментально [62] и интерпретировался как результат оже-распада электрона с расталкивательных возбужденных молекулярных состояний, ответственных за процесс ассоциативной ионизации [63] в столкновениях $\text{H}^- + \text{H}^+$ и $\text{H}^* + \text{H}$ при низких энергиях. Однако при изученных в работе [62] энергиях столкновения 0,01–10 кэВ эффективное сечение ассоциативной ионизации крайне мало. Интервал энергий, при которых эффективна ассоциативная ионизация, лежит в области 0,01–5 эВ. Поэтому в работе [10] была предложена другая интерпретация. Процесс (A3) рассматривался как последовательность двух процессов: ионизации (A2) с последующим переходом остоного электрона $1s$ от атома H_a к атому H_b . Сечение такой перезарядки, как известно, достаточно велико [64] вплоть до энергий 25 кэВ.

Как и в работе [46] о столкновении двух отрицательных ионов, присутствие канала ионизации в системе уравнений сильной связи описывалось в работе [10] интегро-дифференциальными уравнениями. Численно решалась следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{da_0}{dt} &= -S_g(t) - S_u(t) - i \sum_n a_n(t) V_{0,n}(t) \exp(i\chi_{0n}(t)), \\ \dots\dots\dots (174) \\ \frac{da_n}{dt} &= -i a_0(t) V_{n,0}(t) \exp(-i\chi_{0n}(t)). \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} \chi_{0n}(t) &\equiv \left(\varepsilon_0 - E_n - \frac{v^2}{2} \right) t - J_{\text{Coul}}(t), \\ S_{g,u} &= \int_{-\infty}^t a_0(t') \exp(i\phi_{g,u}(t) - i\phi_{g,u}(t')) K_{g,u}(t, t') dt', \end{aligned} \quad (175)$$

$$\phi_{g,u}(t) \equiv \varepsilon_0 t - \int_{-\infty}^t [E_{g,u}(R(t)) - E_{1s}] dt' - J_{\text{Coul}}(t),$$

$$J_{\text{Coul}}(t) \equiv \int_0^t \frac{1}{R(t')} dt'.$$

В дипольном приближении ядра $K_{g,u}$ равны

$$K_{g,u}(t, t') = \alpha_{g,u} \frac{4N_0^2}{3\pi|\varepsilon_0|} \frac{\cos(\phi_R(t) - \phi_R(t'))}{R^2(t) R^2(t')} F(|\varepsilon_0|(t - t')), \quad (176)$$

где

$$\alpha_{g,u} = \left[1 \pm \frac{J(R)}{2} \right]^{1/2},$$

$$J(R) = \langle \psi_{1s,a} | \psi_{1s,b} \rangle = \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \exp(-R).$$

Величины $S_{g,u}$ и $K_{g,u}$ описывают ионизацию слабосвязанного электрона с переходом остоного электрона $1s$ в g - и u -состояния иона H_2^+ с энергиями $E_{g,u}(R)$.

После ионизации слабосвязанного электрона вероятности $P_{a,b}$ найти остоный электрон $1s$ в конце столкновения связанным с атомом H_a или с атомом H_b имеют вид

$$P_a(\varrho) = \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 + \exp \left(-i \int_t^{+\infty} \Delta_{gu}(t') dt' \right) \right] \times \right. \\ \left. \times [a_0^*(t) S_g(t) + a_0(t) S_u^*(t)] dt \right\}, \quad (177)$$

$$P_b(\varrho) = \text{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - \exp \left(-i \int_t^{+\infty} \Delta_{gu}(t') dt' \right) \right] \times \right. \\ \left. \times [a_0^*(t) S_g(t) + a_0(t) S_u^*(t)] dt \right\}, \quad (178)$$

где $\Delta_{gu}(R(t)) \equiv E_g(R(t)) - E_u(R(t))$.

Вероятность процесса (A3) равна P_b . Из равенства (178) видно, что, как и вероятность резонансной перезарядки [64], вероятность процесса (A3) определяется разностью энергетических фаз g - и u -состояний иона H_2^+ . Если эта разность равна нулю (т.е. $E_g - E_u = 0$), то вероятность процесса (A3) в рассматриваемом приближении также равна нулю: $P_b = 0$.

Система уравнений (174) решалась численно в работе [10] методом, изложенным в разделе 1. Энергии $E_{g,u}(R)$ иона H_2^+ заимствовались из работы [65]. Полученное сечение процесса взаимной нейтрализации (A1) иллюстрирует кривая 1 на рис. 16. Ранее сечение этого процесса измерялось в работах [66–69] и рассчитывалось в работах [70–82]. Рисунок 16 демонстрирует весьма большой разброс результатов.

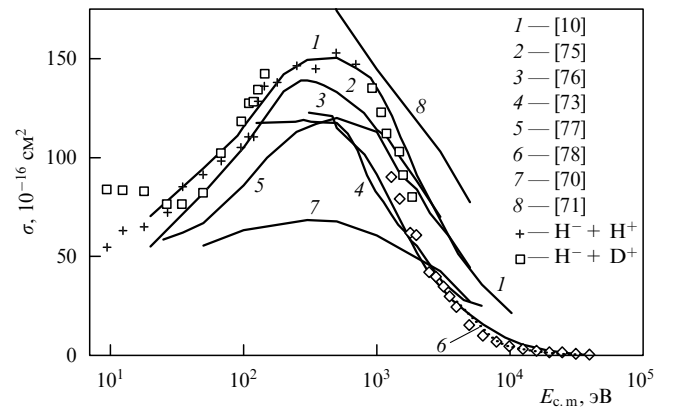


Рис. 16. Сечение процесса взаимной нейтрализации $\text{H}^- + \text{H}^+ = \text{H}(1s) + \text{H}^*(nlm)$ как функция энергии столкновения в системе центра масс: кривые 1–8 — расчет, крестики и квадратики — измерения методом совмещенных пучков [66] для столкновений $\text{H}^- + \text{H}^+$ и $\text{H}^- + \text{D}^+$ при одной и той же скорости столкновения. Экспериментальные результаты, полученные до работы [66], не показаны из-за больших погрешностей измерения.

Показанное на рис. 17 сечение процесса (A3), вычисленное в работе [10], несколько меньше экспериментального. При больших энергиях столкновения ($E_{\text{с.м.}} > 1-2$ кэВ) расхождение большее. Это может быть связано с пренебрежением в расчете [10] двухэлектронным обменом $H_a^- + H_b^+ = H_a^+ + H_b^-$, вероятность которого не мала [83]. Ионизация иона H_b^- после такого обмена приводит к реакции (A3). Отметим, что для системы $H^- + H^+$ теория резонансного двухэлектронного обмена должна быть пересмотрена ввиду присутствия одноэлектронных резонансов.

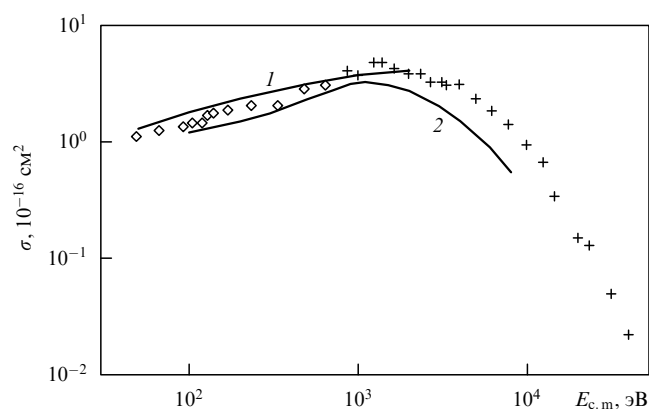
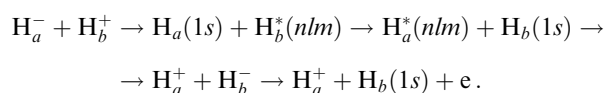


Рис. 17. Сечение процесса $H_a^- + H_b^+ = H_a^+ + H_b(1s) + e$ как функция энергии столкновения в системе центра масс: 1 — результаты автоионизационной модели [62], 2 — расчет из работы [10], крестики и ромбики — измерения группы Гиссена (Германия) и группы Нового Лувена (Бельгия) соответственно [62].

При энергиях, меньших 1 кэВ, должна быть учтена следующая цепочка переходов, приводящая к реакции (A3) [83]:



Первый шаг в этой цепочке — одноэлектронный захват, вероятность которого не мала; второй шаг — резонансный обмен возбуждением, эффективный при малых скоростях столкновения; третий шаг — обратный одноэлектронному захвату процесс, вероятность которого не мала. В итоге это дает обмен двумя электронами. Последующая ионизация приводит к реакции (A3). Такой путь реакции (A3) детально не исследовался.

5. Заключение

Подведем краткие итоги обсуждения результатов, представленных в настоящем обзоре. Детальный анализ точного выражения для кулоновской функции Грина, найденного Хостлером и Праттом в 1963 г., позволил получить новую богатую информацию о хорошо изученных кулоновских системах (атоме водорода и водородоподобных ионах). В частности, в обзоре представлены правила суммирования парных произведений кулоновских координатных волновых функций по связанным вырожденным состояниям, т.е. по орбитальным квантовым числам $\{l, m\}$ при заданном главном квантовом числе n . Суммы этих произведений равны квадратичным

формам от волновой функции с нулевыми орбитальными квантовыми числами ($l = m = 0$).

Волновые функции активных ковалентных состояний электрона в системе из положительного и отрицательного ионов $A^- + B^{Z+}$ выражаются через суммы произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям. Исследование таких сумм обнаруживает, что электрон, находящийся в ковалентных состояниях, обладает дипольным моментом. В пределе больших межъядерных расстояний ($R \rightarrow \infty$) волновые функции этих состояний переходят в кулоновские функции с параболическими координатами, т.е. в функции штарковских состояний атома водорода, помещенного в однородное электрическое поле.

В обзоре показано, что обменные матричные элементы между ионным и ковалентными состояниями выражаются через аналогичные суммы произведений кулоновских функций, зависящих от расстояния R . Эти суммы не обращаются в нуль ни при каких расстояниях R , а значит, все пересечения ионного и ковалентных термов являются квазипересечениями. Для заданного главного квантового числа n построена полная система ортонормированных функций, ортогональных между собой и к функциям активных состояний. Обсуждаемые результаты применены к случаям столкновений отрицательных ионов, имеющих орбитальные моменты $L = 0$ и $L = 1$, с положительными ионами. Приведены расчеты сечения рекомбинации в столкновениях $H^- + H^+$ и $H^- + He^{++}$.

Исследованы столкновения двух отрицательных ионов. Система $A^- + B^-$ является двухэлектронной, поэтому расчеты проведены с удвоенным набором квантовых состояний, описывающих одноэлектронный отрыв: $A + e + B^-$ и $A^- + B + e$.

Список литературы

- Hostler L, Pratt R H *Phys. Rev. Lett.* **10** 469 (1963)
- Hostler L J. *Math. Phys.* **5** 591 (1964)
- Комаров И В, Погорелый П А, Тибилов А С *Оптика и спектроскоп.* **27** 198 (1969)
- Presnyakov L P *Phys. Rev. A* **2** 1720 (1970)
- Кереселидзе Т М, Чибисов М И *ЖЭТФ* **68** 12 (1975)
- Демков Ю Н, Островский В Н *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1975)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1974)
- Чибисов М И *ЖЭТФ* **120** 291 (2001)
- Chibisov M et al. *J. Phys. B* **30** 991 (1997)
- Chibisov M I et al. *J. Phys. B* **31** 2795 (1998)
- Чибисов М И и др. *ЖЭТФ* **117** 313 (2000)
- Chibisov M I et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 451 (2000)
- Cherkani M H, Brouillard F, Chibisov M I *J. Phys. B* **34** 49 (2001)
- Khrebtukov D B, Fabrikant I I *Phys. Rev. A* **54** 2906 (1996)
- Комаров И В, Пономарев Л И, Славянов С Ю *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции* (М.: Наука, 1976)
- Демков Ю Н, Комаров И В *ЖЭТФ* **50** 286 (1966)
- Еганова И А, Широков М И, Препринт ОИЯИ Р4-5438 (Дубна: ОИЯИ, 1970); Eganova I A, Schirokov M I *Ann. Phys. (Leipzig)* **21** (5/6) (1968)
- Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: Наука, 1973)
- Fabrikant I I *J. Phys. B* **31** 2921 (1998)
- Fabrikant I I, Chibisov M I *Phys. Rev. A* **61** 022718 (2000)
- Фок В А "Атом водорода и неевклидова геометрия" *Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук* **2** 169 (1935); Fok V A "Zur Theorie des Wasserstoffatoms" *Z. Phys.* **98** 145 (1935)
- Демков Ю Н, Комаров И В *Вестн. Ленинград. ун-та* **10** 18 (1965)
- Бейгман И Л, Урнов А М, Шевелько В П *ЖЭТФ* **58** 1825 (1970)

24. Beigman I L, Urnov A M *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **14** 1009 (1974)
25. Вайнштейн Л А, Собельман И И, Юков Е А *Возбуждение атомов и уширение спектральных линий* (М.: Наука, 1979)
26. Lebedev V S, Beigman I L *Physics of Highly Excited Atoms and Ions* (Berlin: Springer-Verlag, 1998)
27. Greene C H, Dickinson A S, Sadehpour H R *Phys. Rev. Lett.* **85** 2458 (2000)
28. Buchholz H *Die Konfluente Hypergeometrische Funktion* (Berlin: Springer, 1953)
29. Slater L J *Confluent Hypergeometric Functions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1960)
30. Hughes J W B *Proc. Phys. Soc. London* **91** 810 (1967)
31. Берестецкий В Б, Лифшиц Е М, Питаевский А П *Релятивистская квантовая теория* Ч. 1 (М.: Наука, 1968)
32. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: ОГИЗ, 1948)
33. Смирнов Б М *ДАН СССР* **161** 92 (1965)
34. Никитин Е Е, Уманский С Я *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях* (М.: Атомиздат, 1979)
35. Terao M et al. *Europhys. Lett.* **1** 123 (1986)
36. Peart B, Bennett M A *J. Phys. B* **19** L321 (1986)
37. Cherkani M H et al. *J. Phys. B* **24** 209 (1991)
38. Cherkani M H et al. *J. Phys. B* **24** 2367 (1991)
39. Terao M et al. *Z. Phys. D* **7** 319 (1988)
40. Peart B, Wilkins P M *J. Phys. B* **19** L515 (1986)
41. Chenu J P et al., in *XX ICPEAC, Vienna, Austria, 23–29 July, 1997 Abstracts of Contributed Papers*, p. 187
42. Janev R K, Chibisov M I, Brouillard F *Phys. Scripta* **60** 403 (1999)
43. Радциг А А, Смирнов Б М *ЖЭТФ* **60** 521 (1971)
44. Schulze R et al. *J. Phys. B* **24** L7 (1991)
45. Benner M et al., in *Tätigkeitsbericht, Kernphysik (Strahlenzentrum, J. Liebig Universität, Giessen, 1991)* p. 46
46. Чиби́сов М И, Бруйар Ф, Шеркани М *ЖЭТФ* **119** 463 (2001)
47. Чиби́сов М И, Явлинский Ю Н, Препринт ИАЭ-5738/6 (М.: ИАЭ, 1994)
48. Busic O, Grün N, Scheid W *J. Phys. B* **31** 2659 (1998)
49. Melchert F et al. *J. Phys. B* **28** 3299 (1995)
50. Uskov D B *Phys. Scripta T* **73** 133 (1997)
51. Presnyakov L P, Salzborn E, Tawara H, in *Atomic Physics with Heavy Ions* Ch. 16 (Springer Series on Atoms + Plasmas, 0177–6495, 26, Eds H F Beyer, V P Shevelko) (Berlin: Springer, 1999) p. 349
52. Ostrovsky V N, Taulbjerg K *J. Phys. B* **29** 2573 (1996)
53. Смирнов Б М, Чиби́сов М И *ЖЭТФ* **49** 841 (1965)
54. Соловьев Е А *ЖЭТФ* **72** 2072 (1977)
55. Fiorentini G, Tripiccone R *Phys. Rev. A* **27** 737 (1983)
56. Cohen J S, Fiorentini G *Phys. Rev. A* **33** 1590 (1986)
57. Смирнов Б М *Отрицательные ионы* (М.: Атомиздат, 1978)
58. Радциг А А, Смирнов Б М *Параметры атомов и атомных ионов. Справочник* (М.: Энергоатомиздат, 1986)
59. Chandrasekhar S *Astrophys. J.* **100** 176 (1944)
60. Жданов В П, Чиби́сов М И *ДАН СССР* **226** 1055 (1976)
61. Смирнов Б М, Фирсов О Б *ЖЭТФ* **47** 232 (1964)
62. Schön W et al. *Phys. Rev. Lett.* **59** 1565 (1987)
63. Urbain X et al. *J. Phys. B* **19** L273 (1986)
64. Фирсов О Б *ЖЭТФ* **21** 1001 (1951)
65. Bates D R, Ledsham K, Stewart A L *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **246** 215 (1953)
66. Szücs S et al. *J. Phys. B* **17** 1613 (1984)
67. Peart B, Bennett M A, Dolder K J *J. Phys. B* **18** L439 (1985)
68. Peart B, Hayton D A *J. Phys. B* **25** 5109 (1992)
69. Schön W et al. *J. Phys. B* **20** L759 (1987)
70. Bates D R, Lewis J T *Proc. Phys. Soc. London Ser. A* **68** 173 (1955)
71. Dalgarno A, Victor G A, Blanchard P, Air Force Cambridge Research Laboratory Report No 71-0342 (Cambridge, 1971)
72. Sidis V, Kubach C, Fussen D *Phys. Rev. Lett.* **47** 1280 (1981)
73. Sidis V, Kubach C, Fussen D *Phys. Rev. A* **27** 2431 (1983)
74. Fussen D, Kubach C *J. Phys. B* **19** L31 (1986)
75. Ermolaev A M *J. Phys. B* **21** 81 (1988)
76. Shingal R, Bransden B H, Flower D R *J. Phys. B* **18** 2485 (1985)
77. Errea L F et al. *Nucl. Instrum. Meth. B* **98** 335 (1995); *Phys. Rev. A* **54** 967 (1996)
78. Borondo F, Macias A, Riera A *Phys. Rev. Lett.* **46** 420 (1981); *Chem. Phys.* **81** 303 (1983); *Chem. Phys. Lett.* **100** 63 (1983)
79. Gayet R, Janev R K, Salin A *J. Phys. B* **6** 993 (1973)
80. Peart B, Grey R, Dolder K T *J. Phys. B* **9** 3047 (1976)
81. Bell K L, Kingston A E, Madden P J *J. Phys. B* **11** 3977 (1978)
82. Fussen D, Claeys W *J. Phys. B* **17** L89 (1984)
83. Чиби́сов М И *ЖЭТФ* **70** 1687 (1976); **75** 46 (1978)
84. Градштейн И С, Рыжик И М *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений* 4-е изд. (М.: Физматгиз, 1962)

Electron processes in slow collisions of negative and positive atomic ions

M.I. Chibisov

Russian Research Center "Kurchatov Institute", Nuclear Fusion Institute
pl. Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 196-70 41. Fax (7-095) 943-00 73
E-mail: chib@nfi.kiae.ru

Theoretical methods for studying charge exchange and ionization processes taking place in collisions of negative and positive atomic ions are reviewed. Large amounts of information about such systems are derived from the detailed analysis of the relevant Coulomb Green's function. In particular, previously unknown sum rules for Coulomb wave function products over degenerate states are obtained and used to calculate the system's adiabatic energies as well as its wave functions which prove to have very interesting and unusual properties.

PACS numbers: **34.10. + x**, **34.70. + e**

Bibliography — 84 references

Received 20 May, revised 17 September 2001