

539.186

**НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ
В АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ**

E. A. Соловьев

(Ленинградский государственный университет)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	437
2. Аналитические свойства термов и адиабатических волновых функций	440
2.1. Область квазипересечения термов. 2.2. Область выхода терма в сплошной спектр.	
3. Неадиабатические переходы между связанными состояниями	447
3.1. Обобщенные ландау-зинеровские переходы. 3.2. Вращательные переходы при тесных столкновениях. 3.3. Квазирезонансная перезарядка. 3.4. Переходы при пересечении термов.	
4. Неадиабатические переходы из связанного состояния в сплошной спектр	453
4.1. Адиабатическое приближение для процесса ионизации. 4.2. Энергетический спектр электронов.	
5. Термы задачи двух кулоновских центров	458
5.1. S-серии скрытых квазипересечений. Явление супервыдвижения диабатического терма. 5.2. T-серии скрытых квазипересечений. Граница квазимолекулярной области. 5.3. P-серии скрытых квазипересечений. Взаимодействие Розена — Зинера — Демкова. 5.4. Изолированные квазипересечения Ландау — Зинера. 5.5. Квазистационарные и виртуальные состояния.	
6. Модифицированные адиабатические базисы	468
6.1. Адиабатический базис, согласованный с граничными условиями при квантовом рассмотрении движения ядер. 6.2. Адиабатический базис, согласованный с граничными условиями при классическом рассмотрении движения ядер. 6.3. Изотопические эффекты в адиабатическом приближении.	
7. Заключение	473
Цитированная литература	474

1. Введение. Адиабатическое приближение *) является одним из самых распространенных в физике и заключается в приближенном разделении «быстрых» и «медленных» переменных динамической системы. Исторически оно восходит к адиабатическому принципу Эренфеста¹, который служил обоснованием (по крайней мере, косвенным) условий квантования Бора — Зоммерфельда в старой боровской теории. В квантовой механике основы адиабатического приближения были заложены сразу после ее создания: сначала Борном и Оппенгеймером² — для приближенного разделения электронных, колебательных и вращательных степеней свободы в молекулах, где адиабатичность связана с малостью отношения электронной и ядерной масс, а затем Борном и Фоком³ — для решения нестационарного уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, медленно меняющимся во времени.

В настоящее время имеется ряд монографий и обзоров, посвященных адиабатическому приближению и, в частности, его приложениям в физике атомных столкновений⁴⁻⁸, где оно применяется для расчета процессов возбуждения, перезарядки и ионизации при медленных столкновениях атомов, когда движение ядер можно считать классическим. Используемый в теории столкновений вариант адиабатического приближения является дальнейшим

*) В переводе с греческого *αδιαβατός* — непереходимость.

развитием подхода Борна и Фока³. Первоначально здесь были рассмотрены точно решаемые модели: двухуровневые модели Ландау — Зинера^{9,10}, Розена — Зинера — Демкова^{11,12}, Никитина¹³ для переходов между связанными электронными состояниями и модель Демкова — Ошерова¹⁴⁻¹⁶ для переходов из связанного состояния в сплошной спектр (ионизация). Эти модели позволили не только рассчитать большое число конкретных физически важных процессов, но и нащупать основы более общего асимптотического подхода, в котором они выступают уже в качестве эталонных задач. Большая универсальность асимптотического подхода объясняется тем, что набор эталонных задач шире набора точно решаемых моделей, на которые накладывается ряд общих ограничений (таких, как унитарность). В то же время от эталонной задачи требуется лишь заданное поведение в малой окрестности некоторых особых точек.

Асимптотическая теория, сформулированная сначала для двухуровневых неадиабатических переходов¹⁷⁻²⁰, была распространена затем на существенно многоуровневые переходы^{21,22} и переходы в сплошной спектр²³. В ней нет ограничений на вид электронного гамильтонiana, присущих точно решаемым моделям, а используется только малость относительной скорости ядер. Это способствует более глубокому пониманию природы неадиабатических переходов и позволяет рассчитывать процессы, для которых модельное рассмотрение неприменимо. В настоящее время нет достаточно полного и последовательного изложения асимптотической теории неадиабатических переходов. Обычно основное внимание уделяется двухуровневому приближению, разбору точно решаемых моделей и полуфеноменологическим методам в расчетах конкретных физических процессов, а общая асимптотическая теория, дающая более полную и логически замкнутую картину, остается в тени. Цель данного обзора — по возможности восполнить этот пробел с учетом результатов, полученных в последнее время. Обзор рассчитан на подготовленного читателя. Его следует рассматривать как дополнение к известной монографии Никитина и Уманского⁸, поэтому в нем опущены некоторые общие вопросы, уже изложенные подробно в⁸, и цитируются только те работы, которые непосредственно связаны с его содержанием. Далее используется терминология, принятая в теории атомных столкновений, однако рассмотренная в следующих трех разделах общая теория применима в равной степени как в физике плазмы и газа, так и в физике твердого тела, распространения волн, мезоатомной физике и т. д.

Общая постановка задачи. Переходы между электронными состояниями сталкивающихся атомов описываются в классическом по движению ядер приближении нестационарным уравнением Шрёдингера^{*)}

$$H(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial\psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.1)$$

где \mathbf{r} — совокупность электронных координат, $H(\mathbf{R})$ — электронный гамильтониан двухатомной квазимолекулы, зависящий от времени только через входящее в него межъядерное расстояние $\mathbf{R} = \mathbf{R}(vt)$ (v — начальная относительная скорость ядер), которое считается заданной функцией времени. В наиболее общей форме адиабатическое приближение представляет собой асимптотическое разложение решения уравнения (1.1) по малому параметру v . В этом приближении электронная волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ ищется в виде разложения

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_p g_p(t) \varphi_p(\mathbf{r}, R) \exp\left(-i \int_0^t E_p(R(vt')) dt'\right) \quad (1.2)$$

^{*)} В обзоре используется атомная система единиц $e = m_e = \hbar = 1$.

по собственным функциям мгновенного электронного гамильтониана

$$H(R) \varphi_p(\mathbf{r}, R) = E_p(R) \varphi_p(\mathbf{r}, R),$$

которые зависят от R как от входящего в гамильтониан параметра. Собственные значения $E_p(R)$ имеют в физике атомных столкновений несколько названий: молекулярные потенциальные кривые, адиабатические термы или просто термы; для краткости далее обычно используется последнее название. В представлении (1.2) адиабатическое приближение сводится к вычислению главных членов асимптотики коэффициентов разложения $g_p(t)$ при $v \rightarrow 0$. Выбор разложения $\psi(\mathbf{r}, t)$ по адиабатическому базису $\varphi_p(\mathbf{r}, R)$ объясняется тем, что согласно теореме Борна — Фока³ в пределе $v \rightarrow 0$ населенность адиабатических состояний не меняется в ходе столкновения ($g_p(t) = \text{const}$), т. е. функции $\varphi_p(\mathbf{r}, R)$ являются «правильными волновыми функциями нулевого приближения» в этом пределе.

Границные условия формулируются в адиабатическом представлении следующим образом. При $R \rightarrow \infty$ термы $E_p(R)$ переходят в уровни энергии изолированных неподвижных атомов, а $\varphi_p(\mathbf{r}, R)$ — в соответствующие атомные волновые функции $\varphi_p^{(a)}$. Следовательно, если пренебречь эффектом переноса импульса *), заселенность атомных состояний $\varphi_p^{(a)}$ до и после столкновения совпадает с $g_p(t = \pm \infty)$, а вероятность перехода из начального атомного состояния $\varphi_q^{(a)}$ в конечное состояние $\varphi_p^{(a)}$ равна

$$P_{pq} = \lim_{t \rightarrow \infty} |g_p(t)|^2$$

при условии

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} g_p(t) = \delta_{pq}. \quad (1.3)$$

Вероятность перехода зависит от прицельного параметра ρ , задающего траекторию ядер $\mathbf{R}(t)$; проинтегрированная по ρ , она дает сечение неупругого перехода

$$\sigma_{pq} = 2\pi \int_0^\infty P_{pq}(\rho) \rho d\rho, \quad (1.4)$$

которое является наиболее важной характеристикой процесса столкновения.

Область энергий столкновения, в которой применимо адиабатическое приближение, существенно зависит от того, какой конкретно процесс рассматривается. Снизу она ограничена условием применимости классического подхода для описания движения ядер, а верхней границей является условие применимости асимптотического разложения по малым v . Достаточно строгого количественного критерия применимости асимптотических разложений в общем случае нет. Обычно главный член разложения дает удовлетворительный результат даже в той области, где первая поправка начинает превосходить его (при этом первую поправку следует отбрасывать, так как она здесь за-ведомо ухудшает результат). Применительно к адиабатическому приближению это означает, что его оправдано экстраполировать в сторону больших v вплоть до значений, где вероятность перехода P_{pq} становится сравнимой с единицей, т. е. до максимума сечения (1.4).

Общей чертой асимптотической теории неадиабатических переходов является то, что в ней не столько используются сами термы при вещественных межъядерных расстояниях, сколько некоторые их локальные характеристики в комплексной плоскости R . Естественно, в процессе столкновения пере-

^{*)} Эффект переноса импульса связан с существованием дополнительного поступательного импульса электронов при движении атомов; при медленных столкновениях этот эффект мал, и его роль обсуждается далее в разделе 6.2.

ходы реально идут при вещественных R , а характеристики термов при комплексных значениях R появляются в результате приближенного (асимптотического) решения динамической задачи (1.1) *). В них сконцентрирована вся необходимая для асимптотического расчета информация, и в каждом случае их нетрудно связать с физически понятными особенностями адиабатического базиса на вещественной оси R , приводящими к переходам. Так, например, для вычисления вероятности перехода между двумя термами нужно знать лишь положение общей для них комплексной точки ветвления R_c и разность этих термов на линии, соединяющей R_c с вещественной осью R . В этом случае точка ветвления проявляется всегда на вещественной оси R как максимум в матричном элементе взаимодействия адиабатических состояний.

2. Аналитические свойства термов и адиабатических волновых функций.

В теории неадиабатических переходов принципиально важна аналитичность гамильтониана по R , так как на ней основывается применение асимптотических методов. Это свойство является естественным. В теории атомных столкновений оно вытекает из аналитичности по R кулоновского взаимодействия электронов с ядрами. Из аналитичности гамильтониана $H(R)$ следует, что все термы $E_p(R)$ данной симметрии являются ветвями (листами) единой аналитической функции $E(R)$, заданной во всей комплексной плоскости R . Это утверждение можно проиллюстрировать на примере приближения конечного числа состояний, в котором гамильтониан является конечной матрицей, и его собственные значения $E_p(R)$ находятся из условия равенства нулю определителя

$$\Delta(E, R) = \det(H(R) - EI),$$

где I — единичная матрица. Так как $\Delta(E, R)$ — аналитическая функция E и R , решением трансцендентного уравнения $\Delta(E, R) = 0$ может быть, как известно из теории функций комплексного переменного, только одна аналитическая функция $E(R)$, которая, естественно, многолистна и в приближении N состояний, т. е. для матрицы $H(R)$ размером $N \times N$, имеет N ветвей $E_p(R)$ ($p = 1, 2, \dots, N$). Более детально это свойство термов будет продемонстрировано в пятом разделе на примере термов задачи двух кулоновских центров.

В асимптотическом подходе неадиабатические переходы связаны с особыми точками термов в комплексной плоскости R . Существует два типа особенностей: комплексно сопряженные пары точек ветвления в области квазипересечения **), которые сшивают термы системы в единую аналитическую функцию, и точки ветвления на границе сплошного спектра, где у терма возникает ширина и состояние становится квазистационарным. Особенности первого типа приводят к переходам между связанными состояниями, а второго — к переходам из связанного состояния в сплошной спектр (ионизация).

2.1. Область квазипересечения термов. При малых скоростях v неадиабатические переходы между термами происходят в области их наибольшего сближения. Точное пересечение двух термов одной симметрии при вещественных R является, согласно теореме Неймана — Вигнера²⁴, исключением, поэтому наиболее распространен случай квазипересечения, изображенный на рис. 1. Квазипересечение двух термов $E_1(R)$ и $E_2(R)$ отражает их точное пересечение в комплексно сопряженных точках R_c и R_c^* ,

*) Здесь можно провести формальную аналогию с приближенным вычислением интеграла методом перевала, когда деформируя контур интегрирования с вещественной оси в комплексную плоскость, получают явное выражение интеграла через значения подынтегральной функции в комплексных точках перевала.

**) Термы обладают очевидным свойством $E_p^*(R^*) = E_p(R)$, поэтому все их особые точки расположены в плоскости R парами симметрично вещественной оси.

расположенных вблизи вещественной оси R . Вырождение термов в точках R_c и R_c^* обладает важной особенностью. При уходе с вещественной оси R гамильтониан теряет свойство самосопряженности из-за комплексности входящего в него параметра R , поэтому при совпадении двух собственных значений ($E_1(R_c) = E_2(R_c) \equiv E_c$) он приводится не к диагональному виду, а к жордановой форме²⁵

$$H(R_c) = \begin{pmatrix} E_c & 1 \\ 0 & E_c \end{pmatrix}.$$

Значения $E_1(R)$ и $E_2(R)$ в окрестности точки R_c можно получить, используя теорию возмущений по малому параметру $\Delta R = R - R_c$. В наиболее естественном случае линейного по ΔR возмущения

$$U(R) = \Delta R \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} \quad (U_{ij} = \text{const}),$$

термы в первом приближении имеют вид

$$E_{1,2}(R) = E_c \pm (U_{21} \Delta R)^{1/2}, \quad (2.1)$$

т.е. вместо обычной линейной зависимости от малого параметра ΔR здесь получается корневая. Это является следствием несамосопряженности гамильтониана $H(R)$. Корневая точка ветвления связывает оба терма в единую аналитическую функцию так, что при однократном обходе точки R_c меняется знак перед, радикалом в (2.1) и термы переходят друг в друга. Очевидно, таким же свойством обладают и соответствующие адиабатические волновые функции.

Другая особенность жордановой формы состоит в том, что она имеет только один собственный вектор²⁵, т. е. при приближении к точке R_c не только $E_1 \rightarrow E_2$, но и $\Phi_1 \rightarrow \Phi_2$. Такое утверждение выглядит, на первый взгляд, парадоксально, так как волновые функции удовлетворяют условию ортонормировки *)

$$\int \Phi_1(\mathbf{r}, R) \Phi_1^*(\mathbf{r}, R^*) d\mathbf{r} = \int \Phi_2(\mathbf{r}, R) \Phi_2^*(\mathbf{r}, R^*) d\mathbf{r} = 1, \quad (2.2)$$

$$\int \Phi_1(\mathbf{r}, R) \Phi_2^*(\mathbf{r}, R^*) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.3)$$

которое аналитически продолжается в комплексную плоскость R и, в частности, в точку R_c . Раз в этой точке волновые функции Φ_p совпадают, то должны были бы совпасть и интегралы в (2.2) и (2.3). Это кажущееся противоречие разъясняется следующим образом¹⁹. Введем адиабатические волновые функции, нормированные условием

$$\begin{aligned} \chi_p(\mathbf{r}, R) &\rightarrow A(\mathbf{r}) \frac{\exp(-\imath \mathbf{r} \cdot \mathbf{R})}{(2\pi\omega)^{1/2} r} \quad \text{при } r \rightarrow \infty, \\ \int |A(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} &= 1, \quad \hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad \omega = (-2E_p(R))^{1/2}. \end{aligned}$$

Функции $\chi_p(\mathbf{r}, R)$ ограничены при всех R (именно это для нас сейчас важно) и отличаются от функций $\Phi_p(\mathbf{r}, R)$ только нормировочным множителем

$$\Phi_p(\mathbf{r}, R) = C_p(R) \chi_p(\mathbf{r}, R). \quad (2.4)$$

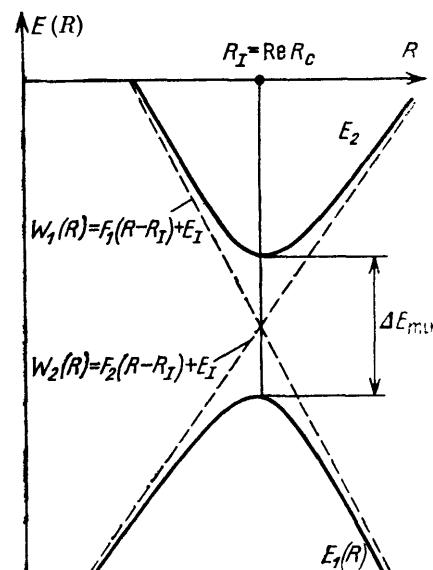


Рис. 1. Квазипересечение термов. Штриховой линией изображены линеаризованные диабатические термы

) В функциях $\Phi_p^(\mathbf{r}, R)$ сделана формальная при вещественных R замена R на R^* , с тем чтобы сохранить аналитичность по R в матричных элементах.

В точке R_c , действительно,

$$\chi_1(\mathbf{r}, R_c) = \chi_2(\mathbf{r}, R_c). \quad (2.5)$$

Но, кроме этого, здесь выполняется соотношение

$$\int \chi_p(\mathbf{r}, R_c) \chi_p^*(\mathbf{r}, R_c^*) d\mathbf{r} = 0, \quad (2.6)$$

которое приводит к обращению в бесконечность нормировочных множителей $C_p(R)$, определяемых условием (2.2). Следовательно, адиабатическая волновая функция $\Phi_p(\mathbf{r}, R)$ представляет собой произведение ограниченной функции $\chi_p(\mathbf{r}, R)$ и нормировочного множителя $C_p(R)$, сингулярного в точке R_c (рис. 2). В условиях ортонормировки сингулярность $C_p(R)$ накладывается на нуль матричного элемента (2.6), в результате чего возникает

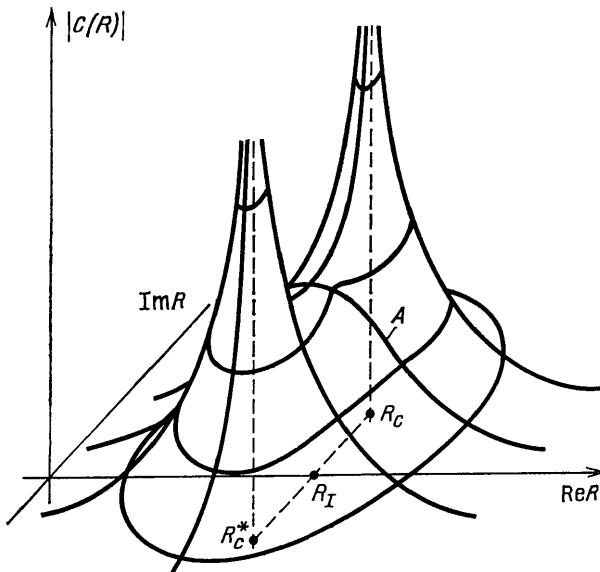


Рис. 2. Сингулярности нормировочного коэффициента $C(R)$ в комплексной плоскости R

неопределенность, которая раскрывается в условиях нормировки и ортогональности по-разному и так, что в (2.2) получается единица, а в (2.3) — нуль.

Сингулярность $C_p(R)$ в точках R_c и R_c^* порождает сингулярность во всех матричных элементах (кроме нормировочных) и это приводит к резкому их возрастанию при вещественных R в области квазипересечения (такое поведение качественно иллюстрирует кривая A на рис. 2). В частности, этим объясняется колоколообразный профиль матричного элемента неадиабатической связи (см., например ниже, рис. 6, в), который характеризует взаимодействие адиабатических состояний и может быть записан в двух эквивалентных формах⁶:

$$w_{pp'}(R) = \left\langle \Phi_p \left| \frac{d}{dR} \right| \Phi_{p'} \right\rangle = \frac{\langle \Phi_p | (dH/dR) | \Phi_{p'} \rangle}{E_{p'}(R) - E_p(R)}. \quad (2.7)$$

Таким образом, возникает логическая цепочка: общая для пары термов $E_1(R)$ и $E_2(R)$ точка ветвления $R_c \Rightarrow$ сингулярность нормировочных множителей $C_{1,2}(R)$ при $R = R_c \Rightarrow$ пик во взаимодействии $w_{12}(R)$ в области квазипересечения $R \approx \text{Re } R_c \Rightarrow$ интенсивные переходы между состояниями $\Phi_1(\mathbf{r}, R)$ и $\Phi_2(\mathbf{r}, R)$ в этой области, которая связывает точки ветвления термов с неадиабатическими переходами и делает более понятным тот факт, что вычисление вероятности перехода в асимптотической теории сводится к анализу термов в комплексной плоскости R — нахождению точки R_c и разности термов на линии, соединяющей R_c с вещественной осью R (см. (3.8)).

Рассмотренные выше свойства адиабатического базиса проиллюстрируем на примере модели Демкова — Ошерова¹⁶, которая является достаточно общей, так как содержит произвольное число состояний и нетривиальных свободных параметров. Гамильтониан модели Демкова — Ошерова^{16,26} представляет собой матрицу произвольного размера $N \times N$ и имеет вид

$$H(R) = \begin{pmatrix} \alpha R & h_1 & h_2 & h_3 & \dots \\ h_1 & \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ h_2 & 0 & \lambda_2 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

где α, h_i, λ_i — вещественные постоянные ($i = 1, 2, \dots, N - 1$). Термы в этой модели находятся из секулярного уравнения

$$\alpha R - E_p - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{h_i^2}{\lambda_i - E_p} = 0, \quad (2.8)$$

а соответствующие им собственные векторы Φ_p имеют компоненты (i — номер компоненты)

$$\Phi_p^{(0)} = C_p, \quad \Phi_p^{(i)} = C_p \frac{h_i}{E_p - \lambda_i} \quad (i \neq 0) \quad (2.9)$$

с нормировочным множителем

$$C_p = \left[1 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{h_i^2}{(E_p - \lambda_i)^2} \right]^{-1/2}. \quad (2.10)$$

Дифференцируя (2.8) по R и сравнивая результат с (2.10), можно записать в другой форме:

$$C_p = \left(\frac{1}{\alpha} \frac{dE_p(R)}{dR} \right)^{1/2}. \quad (2.11)$$

После подстановки (2.9) с нормировочным множителем (2.11) в (2.7) получается явное выражение матричного элемента неадиабатической связи через термы задачи:

$$w_{pp'}(R) = \frac{1}{E_{p'}(R) - E_p(R)} \left(\frac{dE_p(R)}{dR} \frac{dE_{p'}(R)}{dR} \right)^{1/2}. \quad (2.12)$$

Из этих простых и точных для данной модели выражений непосредственно вытекают все указанные выше общие аналитические свойства адиабатического базиса в области квазипересечения. Действительно, в точке ветвления R_c , общей для некоторой пары термов $E_1(R)$ и $E_2(R)$, компоненты (2.9) соответствующих адиабатических волновых функций Φ_1 и Φ_2 , очевидно, совпадают вследствие равенства $E_1(R_c) = E_2(R_c)$, т. е. имеет место свойство «вырождения» волновых функций (2.5). С учетом (2.1) из (2.11) и (2.12) сразу видно, что нормировочные коэффициенты $C_{1,2}$ обращаются в бесконечность в точке R_c , а матричный элемент неадиабатической связи данных состояний имеет в этой точке полюс первого порядка: $w_{12}(R) \approx (R - R_c)^{-1}$. В матричных элементах, содержащих только одно из этой пары состояний, также присутствует сингулярность при $R = R_c$, однако более слабая:

$$w_{pp'}(R) \approx (R - R_c)^{-1/4} \quad (p = 1, 2, p' \neq 1, 2).$$

2.2. Область выхода терма в сплошной спектр. Область вблизи границы сплошного спектра важна не только с точки зрения качественного исследования аналитических свойств термов, но и по практическим соображениям, так как именно здесь происходит ионизация квази-

молекулы в адиабатическом пределе $v \rightarrow 0$. Когда при изменении межъядерного расстояния терм выходит в сплошной спектр, связанное состояние превращается в квазистационарное либо виртуальное *) и возникает проблема классификации и расчета ширин уровней. Ниже мы рассмотрим эту задачу в рамках теории возмущений, в которой невозмущенный гамильтониан $H_0 = H(R_0)$ соответствует расстоянию R_0 , где интересующий нас терм пересекает границу сплошного спектра ($E_p(R_0) = 0$), а возмущением является разность

$$U = H(R) - H(R_0) \approx H'(R_0)(R - R_0), \quad H'(R_0) = \frac{dH(R)}{dR} \Big|_{R=R_0}.$$

На границе сплошного спектра стандартные варианты теории возмущений не годятся, так как здесь с самого начала необходимо учитывать бесконечное число состояний континуума. Другой специфической чертой этой задачи является то, что в ней возникают три качественно различные ситуации в зависимости от типа взаимодействия на больших расстояниях r (короткодействующее, кулоновское отталкивание, кулоновское притяжение).

Остановимся сначала на случае, когда кулоновское дальнодействие в $H(R)$ отсутствует. Как было показано в ²⁷, низкоэнергетическое рассеяние в этом случае сходно с рассеянием на сферическом центре, и состоянию на границе сплошного спектра всегда можно приписать орбитальное квантовое число l . Это позволяет применять в задачах с несферическим суммарным потенциалом результаты теории возмущений для сферически-симметричного случая, которая основывается на S-матричном формализме ²⁸. В этом формализме собственным значениям гамильтониана отвечают нули функции Йоста $f_l(k)$ в комплексной плоскости волнового числа $k = (2E)^{1/2}$. Функция Йоста зависит также от R как от параметра, и по условию задачи обращается в нуль при $R = R_0$ в точке $k = 0$. Модифицированная теория возмущений строится как приближенное решение трансцендентного уравнения

$$f_l(k, R) = 0 \quad (2.13)$$

при малых $\Delta R = R - R_0$ следующим образом. Разложим левую часть (2.13) в окрестности $R = R_0$ и $k = 0$ в двойной ряд Тейлора:

$$\sum_{s, t=0}^{\infty} \frac{1}{s! t!} f_l^{st} \Delta R^s k^t = 0, \quad f_l^{st} = \left. \frac{\partial^{s+t} f_l(k, R)}{\partial k^s \partial R^t} \right|_{k=0, R=R_0}. \quad (2.14)$$

Из известного представления функции Йоста ²⁹ $f_l(k) = A(k) + k^{2l+1} B(k)$, в котором $A(k)$ и $B(k)$ — четные функции k , следует, что $f_l^{st} = 0$ при s нечетных и $s < 2l$. В результате этого решение уравнения (2.14) в виде ряда по степеням ΔR приобретает зависящую от l структуру,

$$k(R) = \sum_{j=1}^l \alpha_j \Delta R^{j-(1/2)} + \sum_{j=2l}^{\infty} \beta_j \Delta R^{j/2}, \quad (2.15)$$

и содержит как целые, так и полуцелые степени ΔR . Коэффициенты разложения α_j и β_j выражаются после подстановки (2.15) в (2.14) через производные f_l^{st} , и задача сводится к получению явных выражений для f_l^{st} через волновую функцию невозмущенного состояния. Это делается с помощью интегральных представлений для функции Йоста ²⁸. В окончательном разложении для $E_p(R) = \frac{1}{2} k^2(R)$ коэффициенты разложения до l -го порядка

*) Далее используется следующая терминология. Все состояния, которым соответствуют полюса S-матрицы в нижней полуплоскости комплексного волнового числа $k = (2E)^{1/2}$, будут называться антисвязанными (так как их волновые функции экспоненциально растут при $r \rightarrow \infty$), и в зависимости от того, «выше» или «ниже» границы сплошного спектра находится данный уровень, они будут делиться на квазистационарные ($\text{Re } E_p(R) > 0$) и виртуальные ($\text{Re } E_p(R) < 0$).

совпадают с коэффициентами обычного ряда теории возмущений, но дальше следует слагаемое порядка $\Delta R^{l+(1/2)}$, которое при соответствующем знаке ΔR становится мнимым и дает ширину терма. При $l \neq 0$ главные члены разложения вещественной части энергии и ширины $\Gamma_p(R) = 2\text{Im } E_p(R)$ имеют вид²⁸

$$\begin{aligned} \text{Re } E_p(R) &= \lambda \Delta R, \\ \Gamma_p(R) &= a_l^2 (2\lambda \Delta R)^{l+(1/2)}; \end{aligned} \quad (2.16)$$

здесь и в формуле (2.18) $\lambda = \langle \varphi_p(R_0) | H' (R_0) | \varphi_p(R_0) \rangle$, a_l — коэффициент в асимптотике невозмущенной волновой функции ($r = r/r$):

$$\varphi_p(r, R_0) = (2l - 1)!! a_l r^{-l-1} Y_{lm}(\hat{r}) (1 + O(r^{-1})),$$

$(2l - 1)!! = 1$ при $l = 0$. (2.17)

Для s -состояний ($l = 0$) разложение $E_p(R)$ идет только по целым степеням ΔR и отличается от обычного уже в первом приближении²⁸:

$$E_p(R) = -2 \left(\frac{\lambda \Delta R}{a_0} \right)^2. \quad (2.18)$$

Как видно из (2.18), терм в этом случае не пересекает границы сплошного спектра, а лишь касается ее. Дальнейшая эволюция s -уровня в плоскости k происходит следующим образом³⁰. Миновав при $R = R_0$ точку $k = 0$, он движется вниз по мнимой оси k , соответствующей виртуальным состояниям. Как правило, навстречу ему поднимается другой виртуальный s -уровень, который сливаются с ним при некотором $R = R_m$, после чего оба уровня расходятся в противоположные стороны под прямым углом к мнимой оси k (см. ниже рис. 9, который хотя и относится к задаче с кулоновским дальнодействием, но чисто качественно правильно передает характер движения s -уровней в плоскости k для короткодействующих потенциалов). При последующем увеличении $|\Delta R|$ уровень пересекает биссектрису в нижнем квадранте плоскости k и выходит в область положительных энергий (т. е. превращается из виртуального в квазистационарный) сразу с конечной шириной (рис. 3, a).

Характер зависимости ширины (2.16) от l , $\Gamma_p(R) \sim \Delta R^{l+(1/2)}$, объясняется тем, что с ростом l растет центробежный барьер, препятствующий ионизации частицы, и, как следствие этого, уменьшается ширина. Именно центробежный барьер, проницаемость которого стремится к нулю при $E \rightarrow 0$,

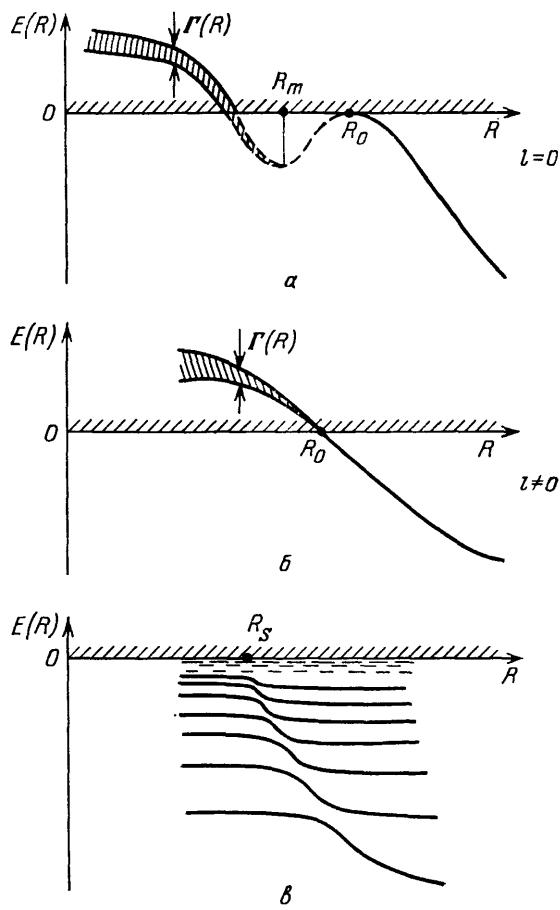


Рис. 3. Различные типы поведения термов в окрестности границы сплошного спектра

является причиной стабильности состояния и определяет величину ширины в момент выхода терма в сплошной спектр. Поэтому не имеющее центробежного барьера s -состояние не превращается в квазистационарное сразу после прохождения точки R_0 , а становится виртуальным. Различие в поведении термов в области выхода в сплошной спектр при $l=0$ и $l \neq 0$ иллюстрирует **рис. 3а, б.**

В задачах с кулоновским отталкиванием ситуация принципиально отличается от рассмотренной выше из-за того, что в области больших r , которая дает главный вклад в ширину при $0 < E \ll 1$, центробежным барьером можно пренебречь на фоне более медленно спадающего кулоновского взаимодействия, поэтому ширина здесь в первом приближении не зависит от l . Принимая во внимание степенную малость ширины (2.16) по ΔR , ясно, что ширина уровня при наличии кулоновского барьера стремится к нулю при $R \rightarrow R_0$ быстрее любой степени ΔR , т. е. экспоненциально. Количественную сторону рассмотрим, следуя работам^{31,32}, на примере гамильтониана достаточно общего вида

$$H(R) = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} + V(\mathbf{r}).$$

В окрестности границы сплошного спектра, где волновая функция сильно делокализована, короткодействующий потенциал $V(\mathbf{r})$ можно заменить потенциалом нулевого радиуса. При этом волновая функция $\varphi_p(\mathbf{r}, R)$ выражается через кулоновскую функцию Грина, а термы $E_p(R)$ находятся из трансцендентного уравнения²⁶

$$\alpha = 2\Gamma(v) \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{v^2}{2R} \right) M_{-v, 1/2} \left(\frac{2R}{v} \right) W_{-v, 1/2} \left(\frac{2R}{v} \right) - M'_{-v, 1/2} \left(\frac{2R}{v} \right) W'_{-v, 1/2} \left(\frac{2R}{v} \right) \right], \quad (2.19)$$

где $v = (-2E)^{-1/2}$, $\Gamma(v)$ — гамма-функция, $M_{-v, 1/2}(x)$ и $W_{-v, 1/2}(x)$ — функции Уиттекера, α — параметр, характеризующий потенциал $V(\mathbf{r})$ (величина $\varepsilon = -\alpha^2/2$ имеет смысл энергии связи в изолированном потенциале $V(\mathbf{r})$). В окрестности точки выхода терма в сплошной спектр R_0 решение уравнения (2.19) в первом приближении имеет вид³²

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} E_p(R) &= \lambda \Delta R, \\ \Gamma_p(R) &= \frac{\lambda \pi \sigma^2 (I_0^2(\sigma) - I_1^2(\sigma))}{4K_1(\sigma) I_1(\sigma)} \exp \left[-\pi \left(\frac{2}{\lambda \Delta R} \right)^{1/2} \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

где λ — то же, что и в (2.16), $I_i(x)$ и $K_i(x)$ — функции Бесселя мнимого аргумента, возникающие из асимптотического разложения функций Уиттекера при $v \rightarrow \infty$ ($E \rightarrow 0$), $\sigma = 2(2R_0)^{1/2}$. При больших значениях R_0 выражение (2.20) упрощается^{31,32}:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} E_p(R) &= -\frac{\Delta R}{R_0^2}, \\ \Gamma_p(R) &= 2^{-1/2} R_0^{-3/2} \exp \left[4(2R_0)^{1/2} - \pi R_0 \left(-\frac{2}{\Delta R} \right)^{1/2} \right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

В соответствии с приведенными вначале качественными соображениями ширина в (2.20), (2.21) экспоненциально мала при $\Delta R \rightarrow 0$. Фактически это означает, что распад состояния начинается не сразу после выхода терма в сплошной спектр. Приравнивая нулю показатель экспоненты в (2.21), оценим смещения $\Delta R_{\text{эфф}}$, при которых ширина становится заметной: $\Delta R_{\text{эфф}} \approx \approx R_0$. Эта оценка показывает, что даже в том случае, когда терм выходит в сплошной спектр при очень больших значениях R_0 (что обычно и бывает), распад состояния реально происходит лишь в области $R \approx R_0 - \Delta R_{\text{эфф}} \approx 1$, а сечение ионизации не превышает газокинетического.

В физике атомных столкновений рассмотренные варианты выхода терма в сплошной спектр реализуются при ионизации отрицательных ионов (процесс отрыва электрона): формулы (2.16), (2.18) описывают поведение термов в реакциях $A^- + B \rightarrow A + B + e$, а формулы (2.20), (2.21) — в реакциях $A^- + B^- \rightarrow A + B^- + e$. Очевидно, в первом случае вылетевший электрон находится в короткодействующем потенциале нейтральной квазимолекулы (AB), а во втором — в кулоновском поле отрицательно заряженной квазимолекулы (AB^-). Более важным с точки зрения приложений является процесс ионизации нейтрального атома: $A + B \rightarrow A^+ + B + e$. В этом случае, а также тогда, когда один или оба атома A и B заменены положительными ионами, гамильтониан электрона (e) содержит на больших расстояниях r кулоновское притяжение. Это приводит к тому, что наряду со сплошным спектром будет иметься еще бесконечное число связанных ридберговских состояний со сколь угодно малой энергией связи. Наличие ридберговской серии термов препятствует выходу начального терма в сплошной спектр. Это является следствием теоремы Неймана — Вигнера, которая запрещает точные пересечения термов. Однако здесь возможна ситуация, изображенная на рис. 3, в, когда исходный терм, резко выдигаясь в сторону сплошного спектра, порождает бесконечную цепочку квазипересечений, струящуюся к границе сплошного спектра. Последовательное прохождение через все эти квазипересечения будет приводить к ионизации. По-видимому, впервые такой механизм ионизации использовался в работе³³ для расчета в рамках модели Демкова — Ошерова энергетического спектра электронов. Вопрос о возможности существования бесконечных цепочек квазипересечений в реальных квазимолекулярных системах оставался открытым, пока они наконец не были обнаружены в задаче двух кулоновских центров³⁴. Это явление, получившее название «супервыдвижение», подробно будет рассмотрено в разделе 5.1.

3. Неадиабатические переходы между связанными состояниями. Неадиабатические переходы между термами описываются системой уравнений Борна — Фока, которая получается из нестационарного уравнения Шредингера (1.1) после разложения волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$ по адиабатическому базису (разложение (1.2)) и имеет вид

$$\frac{dg_p(\tau)}{d\tau} = \sum'_{p'} w_{pp'}(\tau) \exp\left(\frac{i}{v} \int_0^\tau \Delta E_{pp'}(\tau') d\tau'\right) g_{p'}(\tau), \quad (3.1)$$

где

$$\tau = vt, \Delta E_{pp'}(\tau) = E_p(\tau) - E_{p'}(\tau),$$

$$w_{pp'}(\tau) = \left\langle \Phi_p(\tau) \left| \frac{d}{d\tau} \right| \Phi_{p'}(\tau) \right\rangle$$

— матричный элемент неадиабатической связи. Переменная τ вводится здесь для того, чтобы явно выделить в динамических уравнениях (3.1) малый параметр v . Она имеет смысл межъядерной координаты и в дальнейшем будет использоваться вместо межъядерного расстояния, с которым связана взаимной функциональной зависимостью $R(\tau) \leftrightarrow \tau(R)$. Дифференцирование по τ в матричном элементе $w_{pp'}$ можно свести к дифференцированию по R и углу ϕ , задающему ориентацию межъядерной оси в плоскости столкновения:

$$w_{pp'}(\tau) = \frac{dR}{d\tau} \left\langle \Phi_p \left| \frac{d}{dR} \right| \Phi_{p'} \right\rangle + \frac{d\phi}{d\tau} \left\langle \Phi_p \left| \frac{d}{d\phi} \right| \Phi_{p'} \right\rangle. \quad (3.2)$$

Такое разбиение $w_{pp'}$ на радиальную и вращательную часть обычно используется в конкретных численных расчетах, но в асимптотическом подходе в нем нет необходимости, и в приведенных ниже результатах оба типа связи учитываются одновременно.

В адиабатическом пределе переходы между термами малы и локализованы, как уже отмечалось, в области их наибольшего сближения (квазипересечения). Техника асимптотического расчета вероятности перехода с терма $E_q(\tau)$ на другие термы $E_p(\tau)$, участвующие в данном квазипересечении, вкратце сводится к следующему¹. При $v \rightarrow 0$ решение системы уравнений (3.1) имеет в комплексной плоскости τ асимптотику (с точностью до предэкспоненты)

$$g_p^{(ac)}(\tau) \approx \exp\left(\frac{i}{v} \int_{-\infty}^{\tau} \Delta E_{pq}(\tau') d\tau'\right), \quad (3.3)$$

которая справедлива везде, за исключением малой области Ω вокруг комплексной точки ветвления $\tau_c = \tau(R_c)$. Внутри Ω необходимо выделить и точно решить упрощенную эталонную систему уравнений, правильно учитывющую характер особенности в точке τ_c . Амплитуда вероятности перехода получается в результате сшивания на границе области Ω решения эталонной системы с асимптотикой (3.3), удовлетворяющей начальным условиям (1.3). Эта процедура аналогична сшиванию квазиклассической волновой функции справа и слева от точки поворота через функцию Эйри³⁵.

3.1. Обобщенные ландау-зинеровские переходы. В литературе обычно подробно излагается теория двухуровневых ландау-зинеровских переходов, которые наиболее часто встречаются в приложениях. Однако существует ряд процессов, для которых эта теория неприменима. К ним относятся, например, переходы при малых межъядерных расстояниях между термами, вырожденными в пределе объединенного атома ($R = 0$). Одновременное пересечение более двух термов возникает в многоцентровых (многоатомных) системах при некоторых специальных конфигурациях центров. Общая задача, в которой нет ограничений ни на число состояний, ни на тип их взаимодействия в области квазипересечения, была решена в работе²¹.

Рассмотрим, следуя²¹, неадиабатические переходы при одновременном квазипересечении группы из N термов, которое связано с их точным пересечением в комплексной плоскости τ в точке τ_c . Прежде всего выделим эталонную систему уравнений в окрестности Ω особой точки τ_c . В точке τ_c собственные значения гамильтониана N -кратно вырождены, а сам гамильтониан ввиду его несамосопряженности ($\text{Im}\tau_c \neq 0$) приводится к жордановой форме размером $N \times N$:

$$H(\tau_c) = \begin{pmatrix} E_c & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & E_c & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & E_c & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Вблизи точки τ_c гамильтониан в первом приближении представим в виде

$$H(\tau) = H(\tau_c) + \Delta\tau^s U, \quad (3.4)$$

где $\Delta\tau = \tau - \tau_c$, $s > 0$, U — некоторая матрица $N \times N$ с постоянными матричными элементами U_{ij} . Далее считается, что $U_{N1} \neq 0$. Это условие отвечает случаю общего положения, поэтому оно не должно рассматриваться как ограничение²¹). Термы гамильтониана (3.4) в первом порядке теории возмущений по малому параметру $\Delta\tau$ равны

$$E_p(\tau) = E_c + (\Delta\tau^s U_{N1})^{1/N} e^{2i\pi p/N} \quad (p = 1, 2, \dots, N). \quad (3.5)$$

¹⁾ Под случаем общего положения в математике понимается ситуация, имеющая место всегда, за исключением множества меры нуль в пространстве параметров задачи. Примером утверждения, относящегося только к случаю общего положения, является теорема Неймана — Вигнера.

В этом же приближении матричный элемент неадиабатической связи приводится к виду

$$w_{pp'}(\tau) = \frac{i(-1)^{p-p'} s}{2N\Delta\tau \sin [(p-p')\pi/N]}.$$

После подстановки приближенных выражений $E_p(\tau)$ и $w_{pp'}(\tau)_B$ (3.1) получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \vartheta \frac{d}{d\vartheta} G &= \hat{M}G, \quad M_{pp} = 0, \\ M_{pp'} &= \frac{is \exp [\{\exp [2i\pi(p'-1)/N] - \exp [2i\pi(p-1)/N]\}\vartheta]}{2(N+s)\sin [(p-p')\pi/N]}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

которая является эталонной в окрестности Ω точки τ_c . В (3.6) вместо τ взята более удобная переменная

$$\vartheta = -\frac{i}{v} \left(1 + \frac{s}{N}\right) (U_{N1}\Delta\tau^{N+s})^{1/N} e^{2i\pi/N}$$

и вместо функций g_p введены функции

$$G_p = (-1)^p \exp \left(-\frac{i}{v} \int_{\text{Re } \tau_c}^{\tau_c} E_p(\tau') d\tau' \right) g_p. \quad (3.7)$$

Размер области Ω_B , которой эталонная система (3.6) мало отличается от системы уравнений Борна — Фока (3.1), определяется применимостью приближения (3.5) для термов и, очевидно, не зависит от v , поэтому на границе ϑ значения ϑ стремятся к бесконечности при $v \rightarrow 0$ и решение эталонной задачи достигает здесь своей асимптотики, имеющей функциональную форму (3.3). Это позволяет связать между собой значения $g_p^{(ac)}$ справа и слева от области квазипересечения и вычислить амплитуду вероятности перехода. В адиабатическом приближении амплитуда вероятности перехода разбивается на экспоненту, которая тривиальна и фактически уже выделена в (3.7), и предэкспоненциальный множитель, которым является постоянная Стокса эталонной задачи. Проблема вычисления постоянных Стокса не всегда разрешима даже для системы из двух уравнений, однако для системы (3.6) это удается сделать при любых N и любых значениях параметра s , характеризующего тип взаимодействия термов в области квазипересечения². Окончательное выражение для амплитуды вероятности перехода имеет вид

$$A_{pq} = \frac{\sin [\pi s/(N+s)]}{\sin [\pi/(N+s)]} e^{-\Delta_{pq}/v}, \quad (3.8)$$

где

$$\Delta_{pq} = \left| \text{Im} \int_{\text{Re } \tau_c}^{\tau_c} \Delta E_{pq}(\tau) d\tau \right|$$

— параметр Месси. Интересно отметить, что для наиболее естественных многоуровневых квазипересечений, когда возмущение в (3.4) линейно по $\Delta\tau$ ($s = 1$), предэкспонента в (3.8) не зависит от N и равна единице.

3.2. Вращательные переходы при тесных столкновениях. Неадиабатические переходы при тесных атомных столкновениях между квазимолекулярными состояниями, вырожденными в пределе объединенного атома ($R = 0$), представляют с точки зрения теории особый интерес, так как являются примером переходов не ландау-зинеровского типа. Рассмотрим эти переходы в задаче двух кулоновских центров Z_1eZ_2

с гамильтонианом (5.1). При малых $R = |\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|$ (\mathbf{R}_i — радиус-вектор i -го кулоновского центра) термы этой задачи в первом приближении равны³⁶

$$E_{nlm}(R) = -\frac{Z^2}{2n^2} + \gamma [3m^2 - l(l+1)] R^2, \quad (3.9)$$

где

$$\gamma = \frac{2Z_1 Z_2 Z^3}{n^3 l (l+1) (2l-1) (2l+1) (2l+3)},$$

$Z = Z_1 + Z_2$, (n, l, m) — сферические квантовые числа объединенного атома. В этом приближении адиабатические волновые функции выражаются через водородоподобные волновые функции объединенного атома

$$\Phi_{nlm}^{(\pm)}(\mathbf{r}, R) = \frac{1}{\sqrt{2}} F_{nl}(r) [Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{R}}) \pm (-1)^m Y_{l,-m}(\hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{R}})] \quad (3.10)$$

в системе координат с началом в центре зарядов

$$\mathbf{R}_{\text{ц.з}} = (Z_1 \mathbf{R}_1 + Z_2 \mathbf{R}_2) Z^{-1},$$

осью z , направленной вдоль межъядерной оси, и осью x , перпендикулярной: плоскости столкновения. Функции (3.10) имеют определенную четность (\pm) относительно изменения знака x (эта симметрия является точной) и зависят* от τ только через угол $\phi(\tau)$, задающий ориентацию межъядерной оси. В результате неадиабатическое взаимодействие (3.2) сводится к вращательному взаимодействию состояний с одинаковыми квантовыми числами n, l и четностью³⁷

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi_{nlm}^{\pm} \left| \frac{d}{d\tau} \right| \Phi_{nlm'}^{\pm} \right\rangle = & \frac{1}{2} \frac{d\phi}{d\tau} \{ [(l+m)(l-m+1)]^{1/2} \delta_{m',m-1} + \\ & + [(l-m)(l+m+1)]^{1/2} \delta_{m',m+1} \}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

а система уравнений Борна — Фока разбивается на независимые системы из $N = l$ уравнений для нечетных и $N = l + 1$ уравнений для четных состояний.

Для выделения явной зависимости от времени и выяснения аналитических свойств адиабатических волновых функций и гамильтониана введем неподвижную систему координат с осью x' , направленной навстречу потоку падающих частиц Z_2 , и осью z' , перпендикулярной плоскости столкновения. Адиабатические функции (3.10) выражаются через сферические функции в неподвижной системе координат с помощью d -функций Вигнера:

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm}^{\pm} = & \frac{1}{\sqrt{2}} F_{nl}(r) \sum_{m'=-l}^l \left[d_{mm'}^l \left(\frac{\pi}{2} \right) \pm (-1)^m d_{-mm'}^l \left(\frac{\pi}{2} \right) \right] \times \\ & \times Y_{lm'}(\vartheta', \phi') e^{im'\phi(\tau)}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Так как вращательные переходы происходят внутри подпространства состояний с фиксированными n и l , взамен точного гамильтониана (5.1) рассмотрим более простой «эквивалентный» оператор, имеющий в этом подпространстве собственные значения (3.9) и собственные функции (3.10):

$$H_{\text{экв}}(\tau) = hI + 3\gamma R^2 l_z^2 = hI + \frac{3}{4} \gamma R^2 (\tilde{l}_-^2 e^{2i\phi} + \tilde{l}_+^2 \tilde{l}_-^2 + \tilde{l}_-^2 \tilde{l}_+^2 + \tilde{l}_+^2 e^{-2i\phi}), \quad (3.13)$$

где $h = -Z^2/2n^2 - \gamma l(l+1)R^2$, I — единичный оператор, l_z — проекция углового момента на межъядерную ось, $\tilde{l}_{\pm} = l_{x'} \pm il_{y'}$ — операторы повышения и понижения азимутального квантового числа в неподвижной системе координат. В выражениях (3.12), (3.13) зависимость от времени явно выделена в виде степеней экспоненты $\exp(i\phi)$. Возьмем далее для определенности приближение прямолинейного пролета: $R^2 = \rho^2 + v^2 t^2$, $\operatorname{tg}\phi = \rho/vt$, где

ρ — прицельный параметр. Тогда

$$\Delta E_{nlm, nl'm'}(\tau) = 3\gamma(m^2 - m'^2)R^2 = 3\gamma(m^2 - m'^2)(\rho^2 + \tau^2), \quad (3.14)$$

$$\frac{d\phi}{d\tau} = \frac{\rho}{R^2} = \frac{\rho}{(\rho - i\tau)(\rho + i\tau)}, \quad (3.15)$$

$$e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi = \frac{vt \pm i\rho}{[(\rho - i\tau)(\rho + i\tau)]^{1/2}}. \quad (3.16)$$

Выражение (3.14) описывает квазипересечение группы параболических термов с минимальным расщеплением

$$\Delta E_{min} = 3\gamma(m^2 - m'^2)\rho^2$$

при $\tau = 0$. Точное пересечение термов происходит в комплексных точках $\tau_c = \pm ip$, где $R = 0$. Из (3.15) следует, что в соответствии с общей теорией в точке τ_c матричный элемент неадиабатической связи (3.11) имеет полюс первого порядка. Расходимость экспоненты (3.16) в точках τ_c порождает расходимость слагаемых в волновой функции (3.12); наиболее сингулярное из них — порядка R^{-N+1} и имеет одинаковую зависимость от электронных координат для всех взаимодействующих состояний. Гамильтониан (3.13) в точке τ_c равен

$$H_{\text{окв}}(\tau = \pm ip) = -\frac{Z^2}{2n^2} I - 3\gamma\rho^2 l_{\pm}^2$$

и, как нетрудно убедиться, приводится к жордановой форме в базисе сферических функций $Y_{em}(\theta', \phi')$. Таким образом, хотя термы задачи точно пересекаются при вещественном межядерном расстоянии $R = 0$ и квазипересечение возникает по кинематическим причинам при переходе от R к $\tau(R)$, тем не менее здесь реализуются все те свойства, которые были рассмотрены в первом пункте второго раздела.

Вращательные переходы между состояниями с $l = 1$ ($\sigma - \pi$ -переходы) рассматривались в адиабатическом приближении в работах^{19, 20}. В этом случае есть одно нечетное состояние, которое в переходах не участвует, и два четных, амплитуда вероятности перехода между которыми дается выражением (3.8) с $N = 2$ и $s = 2$. Значение $s = 2$ получается из сравнения (3.14) и (3.5) в окрестности точки τ_c . Для этих переходов предэкспоненциальный фактор в (3.8) равен $\sqrt{2}$, и сечение получается в два раза больше, чем дает формальное применение модели Ландау — Зинера с тем же параметром Месси.

При $l \geq 2$ для четных и $l \geq 3$ для нечетных состояний двухуровневое приближение становится неприменимым. С другой стороны, из-за специфической трехдиагональной структуры гамильтониана (3.13) в базисе $Y_{em}(\theta', \phi')$, матричный элемент U_{nl} в (3.4) оказывается равным нулю, поэтому, строго говоря, здесь нельзя использовать результат общей теории (3.8). Однако из большого набора эталонных систем вида (3.6) можно выбрать наиболее близкую данной задаче. Такой для N -уровневых вращательных переходов ($N = l + 1$ для четных и $N = l$ для нечетных состояний) является система с $s = N$. При этом обеспечивается правильное линейное по $\Delta\tau$ поведение расщепления термов в окрестности точки τ_c и оптимально аппроксимируются матричные элементы неадиабатической связи (3.11). Подставляя в (3.8) $s = N$, для амплитуды вероятности вращательных переходов получаем

$$A_{mm'} = \frac{1}{\sin(\pi/2N)} e^{-\Delta_{mm'}/v}. \quad (3.17)$$

Для трехуровневых $\sigma - \pi - \delta$ переходов этот результат получается строго²². При больших l предэкспоненциальный фактор приближенно равен $2N/\pi$ и сильно влияет на величину сечения. Так, при $l = 4$ он увеличивает сечение на порядок.

В качестве примера на рис. 4 приведены результаты расчета реакции перезарядки $C^{6+} + H(1s) \rightarrow C^{5+}(n') + H^+$. Эта реакция идет за счет ландау-зинеровского перехода между термами $5g\sigma$ и $4f\sigma$ при $R \approx 8$ а. е., а также за счет вращательных переходов на малых межъядерных расстояниях внутри мультиплетов ($n = 4, l = 3$) и ($n = 5, l = 4$). На рисунке представлены сечения перезарядки в состояния C^{5+} с главными квантовыми числами $n' = 4, 5$, вычисленные в адиабатическом приближении без учета вращательных переходов³⁸ и с учетом их по формуле (3.17)³⁹. Из рисунка видно,

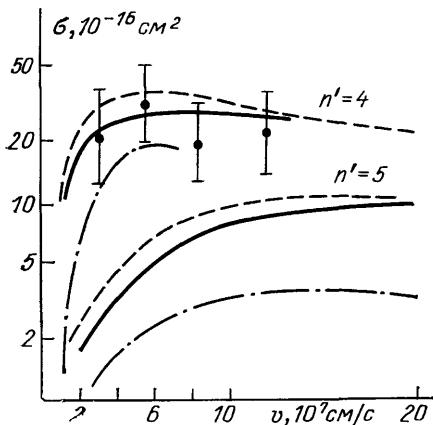


Рис. 4. Зависимость сечения перезарядки от скорости соударения для реакции $C^{6+} + H(1s) \rightarrow C^{5+}(n') + H^+$. Сплошные линии — адиабатическое приближение с учетом вращательных переходов³⁸, штрихпунктирные — адиабатическое приближение без учета вращательных переходов³⁸, штриховые — численный расчет методом сильной связи⁴¹, значки — эксперимент⁴⁰

что вращательные переходы дают значительный вклад в сечение перезарядки и учет этих переходов в рамках адиабатического приближения приводит к хорошему согласию как с экспериментальными данными⁴⁰, так и с наиболее точным в настоящее время численным расчетом методом сильной связи в базисе 33 состояний⁴¹.

В заключение этого раздела кратко остановимся еще на двух случаях, которые хотя и рассматривались подробно в литературе, но требуют некоторых пояснений в контексте обсуждавшейся общей теории.

3.3. Квазирезонансная перезарядка. Специфическую ситуацию представляет собой процесс квазирезонансной перезарядки $A + B^+ \rightarrow A^+ + B$, характеризующийся малым расщеплением уровней энергии начального и конечного атомных состояний. Для расчета перезарядки с малым дефектом резонанса применяется точно решаемая двухуровневая модель Розена — Зинера — Демкова^{11, 12}, в которой расщепление термов имеет вид

$$\Delta E(R) = (\delta^2 + u^2(R))^{1/2}, \quad (3.18)$$

где δ — расщепление термов при $R \rightarrow \infty$ (дефект резонанса), а функция $u(R) = \alpha \exp(-\beta R)$ моделирует обменное взаимодействие. Областью неадиабатических переходов здесь является область, где $\delta \approx |u(R)|$. В этой области расщепление термов (3.18) имеет бесконечную эквидистантную цепочку комплексных точек ветвления

$$R_j^\pm = R_p \pm i\pi \left(j - \frac{1}{2}\right) \beta^{-1} \quad (j = 1, 2, \dots)$$

с одинаковой для всех точек вещественной частью $R_p = \beta^{-1} \ln(\delta^{-1} \alpha)$. Вероятность перехода в модели Розена — Зинера — Демкова равна

$$P = \frac{\exp(-\Delta/v)}{2 \operatorname{ch}(\Delta/v)} = \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j e^{-j\Delta/v}, \quad (3.19)$$

где $\Delta = \pi\delta/2\beta$, причем произведение $(j \cdot \Delta)$ совпадает с параметром Месси точки ветвления R_j . Из представления вероятности (3.19) в форме ряда

видно, что с экспоненциальной по v^{-1} точностью она совпадает с вероятностью ландау-зинервского перехода за счет ближайшей к вещественной оси R точки ветвления R_i , а отличие от (3.8), очевидно, связано с присутствием в модели Розена—Зинера—Демкова далеких точек ветвления R_j , с $j \geq 2$. В связи с этим возникает вопрос: является ли бесконечная регулярная цепочка точек ветвления R_j специфической чертой точно решаемой модели или она действительно существует у реальных квазимолекулярных термов, рассматриваемых в квазирезонансной перезарядке? Такая проверка была проведена для термов задачи двух кулоновских центров с мало отличающимися зарядами³⁹. В результате были обнаружены регулярные цепочки точек ветвления указанного типа (см. ниже рис. 6, б), что подчеркивает физическую обоснованность применения модели Розена — Зинера — Демкова для расчета квазирезонансной перезарядки.

3.4. Переходы при пересечении термов. Точное пересечение термов при вещественных τ_c обычно имеет место для состояний разной симметрии. При вещественных τ_c гамильтониан $H(\tau_c)$ самосопряжен, поэтому он приводится не к жордановой форме, а к диагональному виду. При этом адиабатические волновые функции в точке τ_c линейно независимы и не имеют сингулярности так же, как и матричные элементы неадиабатической связи. Все это позволяет использовать для вычисления вероятности перехода адиабатическую теорию возмущений⁸. Адиабатическая теория возмущений основывается на представлении о малости изменения заселенности термов в ходе столкновения; в ней решения $g_p(\tau)$ в правой части системы уравнений Борна — Фока (3.1) заменяются их начальными значениями (1.3), после чего задача решается тривиально:

$$A_{pq} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} g_p(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} w_{pq}(\tau) \exp \left(\frac{i}{v} \int_{-\infty}^{\tau} \Delta E_{pq}(\tau') d\tau' \right)^{1/2} d\tau.$$

Вычисляя интеграл по τ при $v \rightarrow 0$ методом стационарной фазы, получим для вероятности перехода с исходного терма $E_q(\tau)$ на другие термы, участвующие в данном пересечении, следующее выражение *):

$$P_{pq} = 2\pi v |w_{pq}(\tau_c)|^2 \left(\frac{d\Delta E_{pq}}{d\tau} \Big|_{\tau=\tau_c} \right)^{-1},$$

при выводе которого не имеет значения, сколько термов пересекается в точке τ_c . Для квазипересечений адиабатическая теория возмущений неприменима из-за того, что в этом случае изменение решений $g_p(\tau)$ в окрестности комплексной точки стационарной фазы τ_c не мало и, более того, решения и матричные элементы неадиабатической связи имеют сингулярность в этой точке.

4. Неадиабатические переходы из связанныго состояния в сплошной спектр. При исследовании процесса ионизации целью теории является вычисление сечения ионизации и распределения по энергии вылетевших электронов. Достаточно просто в адиабатическом приближении объясняется процесс отрыва электрона, т. е. ионизация отрицательных ионов. Этот процесс связан с развитием квазимолекулы по терму, выходящему в сплошной спектр при некотором значении межъядерного расстояния R_0 (см. рис. 3а, б). После выхода терма в сплошной спектр состояние распадается практически полностью при малых v , т. е. вероятность ионизации равна единице, если в процессе столкновения достигается точка R_0 , и нулю — в противном случае. Очевидно, сечение ионизации, вычисленное в приближении прямолинейного пролета по формуле (1.4), не зависит в этом приближе-

* Экспонента здесь опущена, так как ее модуль равен единице.

нии от скорости v и равно $\sigma = \pi R_0^2$. Это выражение можно уточнять, в основном учитывая искривление траектории ядер⁴².

Ионизация нейтральных атомов и положительных ионов связана с более тонким эффектом супервыдвижения (см. рис. 3в), который обычно трудно выявить в общей картине реальных квазимолекулярных термов. Вероятность ионизации в этом случае равна произведению вероятностей ландау-зинеровских переходов через последовательность квазипересечений, сгущающихся к границе сплошного спектра:

$$P(\rho) = e^{-2\Delta(\rho)/v}, \quad (4.1)$$

где

$$\Delta(\rho) = \sum_{p=q}^{\infty} \Delta_{p,p+1}(\rho)$$

— суммарный параметр Месси перехода с терма $E_q(R)$ в сплошной спектр, $\Delta_{p,p+1}$ — параметр Месси отдельного квазипересечения. Из (4.1) следует, что сечение такого «подбарьерного» процесса ионизации экспоненциально стремится к нулю при $v \rightarrow 0$ (см. ниже рис. 11, а).

Более сложной является проблема вычисления распределения вылетевших электронов по энергии. Первоначально эта задача рассматривалась с помощью адиабатической теории возмущений для «подбарьерных» переходов в сплошной спектр⁴³ и в рамках точно решаемых моделей, среди которых наиболее общей является модель Демкова — Ошерова^{14–16}. Для расширения области применимости в дальнейшем был предложен ряд полуфеноменологических обобщений модельных результатов^{44, 45}. Последовательный асимптотический подход для расчета переходов в сплошной спектр, не связанный с ограничениями на вид гамильтонiana, был развит в работе²³.

4.1. Адиабатическое приближение для процесса ионизации. Включение в адиабатическое приближение переходов в сплошной спектр требует радикального пересмотра использованного ранее формализма. В этом случае становится нетривиальной уже задача выбора базиса для разложения нестационарной волновой функции $\psi(\mathbf{r}, t)$. В стандартном полном базисе адиабатических функций дискретного и сплошного спектра нестационарное уравнение Шредингера (1.1) сводится к интегро-дифференциальной системе уравнений Борна — Фока. Дефект этой системы уравнений заключается в том, что, когда один из термов выходит в сплошной спектр, из системы выпадает соответствующее ему уравнение и она теряет смысл. Этот недостаток можно было бы устранить, выбрав в качестве базиса набор волновых функций связанных, квазистационарных и виртуальных состояний мгновенного гамильтонiana. Такой базис является чисто дискретным и полным в смысле разложения Миттаг-Лёффлера⁴⁶. Однако здесь возникают принципиальные трудности из-за нарушения унитарности в динамической системе уравнений. Оба базиса неудовлетворительны и из физических соображений, так как в них не учитывается запаздывание нестационарной волновой функции по отношению к собственным состояниям мгновенного гамильтонiana. Такое запаздывание возникает от того, что уходящий на бесконечность при $t \rightarrow \infty$ волновой пакет вылетевших электронов причинно связан с видом гамильтонiana не в данный момент времени, а в тот момент, когда произошла ионизация. В задачах с переходами между связанными состояниями запаздывание не существенно из-за локализованности нестационарной волновой функции на ядрах. Приведенные соображения поясняют сделанный в²³ выбор разложения нестационарной волновой функции в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_p \int_L g_p(E) \varphi_p(\mathbf{r}, E) e^{-iEt} dE, \quad (4.2)$$

где в адиабатических функциях φ_p сделана замена переменной τ на E с помощью функций $\tau_p(E)$ обратных к $E_p(\tau)$; на контур интегрирования L пока накладывается лишь условие обращения в нуль подынтегральной функции на его концах. Интегрирование в (4.2) по энергии позволяет, как далее будет показано, естественным образом учесть запаздывание для волнового пакета электронов, образовавшихся при ионизации.

Нестационарное уравнение Шрёдингера (1.1) после подстановки в него разложения (4.2) принимает следующую форму ($\tau = vt$):

$$\sum_p \int_L [H(\tau) - H(\tau_p(E))] g_p(E) \varphi_p(r, E) e^{-iEt} dE = 0. \quad (4.3)$$

В это уравнение входит не весь гамильтониан, а только его нестационарная часть $V(r, \tau)$. Домножая (4.3) на $\exp(i\epsilon t)$ и интегрируя по времени, получим уравнение

$$\begin{aligned} \sum_p V(r, \tau_p(\epsilon)) g_p(\epsilon) \varphi_p(r, \epsilon) &= \\ &= \sum_p \int_L \mathcal{V}(r, v) g_p(\epsilon + vv) \varphi_p(r, \epsilon + vv) dv, \end{aligned} \quad (4.4)$$

которое служит для нахождения функций $g_p(E)$ и является аналогом системы уравнений Борна — Фока (здесь $v = (E - \epsilon)/v$, а $\mathcal{V}(r, v)$ — фурье-образ нестационарного взаимодействия $V(r, \tau)$). Асимптотика решений этого уравнения по v , соответствующая начальному условию (1.3), имеет вид *)

$$\begin{aligned} g_p(E) &= \exp\left(\frac{i}{v} \int_v^E \theta(\epsilon) d\epsilon\right), \quad p = q, \\ &= v \eta_p(E) \exp\left(\frac{i}{v} \int_v^E \theta(\epsilon) d\epsilon\right), \quad p \neq q, \end{aligned} \quad (4.5)$$

где $\theta(E)$ и $\eta_p(E)$ — конечные функции при $v \rightarrow 0$. Структура асимптотики (4.5) такова, что в первом и втором приближении состояния с $p \neq q$ не дают вклада в нестационарную волновую функцию, а решение $g_q(E)$ в этом приближении равно

$$g_q(E) = N \left(\frac{d\tau_q}{dE} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{i}{v} \int_{E_q^\infty}^E \tau_q(\epsilon) d\epsilon\right), \quad (4.6)$$

откуда для нестационарной волновой функции (4.2) с точностью до линейных по v поправок получается следующее выражение:

$$\psi(r, t) = N \int_L \left(\frac{d\tau_q}{dE} \right)^{1/2} \varphi_q(r, E) \exp\left(\frac{i}{v} \int_{E_q^\infty}^E \tau_q(\epsilon) d\epsilon - iEt\right) dE; \quad (4.7)$$

здесь N — нормировочный множитель, а $E_q^\infty = \lim_{\tau \rightarrow -\infty} E_q(\tau)$.

Функции $\tau_q(E)$ и $\varphi_q(r, E)$ в (4.7) представляют собой аналитическое продолжение во всю комплексную плоскость E и содержат информацию не только о состоянии Φ_q , но и о всех адиабатических состояниях, связанных с ним точками ветвления (2.1), т. е. о всех состояниях данной симметрии. Предельные значения термов E_p^∞ являются вещественными точками ветвления подынтегральной функции в (4.7). Задавая правило их обхода, мы тем самым задаем начальное состояние. Так, если контур интегрирования

*) Начальное условие связано также с выбором контура интегрирования L , и в окончательном виде решение этого вопроса будет приведено ниже.

$L(-\infty, +\infty)$ обходит все точки ветвления, кроме E_q^∞ , сверху, а саму эту точку — снизу (рис. 5), то при $t \rightarrow -\infty$ его можно сместить в верхнюю полуплоскость (контура L' на рис. 5) и вычислить интеграл методом перевала.

Точка перевала \tilde{E} определяется из условия

$$\tau_q(\tilde{E}) - vt = 0$$

и стремится к E_q^∞ при $t \rightarrow -\infty$. В результате начальное состояние для отобранных таким образом решения (4.7) есть

$$\psi(\mathbf{r}, t) \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} N(2\pi v)^{1/2} \varphi_q(\mathbf{r}, E_q^\infty) e^{-iE_q^\infty t},$$

откуда нормировочный множитель $N = (2\pi\nu)^{-1/2}$.

В нестационарной волновой функции (4.7) естественным образом возникает запаздывание в области больших r , где при $t \rightarrow +\infty$ находится волновой пакет вылетевших электронов. В этом случае большими параметрами

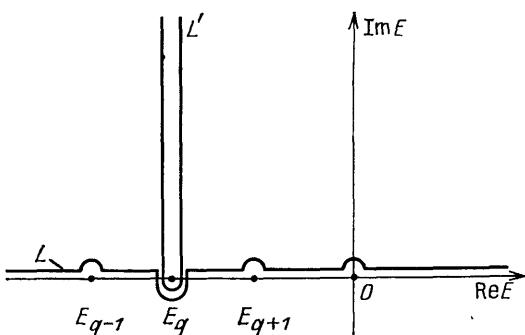


Рис. 5. Контуры интегрирования по E в нестационарной волновой функции (4.7)

в подынтегральной функции являются r , v^{-1} , t , и при вычислении интеграла по E методом перевала точка перевала \tilde{E} находится из уравнения

$$r(2\tilde{E})^{-1/2} + (\tau_g(\tilde{E}) - vt)v^{-1} = 0, \quad (4.8)$$

в котором первое слагаемое взялось из асимптотики адиабатической волновой функции: $\varphi_q \sim \exp[i(2E)^{1/2}r]$. Интерпретация соотношения (4.8) весьма наглядна. Оно показывает, что волновой пакет формируется из электронов, которые образовались в момент времени $\tilde{t} = \tau_q(\tilde{E})/v$ на конечном расстоянии $\tilde{r} \sim 1$, когда адиабатическое состояние $\varphi_q(\mathbf{r}, \tilde{E})$ характеризовалось импульсом $\tilde{k} = (2\tilde{E})^{1/2}$, и оказались в результате свободного распространения с этим импульсом на расстоянии $r = \tilde{k}(t - \tilde{t})$. Таким образом, волновой пакет в момент времени t зависит от адиабатического состояния и вида гамильтонiana в момент \tilde{t} отрыва электрона с импульсом \tilde{k} .

4.2. Энергетический спектр электронов. Распределение по энергии электронов, образующихся при ионизации, получается из (4.7) следующим образом. Разобьем интеграл по E в (4.7) на два: первый — по промежутку $-\infty < E < 0$ и второй — по промежутку $0 < E < \infty$. Первый интеграл соответствует той части нестационарной волновой функции, которая локализована вблизи ядер, что следует из экспоненциального убывания адиабатической волновой функции $\varphi_q(\mathbf{r}, E)$ при удалении от ядер в данном интервале энергий. В пределе $t \rightarrow \infty$ этот интеграл вычисляется точно методом перевала и равен сумме вкладов от точек перевала E_{pi}^{∞} , соответствующих заселенным атомным состояниям. Полученная таким способом вероятность переходов $q \rightarrow p$ совпадает с ландау-зинеровской и, таким образом,

зом, данный подход включает в себя, как частный случай, неадиабатические переходы между связанными состояниями. Второй интеграл

$$\Psi_{\text{в.п.}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\nu)^{1/2}} \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{d\tau_q}{dE} \right)^{1/2} \varphi_q(\mathbf{r}, E) \exp \left(\frac{i}{\nu} \int_{E_q^\infty}^E \tau_q(\varepsilon) d\varepsilon - iEt \right) \right] dE \quad (4.9)$$

при $t \rightarrow \infty$ представляет собой волновой пакет свободных электронов, образовавшихся при ионизации. Входящая в него адиабатическая волновая функция описывает частицу, уходящую на бесконечность с импульсом $k = (2E)^{1/2}$, и может быть записана в виде

$$\varphi_q(\mathbf{r}, E) = C_q(E) \chi_q(\mathbf{r}, E), \quad (4.10)$$

где $\chi_q(\mathbf{r}, E)$ — адиабатическая волновая функция, нормированная на δ -функцию по шкале энергий E (см. также (2.4)). Подставляя (4.10) в (4.9), получаем $\Psi_{\text{в.п.}}(\mathbf{r}, t)$ в форме разложения по нормированным функциям сплошного спектра $\chi_q(\mathbf{r}, E)$, откуда непосредственно вытекает следующее выражение для плотности вероятности распределения электронов по энергии:

$$P_q(E) = \frac{1}{2\pi\nu} \left| \frac{d\tau_q}{dE} C_q^2(E) \exp \left(-\frac{2}{\nu} \int_{E_q^\infty}^E \tau_q(\varepsilon) d\varepsilon \right) \right|. \quad (4.11)$$

Как видно из (4.11), для расчета энергетического спектра нужно знать обратную к $E_q(\tau)$ функцию $\tau_q(E)$ при $E > 0$. При обсуждении процесса ионизации более привычным является использование прямой функции, $E_q(\tau)$, которая задает положение и ширину квазистационарного состояния при выходе терма в сплошной спектр. В целом обе функции несут эквивалентную информацию о системе. Однако энергетический спектр определяется не значениями $E_q(\tau)$ при вещественных τ , а значениями $\tau_q(E)$ при вещественных $E > 0$ ^{*)}. Так как $\text{Im}\tau_q(E) \neq 0$ при $E > 0$, эти два функционально связанных набора $\{E, \tau\}$ отличаются друг от друга. Функции $\tau_q(E)$ являются более адекватными задаче, чем $E_q(\tau)$. Так, например, последние не содержат при вещественных τ информации о системе в сплошном спектре для виртуальных состояний, у которых энергия отрицательна. Кроме $\tau_q(E)$, в распределение (4.11) входит еще множитель $C_q^2(E)$, который имеет смысл плотности состояний. Это не является принципиальным усложнением, так как обе функции $\tau(E)$ и $C(E)$ находятся из одной и той же спектральной задачи. В случае короткодействующих потенциалов для функций $R(E)$ (через которую выражается $\tau(E)$ при заданной траектории ядер) и $C(E)$ имеются низкоэнергетические асимптотики^{23, 28}:

для $l=0$

$$R(E) = R_0 + iE^{1/2} (\sqrt{2}\lambda)^{-1}, \quad C^2(E) = 8\pi E,$$

для $l \neq 0$

$$R(E) = R_0 + \left[E + \frac{i}{2} a_l^2 (2E)^{l+(1/2)} \right] \lambda^{-1},$$

$$C^2(E) = 2\pi a_l^2 (2E)^{l+(1/2)},$$

где λ и a_l — постоянные, определенные в формулах (2.16), (2.17). Эти простые приближенные выражения весьма полезны для практических расчетов, так как именно в низкоэнергетической области сосредоточен спектр электронов при малых ν . Среди систем с кулоновским дальнодействием наиболее детально исследована задача двух кулоновских центров. Она подробно обсуждается в следующем разделе, где, в частности, приведены как приближенные выра-

^{*)} Это обстоятельство было замечено еще при анализе точно решаемых моделей⁴⁴.

жения для величин, определяющих спектр электронов (формулы (5.7), (5.8)), так и результаты их точного численного расчета (см. ниже, рис. 9, 10).

Как пример использования данной теории, ниже на рис. 11, б приведены взятые из работы⁴⁷ дифференциальные по энергии сечения ионизации $\sigma'(E)$ для реакции $\text{He} + \text{H}^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H}^+ + e^-$. Этот процесс идет сразу по трем каналам (механизм которых будет разъяснен в следующем разделе) и для каждого канала есть интервал энергий E , где он доминирует. Расчет сечения $\sigma'(E)$ проводился по формуле (1.4) с $P(E, \rho)$ (4.11) в приближении прямолинейного пролета. При этом $C(E)$ и $R(E)$ брались из задачи двух кулоновских центров с эффективными зарядами для соответствующих одноэлектронных молекулярных орбиталей. Как видно из рисунка, суммарное теоретическое сечение хорошо согласуется с экспериментальными данными (имеющиеся в эксперименте осцилляции в районе 40 эВ связаны с автоионизационными резонансами гелия).

Асимптотика (4.7) нарушается в окрестности точек экстремума E_0 терма $E_q(R)$, где $\tau_q(E) \approx \tau_0 + \text{const} \cdot (E - E_0)^{1/2}$ и предэкспонента в (4.7) обращается в бесконечность. В этой области нужно выделить и решить эталонное уравнение, которым в данном случае будет уравнение Эйри. В результате равномерная асимптотика $g_q(E)$, справедливая в окрестности E_0 , выражается через функцию Эйри $\text{Ai}(x)$ и имеет вид²³

$$g_q(E) = \left(\frac{2}{\pi v} \frac{d\tau_q}{dE} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{2} \mu(E) \right)^{1/6} \exp(-\mu(E_q^\infty)) \text{Ai}\left(\left(\frac{3}{2} \mu(E)\right)^{2/3}\right),$$

где

$$\mu(E) = \frac{i}{v} \int_{E_0}^E \tau_q(\varepsilon) d\varepsilon.$$

При удалении от точки E_0 функция Эйри переходит, вообще говоря, в суперпозицию двух экспоненциальных асимптотик типа (4.6). Это может приводить к появлению осцилляции в энергетическом спектре, отражающих интерференцию электронов, вылетающих при сближении и разлете ядер. Подобные осцилляции, впервые рассмотренные в модельном подходе⁴⁵, недавно были обнаружены экспериментально⁴⁸. Кроме точек экстремума E_0 асимптотика (4.7) нарушается в окрестности предельных точек E_q^∞ , где $\tau_q(E)$ обращается в бесконечность. В приложении к звездной априористичности ε точки E_q^∞ поведения нестационарной волновой функции —

$$\psi(\mathbf{r}, t) \approx \varphi_q(\mathbf{r}, E_q^\infty) \exp\left(-i \int_0^t E_q(vt') dt'\right)$$

с представлением (4.2). Однако в таком уточнении нет особой необходимости, так как при анализе нестационарной волновой функции после столкновения достаточно рассмотреть большие, но конечные межядерные расстояния, при которых, с одной стороны, переходы уже не идут, а с другой стороны, точки перевала, отвечающие заселенности терма $E_p(\tau)$, не попадают в область ε , размер которой стремится к нулю при $v \rightarrow 0$.

5. Термы задачи двух кулоновских центров. В рассмотренной выше асимптотической теории термы считаются заданными, и вопрос о причинах выхода термов в сплошной спектр и причинах возникновения квазипересечений не ставится. Здесь мы остановимся на этих вопросах на примере задачи двух кулоновских центров, которая играет в теории атомных столкновений такую же фундаментальную роль, что и задача об атоме водорода в теории атома. Обычно, обсуждая термы и матричные элементы неадиабатической связи, исследуют их поведение при вещественных R . Такая информация является достаточной при численном интегрировании динамических уравнений сильной связи в адиабатическом представлении. Однако в асимптотич-

ском подходе вероятности неупругих переходов выражаются через характеристики термов в комплексной плоскости R и, скорее, нужно говорить о положении точек ветвления, об общей аналитической структуре термов. Именно с этой точки зрения ниже рассматривается задача двух кулоновских центров $Z_1 e Z_2$. Исследование этой системы при вещественных R привело в свое время к обескураживающему выводу (см., например,³⁶), что в симметричном случае $Z_1 = Z_2$ вообще отсутствуют какие-либо квазипересечения, т. е. в таких квазимолекулах, как H_2^+ , неупругие переходы не могут быть описаны в рамках адиабатического приближения (если не считать рассмотренных в третьем разделе вращательных переходов при тесных столкновениях). Только в результате прямого численного расчета термов в комплексной плоскости R для симметричного случая были обнаружены серии точек ветвлений, которые позволяют говорить о новом типе квазипересечений—«скрытых» квазипересечениях^{34, 49}⁹. Эти квазипересечения объясняют не только переходы между связанными состояниями, но и процесс ионизации, для которого ранее не было обоснованного механизма в одноэлектронном приближении.

Стационарное уравнение Шредингера задачи двух кулоновских центров

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_1|} - \frac{Z_2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_2|} \right) \Phi_{\mathbf{Q}} = E_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}) \Phi_{\mathbf{Q}} \quad (5.1)$$

допускает, как известно, разделение переменных в вытянутых сфероидальных координатах ($r_i = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$):

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{x}{y},$$

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi.$$

Подстановка в (5.1) волновой функции в виде

$$\Phi_{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) = [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{-1/2} F(\xi) \Phi(\eta) e^{im\varphi}$$

приводит к следующим уравнениям для функций $F(\xi)$ и $\Phi(\eta)$ ³⁶:

$$\frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} + \left[-p^2 + \frac{a\xi - \lambda}{\xi^2 - 1} + \frac{1 - m^2}{(\xi^2 - 1)^2} \right] F(\xi) = 0, \quad (5.2)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\eta)}{d\eta^2} + \left[-p^2 + \frac{b\eta - \lambda}{1 - \eta^2} + \frac{1 - m^2}{(1 - \eta^2)^2} \right] \Phi(\eta) = 0, \quad (5.3)$$

где $p = (-2E)^{1/2} R/2$, $a = (Z_1 + Z_2) R$, $b = (Z_2 - Z_1) R$, λ — константа разделения. Для классификации состояний обычно используются сферические квантовые числа объединенного водородоподобного атома $Q = (n, l, m)$, в уровне энергии которого переходят термы задачи двух кулоновских центров при $R \rightarrow 0$. Они связаны с числом нuleй k , q , m волновой функции по переменным ξ , η , φ соотношениями³⁶: $n = k + q + m + 1$, $l = q + m$. Для l и m мы будем применять также спектроскопические обозначения: $l = s, p, d, \dots$ вместо $l = 0, 1, 2, \dots$ и $m = \sigma, \pi, \delta, \dots$ вместо $m = 0, 1, 2, \dots$

В задаче двух центров есть два нетривиальных параметра — межъядерное расстояние $R = |\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|$ и отношение зарядов ядер Z_1/Z_2 . Остановимся сначала на симметричной задаче $Z_1 = Z_2$. В этом случае состояния имеют определенную четность относительно инверсии в системе координат с началом посередине межъядерной оси и делятся на четные (g-состояния) и нечетные (u-состояния). Очевидно, что термы с разными значениями m или разной четностью не имеют общих точек ветвления, так как точная симметрия состояния не может измениться в результате непрерывного изменения R . На рис. 6, a приведены точки ветвлений термов $1s\sigma_g$ ($n = 1, l = 0, m = 0$) и $2p\sigma_u$ ($n = 2, l = 1, m = 0$) молекулярного иона H_2^+ , полученные в результате прямого численного расчета^{34, 49}⁹. Все точки ветвлений, как видно из рисунка, объединяются в два типа серий: S-серии и T-серии.

5.1. S-серии скрытых квазипересечений. Явление супервыдвижения диабатического терма. Серии S_{lm} состоят из бесконечного набора точек ветвления R_n , связывающих попарно термы $E_{nlm}(R)$ и $E_{n+1,lm}(R)$ последовательно для всех $n \geq l + 1$.

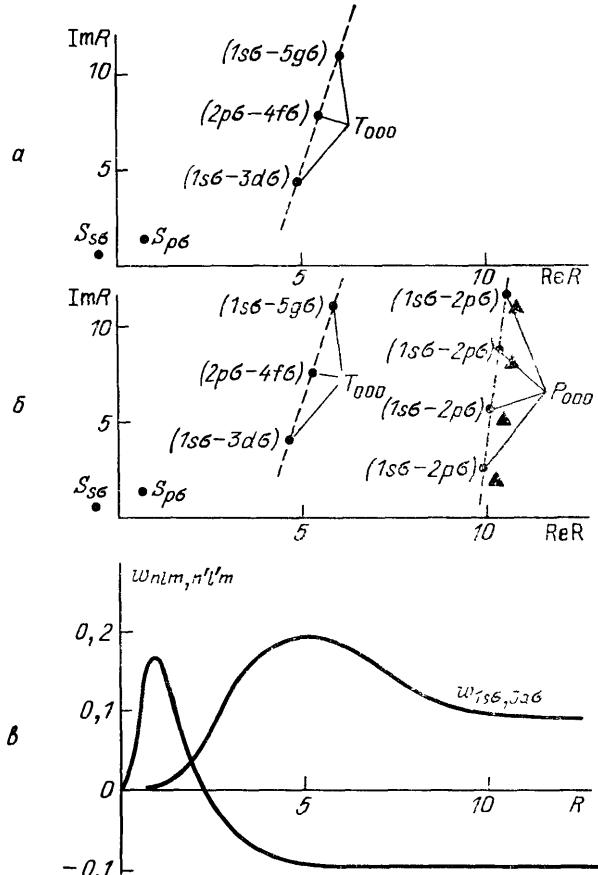


Рис. 6. Точки ветвления термов $1s\sigma$, $2p\sigma$ для $Z_1 = Z_2 = 1$ (а), $Z_1 = 1$, $Z_2 = 1,001$ (б) и матричные элементы неадиабатической связи для молекулярного иона H_2^+ (в). На рис. а, б в круглых скобках указаны квантовые числа термов, связанных данной точкой ветвления; треугольниками на рис. б отмечены приближенные положения точек ветвления Р-серии, вычисленные в модели Розена — Зинера — Демкова

Точки данной серии локализованы в малой области Ω плоскости R (в масштабе рис. 6 они сливаются) и имеют предельную точку

$$R_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} R_n.$$

В окрестности области Ω (но не внутри нее) энергетическая поверхность имеет вид штопора с уменьшающимся как n^{-3} шагом, часть которого изображена на рис. 7, а для серии $S_{p\sigma}$. Сопоставляя в данной S-серии каждой точке ветвления квазипересечение и заменяя эти квазипересечения точными пересечениями, мы получим систему так называемых диабатических термов, которые качественно иллюстрируют возможные направления неадиабатических переходов (рис. 7, б). Как видно из рис. 7, б, все диабатические термы, кроме одного (W_{lm}), монотонно растут. Диабатический терм W_{lm} совпадает при больших R с нижним адабатическим термом в данной серии, а затем при уменьшении R круто выгибается вверх и выходит в сплошной спектр при $R_s = \text{Re } R_\infty$. Такое поведение получило название «супервыдвижения» (см. также рис. 3, в). Именно возможность развития системы по диабатическому терму W_{lm} и объясняет процесс ионизации в адабатическом приближении^{33, 34}.

Возникновение серий скрытых квазипересечений S_{lm} связано с перестройкой в окрестности точки R_s волновой функции электрона от одноцентровой геометрии объединенного атома к двухцентровой геометрии квази-

молекулы (рис. 8, *a*, *b*). Основанный на таком представлении приближенный анализ задачи двух центров позволяет получить простое и достаточно точное аналитическое выражение для предельной точки, задающей положение S-серии⁵⁰:

$$R_{\infty} = Z^{-1} \left\{ \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2}(m+1)^2 \pm \right. \\ \left. \pm i(m+1) \left[2 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4}(m+1)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (5.4)$$

Комплексная величина R_{∞} имеет важное прикладное значение. Ее вещественная часть определяет область прицельных параметров, при которых идут неадиабатические переходы через скрытые квазипересечения S_m , а мнимая

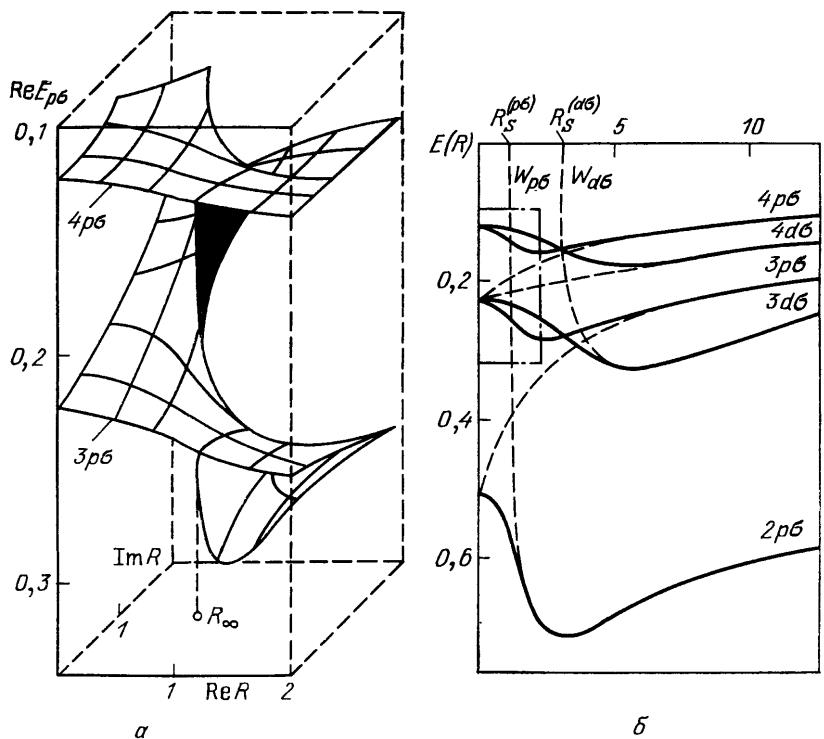


Рис. 7. Поверхность $\text{Re } E(R)$ (*a*) и система адиабатических (сплошные линии) и диабатических (штриховые линии) термов (*b*) в области S-серий для молекулярного иона H_2^+ . На рис. *б* штрихпунктиром выделен участок, соответствующий переднему срезу энергетической поверхности на рис. *а*

часть — параметр Месси для этих переходов. Так как от вещественной оси R до особой точки R_{∞} термы идут почти параллельно³⁴, входящий в (4.1) параметр Месси с хорошей точностью аппроксимируется выражением

$$\Delta_{p,p+1} = \delta E_{p,p+1} \text{Im } R_{\infty},$$

где $\delta E_{p,p+1}$ — расщепление соответствующей пары термов на вещественной оси при $R = R_s = \text{Re } R_{\infty}$.

Наличие серии S_m проясняет также вопрос о границах применимости приближения объединенного атома (3.9). Это разложение широко используется в приложениях, но ранее было непонятно, почему в одних случаях оно хорошо описывает реальное поведение термов на довольно значительных расстояниях, а в других — область его применимости оказывается исключительно малой. Область применимости определяется, как известно, расстоянием до ближайшей особой точки. Такими особыми точками в приближении

объединенного атома как раз и являются S-серии, расстояние до которых $|R_\infty|$, согласно (5.4), сильно зависит от l и, например, в случае молекулярного иона H_2^+ оно равно 17 а.е. для h-состояния ($l=5$) и всего лишь 0,5 а.е. для s-состояния. Другим проявлением S-серий является наличие минимума у термов с $l > \sqrt{3}m$, когда эти серии находятся достаточно близко к вещественной оси R . Рис. 7,а иллюстрирует формирование минимума у термов.

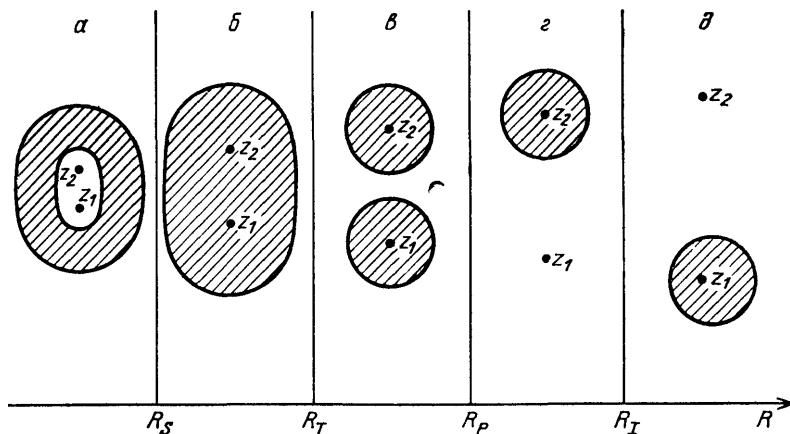


Рис. 8. Качественная картина областей классически разрешенного движения электрона (заштриховано) в интервалах межядерного расстояния $0 < R < R_S$ (α), $R_S < R < R_T$ (β), $R_T < R < R_P$ (γ), $R_P < R < R_I$ (δ) и $R_I < R < \infty$ (ε)

3σ и $4p\sigma$ под влиянием такой серии, которая придает энергетической поверхности винтовой характер и затягивает термы вниз на интервале $0 < R < 2R_s$.

5.2. Т-серии скрытых квазипресечений. Граница квазимолекулярной области. На рис. 6,а наряду с S-сериями имеется серия точек ветвления в области $ReR \approx 5$ а.е. Объединение точек ветвления термов $1s\sigma_g$ и $2p\sigma_u$ в одну серию связано с экспоненциальным вырождением этих термов при $R \rightarrow \infty$. В симметричном случае ($Z_1 = Z_2$) все термы разбиваются на такие (g, u)-пары, в которых при $R \rightarrow \infty$ g-состояние переходит в сумму, а u-состояние — в разность водородоподобных состояний изолированных атомов (Z_1e) и (Z_2e), имеющих одинаковый набор парabolических квантовых чисел $[n_1 n_2 m]$. Введенные выше квантовые числа объединенного атома связаны с ними соотношениями³⁶

$$q = 2n_2 - \frac{1}{2}[(-1)^m - 1], \quad n = q + n_1 + m + 1 \quad (\text{g-состояния}),$$

$$q = 2n_2 + \frac{1}{2}[(-1)^m + 1], \quad n = q + n_1 + m + 1 \quad (\text{u-состояния}).$$

Как показывает расчет⁴⁹, у каждой пары есть общая серия точек ветвления $T_{n_1 n_2 m}$ с вышележащими термами. В этих сериях имеются следующие приближенные закономерности, которые иллюстрирует рис. 6, а. Все точки данной серии расположены на прямой, почти перпендикулярной вещественной оси R , с шагом $\Delta R \approx 2\pi n_\infty / Z$ ($n_\infty = n_1 + n_2 + m + 1$ — главное квантовое число изолированного атома Z_ie). Точки ветвления на g- и u-термах чередуются и связывают состояния одной четности с одинаковыми значениями m и квазирадиального квантового числа k .

Возникновение серии $T_{n_1 n_2 m}$ связано с выходом пары (g, u) термов на вершину барьера в эффективном потенциале квазиуглового уравнения (5.3). Значение межядерного расстояния R_T , при котором уровень энергии каса-

ется вершины барьера, задает положение Т-серии на вещественной оси R , и для него можно использовать в качестве оценки выражение

$$R_T = 8n_\infty Z^{-1} (2n_2 + m + 1), \quad (5.5)$$

получающееся в приближении больших R . Наличие Т-серии отражает, как и в случае S-серий, качественную перестройку адиабатических состояний: **при $R < R_T$** электрон движется в общей потенциальной яме двух центров, и его волновая функция является существенно квазимолекулярной (рис. 8, б). **При $R > R_T$** области классически разрешенного движения электрона вблизи каждого ядра отделены друг от друга барьером и здесь волновую функцию-приближенно можно представить в виде суперпозиции (симметричной или антисимметричной) волновых функций двух изолированных атомов $Z_1 e^-$ и $Z_2 e^-$ (рис. 8, в). Таким образом, R_T является границей существенно квазимолекулярной области со стороны больших R . В то же время R_T является границей применимости асимптотических разложений термов по обратным степеням R .

5.3. Р-серии скрытых квазипресечений. Взаимодействие Розена — Зинера — Демкова. При $Z_1 \neq Z_2$ пропадает точная (g, u)-симметрия и появляются дополнительные серии точек ветвления. На рис. 6, б изображены точки ветвления термов $1s\sigma$ и $2p\sigma$ для $Z_1 = 1$ и $Z_2 = 1,001$. Кроме серий $S_{s\sigma}$, $S_{p\sigma}$ и $T_{o\sigma\sigma}$, здесь появляется новая серия точек ветвления — $P_{o\sigma\sigma}$ — в области $\text{Re } R \approx 10$ а.е. Она связана с взаимодействием Розена — Зинера — Демкова и качественно уже рассматривалась в третьем разделе при обсуждении квазирезонансной перезарядки. Такие серии сшивают пары термов, указанные в предыдущем пункте при разборе Т-серий. Однако теперь эти пары не вырождены в пределе $R \rightarrow \infty$, а имеют дефект резонанса

$$\delta = (Z_2^2 - Z_1^2) (2n_\infty^2)^{-1}$$

и соответствуют в этом пределе параболическим водородоподобным состояниям, локализованным на разных ядрах. Точки ветвления серии $P_{n_1 n_2 m}$ приближенно могут быть найдены из условия равенства нулю подкоренного выражения в (3.18), если там для обменного взаимодействия $w(R)$ взять его асимптотическое выражение при $R \rightarrow \infty$ в задаче двух центров с одинаковыми единичными зарядами ядер⁵¹:

$$w(R) = \frac{2(2R/n_\infty)^{n_\infty - n_1 + n_2} \exp[-n_\infty - (R/n_\infty)]}{n_\infty^3 n_2! (n_2 + m)!}.$$

Результаты такого расчета отмечены на рис. 6, б треугольниками и, как видно из рисунка, хорошо согласуются с точными значениями.

Серии Р связаны с разрушением приближенной (g, u)-симметрии. Слева от такой серии ($R < R_p$) можно пренебречь дефектом резонанса по сравнению с обменным взаимодействием, поэтому ситуация здесь близка к симметричному случаю $Z_1 = Z_2$, т. е. адиабатические волновые функции обладают приближенной (g, u)-симметрией (см. рис. 8, в). Справа от серии ($R > R_p$) определяющим является дефект резонанса, приближенная симметрия пропадает, а состояние локализовано на одном из ядер (рис. 8, г). При $Z_2 \rightarrow Z_1$ серии Р уходят вдоль вещественной полуоси R на бесконечность и (g, u)-симметрия становится точной.

При увеличении разности зарядов серии S и T сначала практически остаются на месте, а серия Р движется как целое влево и затем при некотором значении $\Delta Z = Z_2 - Z_1$ сливается с серией Т. При этом исчезает характерная для модели Розена — Зинера — Демкова серия точек ветвления и эта модель становится неприменимой. Например⁴⁹, для пары термов $1s\sigma$ и $2p\sigma$ это происходит при $Z_1 = 1$, $Z_2 = 1,07$. Обращает на себя внимание

то обстоятельство, что связь Розена — Зинера — Демкова пропадает здесь при совсем незначительной величине дефекта резонанса δ , составляющей всего $1/7$ от расстояния до соседнего мультиплета.

5.4. Изолированные квазипересечения Ландау — Зинера. Кроме рассмотренных выше серий точек ветвления в задаче двух центров имеются при $Z_2 \neq Z_1$ и $R > R_P$ (либо $R > R_T$, когда серии Т и Р сливаются) изолированные пары сопряженных точек ветвления R_c , R_c^* , связанные с квазипересечениями обычного типа между адиабатическими состояниями, локализованными на разных ядрах, и характеризующиеся параболическими квантовыми числами: n_1, n_2, m на ядре Z_1 и n'_1, n'_2, m' на ядре Z_2 , причем $n_1 = n'_1, n_2 \neq n'_2, m = m'$. Эти квазипересечения давно известны и широко используются при расчете конкретных процессов³⁶. Минимальное расстояние между термами ΔE_{\min} определяется в этом случае подбарьерным обменным взаимодействием, поэтому квазипересечения получаются узкими, четко выраженным (см. рис. 1), и для расчета параметра Месси применима аппроксимация Ландау — Зинера³⁵:

$$\Delta = \pi \Delta E_{\min}^2 (4\Delta F)^{-1}, \quad (5.6)$$

где $\Delta F = |F_2 - F_1|$ — разность наклонов соответствующих диабатических термов в точке $R_I = \text{Re } R_c$. В формуле (5.6) для ΔE_{\min} и ΔF можно использовать их асимптотические значения при больших R . Асимптотические выражения для ΔE_{\min} получены в квазиклассическом^{52, 53} и квантовом^{54, 55} подходах. Все они дают примерно одинаковую точность порядка 10 %. Наиболее компактное выражение имеет вид⁵³

$$\Delta E_{\min} = \frac{4E_I (4p_I)^{n_2+n'_2+m+1} \exp(-2p_I)}{[n_\infty n'_\infty n_2! n'_2! (n_2+m)! (n'_2+m)!]^{1/2}},$$

где

$$p_I = \frac{1}{2} (-2E_I)^{1/2} R_I, \quad n'_\infty = n'_1 + n'_2 + m' + 1.$$

Значения E_I , R_I и ΔF обычно извлекаются из разложения термов по обратным степеням R ^{52–55}:

$$E_I = -\frac{(Z_2 - Z_1)^2}{2(n_2 - n'_2)^2}, \quad R_I = \frac{2(Z_2 - Z_1)}{(Z_2/n'_\infty)^2 - (Z_1/n_\infty)^2}, \quad \Delta F = \frac{Z_2 - Z_1}{R_I^2}.$$

Прохождение изолированного квазипересечения также сопровождается качественной перестройкой адиабатических состояний. Так, если при $R < R_I$ состояние было локализовано на ядре Z_2 (см. рис. 8, *г*), то при $R > R_I$ это же адиабатическое состояние будет локализовано на ядре Z_1 (рис. 8, *д*), и наоборот.

Таким образом, неадиабатические переходы возникают всегда там, где при изменении межядерного расстояния происходит качественная перестройка адиабатического состояния, т. е. меняется топология области классически разрешенного движения электрона. Может создаться впечатление, что серии точек ветвления S, T и P не играют роли в теории неадиабатических переходов, так как они не проявляются заметным образом в поведении термов при вещественных R . Однако это не так. Согласно общей асимптотической теории с любой точкой ветвления связана вероятность перехода (3.8), которая, конечно, тем меньше, чем дальше от вещественной оси R расположена точка ветвления. Область сильного взаимодействия адиабатических состояний может и не проявляться на картине термов при вещественных R (примером тому могут служить термы модели Розена — Зинера — Демкова). Более показательным объектом являются матричные элементы неадиабатической связи $w_{QQ'}(R)$. На рис. 6, *в* были приведены взятые из работы⁵⁶ матричные элементы $w_{QQ'}(R)$ для молекулярногоиона H_2^+ . Из рисунка видно, что они имеют четко выраженные максимумы

там, где находятся серии S и T (ср. рис. 6, a), хотя на самих термах эти области ничем особенно не выделены (см. рис. 7, б).

Скрытые квазипересечения являются широкими, характеризуются довольно большими значениями параметра Месси Δ и переходы за счет этих квазипересечений становятся заметными при достаточно большой скорости столкновения v . В связи с этим актуален вопрос о границах применимости адиабатического приближения. Строгого количественного критерия здесь нет, однако опыт использования адиабатического приближения позволяет надеяться, что оно оправдано до максимума сечения данного конкретного перехода, т. е. $v < \Delta$.

**5.5. К в а з и с т а ц и о н а р н ы е и в и р т у а л ь н ы е с о с т о я -
н и я.** Антисвязанные (квазистационарные и виртуальные) состояния в задаче двух кулоновских центров до недавнего времени не были исследованы. В первую очередь это объясняется отсутствием в квазирадиальном уравнении (5.2) очевидного эффективного барьера, с наличием которого обычно ассоциируется квазистационарное состояние. Однако при расчете процесса ионизации в адиабатическом приближении вопрос о существовании таких состояний неизбежно возникает, так как именно с ними связана функция $R(E)$ при $E > 0$, к которой сводится вычисление функции $\tau(E)$, определяющей энергетический спектр электронов (4.11). Результаты такого исследования представляют также общетеоретический интерес, так как из-за кулоновского дальнодействия здесь неприменимы существующие в теории S-матрицы общие представления и ситуация не ясна даже качественно.

Антисвязанные термы в задаче двух центров были обнаружены и изучены в работе⁵⁷. При этом использовался следующий способ их численного расчета. Вначале на дискретном терме $E_{nlm}(R)$ отыскивалась точка ветвления R_c , общая с пока еще не известным антисвязанным термом $E_{\text{ант}}(R)$. Затем, путем обхода этой точки ветвления, осуществлялся переход на лист, соответствующий антисвязанному терму (см. обсуждение формулы (2.1)), и при возвращении на вещественную ось R вычислялся антисвязанный терм $E_{\text{ант}}(R)$ при вещественных R . Классификация антисвязанных термов и определяется этим способом их нахождения — им приписываются сферические квантовые числа дискретного терма, с которым они имеют общую точку ветвления R_c , с добавлением сверху черты $(\overline{n}l\overline{m})$.

С точки зрения исследования процесса ионизации интерес представляют те антисвязанные термы, которые примыкают к серии S_{lm} , вызванной супервыдвижением диабатического терма W_{lm} в сплошной спектр. На рис. 9 приведены результаты численного расчета таких антисвязанных термов для молекулярного иона H_2^+ в виде стандартной картины полюсов S-матрицы в комплексной плоскости волнового числа $k = (2E)^{1/2}$. Они имеют общую точку ветвления R_c с нижним в данной S_{lm} -серии дискретным термом $E_{n_0 lm}(R)$ ($n_0 = l + 1$). Кроме того, у них есть вторая точка ветвления, которая совпадает с предельной точкой S-серии R_∞ (5.4). Положение полюсов зависит от межъядерного расстояния, и при изменении R они движутся по траектории, близкой по форме к гиперболе с вершиной на минимуме оси k в точке

$$k_0 \approx iZ \left(l + \frac{1}{2} \right)^{-1}.$$

Качественной особенностью здесь является то, что симметричные полюса сливаются при $k_0 \neq 0$. В случае короткодействующего потенциала такая ситуация возможна только для s-состояний, тогда как при $l \neq 0$ полюса всегда сливаются в точке $k = 0$ ³⁰. Такое отличие от известного поведения объясняется присутствием у S-матрицы существенно особой точки при $k = 0$ (связанной с ридберговским сгущением уровней), от которой не может отщепиться изолированный полюс при изменении параметров гамильтонiana.

При $R \rightarrow 0$ полюса уходят на бесконечность и в пределе нижняя полуплоскость k полностью очищается от них, как и должно быть для одноцентрового кулоновского потенциала³⁵.

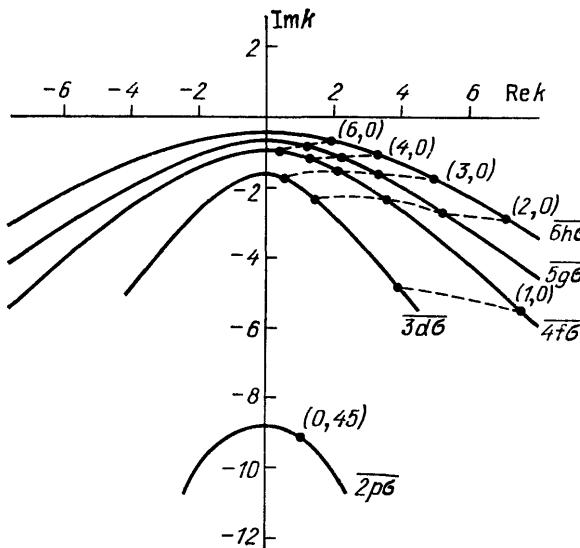


Рис. 9. Траектории полюсов S-матрицы в комплексной плоскости волнового числа k для анти связанных состояний $\overline{2p\sigma}, \overline{3d\sigma}, \overline{4f\sigma}, \overline{5g\sigma}$ молекулярного иона H_2^+ . В скобках указаны значения межъядерного расстояния

Как уже отмечалось в четвертом разделе, для расчета энергетического спектра электронов нужны не сами анти связанные термы $E_{nlm}^{-1}(R)$, а обратные к ним функции $R_{nlm}^{-1}(E)$ при $E > 0$. На рис. 10 приведены в качестве

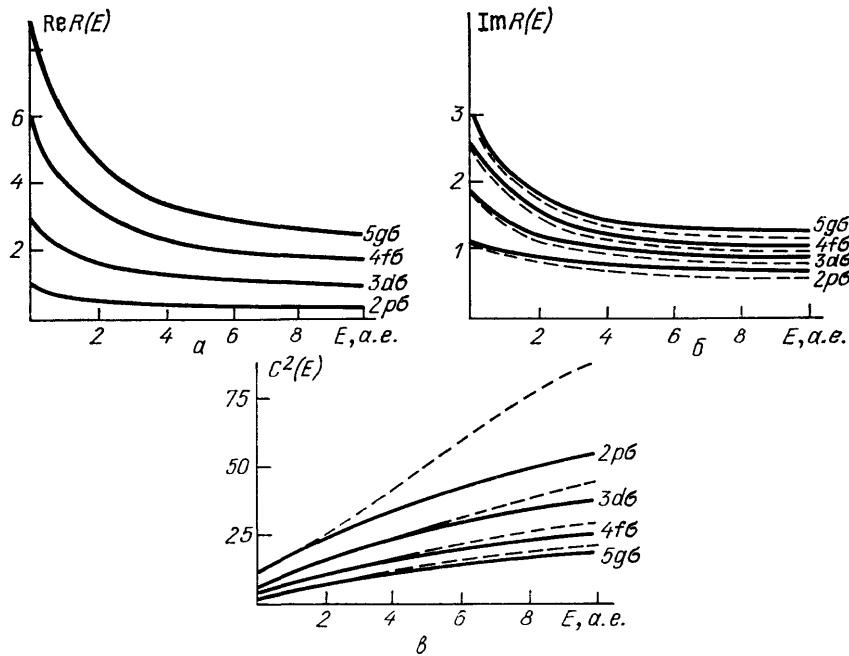


Рис. 10. Вещественная (а), мнимая (б) части $R(E)$ и плотность состояний (в) для нескольких анти связанных состояний молекулярного иона H_2^+ . Штриховые линии — приближенные значения $R(E)$, вычисленные по обращенной формуле (5.7), и $C(E)$, вычисленные по формуле (5.8). Для $Re R(E)$ при всех l приближенные и точные значения сливаются в масштабе рисунка

примера результаты точного расчета вещественной и мнимой части $R(E)$, а также плотности состояний $C^2(E)$ для нескольких каналов ионизации W_m молекулярного иона H^+ . В квазиклассическом приближении для этих

величин получаются явные аналитические выражения^{58 *)}:

$$E_{n_0lm}(R) = \frac{4}{R^2} \left\{ \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - ZR - \frac{7}{2}(m+1)^2 \pm \right. \\ \left. \pm i(m+1) \left[8 \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 - 6ZR - \frac{49}{4}(m+1)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (5.7)$$

$$C_{n_0lm}^2(E) = 2\pi \left(\frac{dv}{dE} \right)^{-1} \exp \{ 2i[\delta + v(1 - \ln v)] \}, \quad (5.8)$$

где

$$\delta = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\int_{\xi_1}^{\xi} \left(c^2 + \frac{a\xi - \lambda}{\xi^2 - 1} \right)^{1/2} d\xi - c(\xi - 1) - \frac{a}{2c} \ln 2c\xi \right], \\ v = \frac{1}{\pi} \int_1^{\xi_1} \left(\frac{\lambda - a\xi}{\xi^2 - 1} - c^2 \right)^{1/2} d\xi, \\ \xi_1 = -\frac{a}{2c^2} + \left(\frac{a^2}{4c^4} + 1 + \frac{\lambda}{c^2} \right)^{1/2}, \quad c = (2E)^{1/2} \frac{R}{2}.$$

Хотя эти выражения получены в приближении больших l , но, как видно из рис. 10, они удовлетворительно согласуются с точным расчетом даже при $l = 1$ в наиболее важной области малых E .

При больших значениях l полюса S-матрицы расположены вблизи вещественной оси k (см. рис. 9) и, следовательно, соответствуют квазистационарным состояниям. Квазистационарные состояния в этой задаче не являются подбарьерными резонансами, а связаны с захватом классической частицы в состояние неустойчивого равновесия на межъядерной оси, которое имеет место при $m = 0$, когда константа разделения $\lambda(R)$ проходит через значение $a \equiv ZR$ ⁵⁸. В этом случае рассеяние происходит так, что траектория частицы асимптотически приближается к межъядерной оси и переходит в нее в пределе $t \rightarrow \infty$ после бесконечного числа осцилляций по квазиугловой переменной η . Такие траектории задачи двух центров, приводящие к захвату частицы, обсуждались в небесной механике еще в прошлом веке.

Примером практического применения изложенных в этом разделе результатов является приведенный на рис. 11, б расчет энергетического спектра электронов, образующихся при ионизации гелия протонами. Этот рисунок уже обсуждался в конце предыдущего раздела как иллюстрация асимптотической теории переходов в сплошной спектре. Здесь мы остановимся на механизме данного процесса. В приближении одноэлектронных орбиталей уровень энергии основного состояния гелия является пределом $1s\sigma$ -терма квазимолекулы $(HeH)^+$ при $R \rightarrow \infty$. Неадиабатические переходы с этого терма возможны только за счет скрытых квазипересечений, и, в частности, процесс ионизации идет следующим образом⁴⁷: при сближении ядер сначала заселяются термы $2p\sigma$ и $3d\sigma$ через Т-серию, которая находится при $R \approx \approx 2$ а.е., в затем с них и исходного терма $1s\sigma$ происходит ионизация квазимолекулы по трем диабатическим термам $W_{s\sigma}$, $W_{p\sigma}$, $W_{d\sigma}$, выходящим в сплошной спектр. Как видно из рисунка, для объяснения эксперимента необходимо учитывать все три канала ионизации. На рис. 11, а представлено полное сечение ионизации водорода протонами. В этом случае рассмотренный выше адиабатический базис задачи Z_1eZ_2 является точным, а процесс ионизации идет с равнозаселенных в начальном состоянии термов $1s\sigma$ и $2p\sigma$ через те же скрытые квазипересечения, что и при ионизации гелия протонами. Сечение рассчитывалось по формулам (1.4), (4.1) с использованием точных численных значений параметров Месси.

*) Как более простое, здесь приводится выражение для $E(R)$, а не $R(E)$,

Анализ задачи двух центров позволяет не только обнаружить и понять различные типы скрытых квазипересечений, но и получить приближенные выражения (5.4), (5.5) *), связывающие параметры таких квазипересечений с характеристиками квазимолекулы и квантовыми числами, которые затем

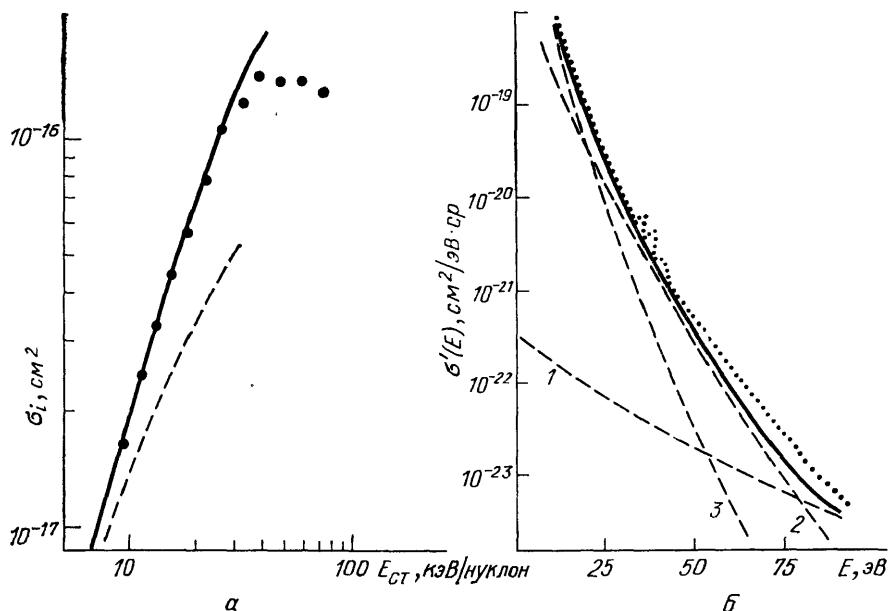


Рис. 11. *a* — Зависимость полного сечения ионизации от энергии столкновения для реакции $\text{H} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + e$; сплошная линия — адиабатическое приближение, штриховая — вклад канала ионизации $W_{p\sigma}$, точки — эксперимент ³⁹. *б* — Дифференциальное по энергии сечение ионизации, отнесенное к единичному телесному углу для реакции $\text{He} + \text{H}^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H}^+ + e$; 1 — вклад канала $W_{s\sigma}$, 2 — вклад канала $W_{p\sigma}$, 3 — вклад канала $W_{d\sigma}$, сплошная линия — суммарное сечение в адиабатическом приближении ⁴⁷, пунктирная — эксперимент ⁴⁵

могут использоваться для расчета скрытых квазипересечений у многоэлектронных квазимолекул в приближении одноэлектронных орбиталей. Это в равной степени относится и к приближенным выражениям (5.7), (5.8) для антисвязанных состояний.

6. Модифицированные адиабатические базисы. Стандартные адиабатические волновые функции вычисляются при неподвижных ядрах, из-за чего они оказываются не согласованными с физическими граничными условиями при $R \rightarrow \infty$. Эта несогласованность проявляется по-разному в зависимости от того, каким образом, классически или квантовомеханически, учитывается движение ядер в полной задаче. В квантовом подходе дефект стандартных адиабатических функций заключается в том, что в них вместо приведенной массы входит просто масса электрона **), а в классическом — в том, что они не содержат галилеевского трансляционного фактора, связанного с движением ядер. В результате в матричном элементе неадиабатической связи остается постоянная составляющая при $R \rightarrow \infty$ (см. рис. 6, *в*), приводящая к незатухающим переходам между адиабатическими состояниями. Проблема устранения этих нефизических переходов наиболее остро встает при числен-

*) Более полная сводка приближенных выражений приведена в ⁵⁸.

**) Хотя отличие приведенной массы от массы электрона невелико, тем не менее это может приводить к таким серьезным последствиям, как отсутствие при $R \rightarrow \infty$ дискретного уровня в адиабатическом базисе, в то время как реальная предельная атомная система на самом деле имеет слабосвязанное состояние.

ном интегрировании уравнений сильной связи в адиабатическом представлении. В рассматривавшемся выше асимптотическом подходе неявно предполагается, что эта проблема решена, и при этом не возникает необходимости в предъявлении конкретного рецепта, как это сделано.

В настоящее время имеется несколько способов построения модифицированных адиабатических базисов, в той или иной мере согласованных с физическими граничными условиями при бесконечном разведении ядер^{60–67}.

6.1. Адиабатический базис, согласованный с граничными условиями при квантовом рассмотрении движения ядер. Рассмотрим, следуя работе⁶⁵, решение проблемы граничных условий в адиабатическом представлении на примере квантовой задачи трех тел (два ядра A, B и электрон C). При этом ограничимся ради простоты случаем нулевого полного момента ($J = 0$).

Граничные условия в задаче трех тел задаются естественным образом в координатах Якоби, выбор которых зависит от того, какая пара частиц остается в связанном состоянии при удалении третьей частицы. Поэтому для реакций с перераспределением частиц нужно сконструировать такие переменные, которые в асимптотических областях конфигурационного пространства, соответствующих каналам реакций A + (BC), B + (AC), C + + (AB), переходили бы в координаты Якоби своего канала (рис. 12). Обычно

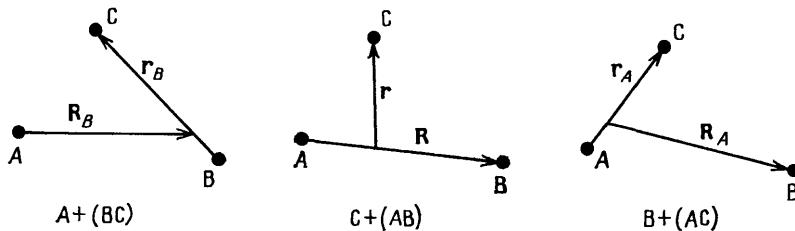


Рис. 12. Координаты Якоби в задаче трех тел. Радиусы-векторы \mathbf{R}_A , \mathbf{r} и \mathbf{R}_B отсчитаны от центра масс пар частиц (AC), (AB) и (BC) соответственно

для задачи трех тел в адиабатическом представлении в качестве независимых переменных используют радиус-вектор \mathbf{R} , соединяющий ядра A и B, и радиус-вектор

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r}}{R}, \quad (6.1)$$

где r — радиус-вектор электрона, отсчитанный от центра масс ядер⁶⁸. Переменные требуемого свойства, получаются, если в координатах \mathbf{R} , \mathbf{r}' использовать вместо R новую переменную

$$\mathcal{R} = \kappa^{1/2} R, \quad (6.2)$$

где

$$\kappa = 1 + \frac{mr'^2}{M}, \quad M^{-1} = M_A^{-1} + M_B^{-1}, \quad m^{-1} = M_C^{-1} + (M_A + M_B)^{-1};$$

M_i — масса i -й частицы. Нетрудно убедиться⁶⁵, что в асимптотических областях конфигурационного пространства введенные так переменные переходят в правильные координаты Якоби в каждом канале. В этих переменных уравнение Шредингера после отделения движения центра масс и введения вместо трехчастичной волновой функции F функции

$$\mathcal{F} = \mathcal{R}^{3/2} \kappa^{-1/2} F$$

приводится к виду^{65 *)}

$$\left(-\frac{1}{2M} \frac{1}{\mathcal{R}^2} \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} \mathcal{R}^2 \frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} - \frac{1}{2m} \frac{\kappa^2}{\mathcal{R}^2} \Delta_{\mathbf{r}'} + \frac{3}{8M\mathcal{R}^2} + V \right) \mathcal{F} = \mathcal{E} \mathcal{F}, \quad (6.3)$$

где $V = V_{AB} + V_{AC} + V_{BC}$, V_{ij} — потенциальная энергия взаимодействия i -й и j -й частиц, \mathcal{E} — полная энергия системы трех частиц за вычетом поступательной энергии. Уравнение (6.3) сохраняет все специфические черты исходной задачи, делающие оправданным адиабатическое разделение переменных. В отличие от стандартного подхода движение медленной подсистемы описывается здесь переменной \mathcal{R} , а модифицированный гамильтониан быстрой подсистемы имеет вид

$$H_{\text{mod}}(\mathcal{R}) = -\frac{1}{2m} \frac{\kappa^2}{\mathcal{R}^2} \Delta_{\mathbf{r}'} + V. \quad (6.4)$$

В соответствии с указанными выше свойствами новых переменных \mathcal{R} , \mathbf{r}' гамильтониан (6.4) переходит при $R \rightarrow \infty$ в точный гамильтониан атомного комплекса в каждом канале реакции. Покажем это на примере канала $B + + (AC)$, когда ядро B удаляется на бесконечность, а частицы A и C остаются в связанном состоянии. В этом пределе следует разбить коэффициент $\kappa^2/(2m\mathcal{R}^2)$ перед оператором Лапласа в (6.4) на два сомножителя. Первый сомножитель $\kappa\mathcal{R}^{-2} = R^{-2}$, объединенный с переменной \mathbf{r}' в операторе Лапласа, возвращает нас к исходному масштабу длины (см. (6.1)), а оставшийся сомножитель дает правильную приведенную массу m_A частиц A и C (см. рис. 12):

$$m\kappa^{-1} = m \left[1 + \frac{m}{MR^2} \left(r_A - \frac{M_B}{M_A + M_B} R \right)^2 \right]^{-1} \xrightarrow{Rr_A^{-1} \rightarrow \infty} (M_C^{-1} + M_A^{-1})^{-1} = m_A.$$

При этом $V \rightarrow V_{AC}$. В результате гамильтониан (6.4) переходит в точный гамильтониан атомного комплекса (AC), благодаря чему модифицированные адиабатические функции $\tilde{\Phi}_p$ ($H_{\text{mod}} \tilde{\Phi}_p = \tilde{E}_p \tilde{\Phi}_p$) получаются согласованными с физическими граничными условиями, матричные элементы неадиабатического взаимодействия стремятся к нулю при $R \rightarrow \infty$, а система уравнений сильной связи расцепляется в этом пределе.

Модифицированный базис $\{\tilde{\Phi}_p\}$ обладает помимо правильного граничного поведения рядом дополнительных полезных свойств. Переменные \mathcal{R} , \mathbf{r}' тесно связаны с гиперсферическими координатами⁶⁹. В этих координатах \mathcal{R} играет роль гиперрадиуса, а гамильтониан быстрой подсистемы (6.4) соответствует угловой части задачи и, следовательно, его спектр чисто дискретный. Преимущества чисто дискретного базиса по сравнению со смешанным очевидны при численных расчетах и с ними связано, например, широкое применение штурмовских разложений в задачах атомной физики. Кроме того, в модифицированном базисе просто учитывается логарифмическая особенность в точке тройного столкновения ($\mathcal{R} = 0$)⁷⁰. Эта особенность целиком связана с движением по гиперрадиусу, поэтому при адиабатическом разделении переменных в координатах \mathcal{R} , \mathbf{r}' она не затрагивает сам адиабатический базис, а воспроизводится волновой функцией медленной подсистемы уже в одноуровневом приближении.

Некоторые усовершенствования приведенного здесь подхода, которые важны при $J \neq 0$ и наличии вырождения в начальном и конечном состояниях, рассмотрены в работах^{66, 67}.

6.2. Адиабатический базис, согласованный с граничными условиями при классическом рас-

^{*)} Похожее уравнение получалось в работе⁶⁴. Однако там ошибочно отождествлялась переменная \mathcal{R} с межядерным расстоянием R , что исключало корректное обсуждение проблемы граничных условий.

смотрении движения ядер. В классическом подходе траектория ядер $\mathbf{R}(t)$ считается заранее известной, а поведение электрона описывается нестационарным уравнением Шрёдингера в системе центра масс ядер A, B :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + V_{AC}(|\mathbf{r} + \gamma_A R|) + V_{BC}(|\mathbf{r} + \gamma_B R|) \right) \psi = i \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (6.5)$$

где $\gamma_A = \hat{R}M_B/(M_A + M_B)$, $\gamma_B = -\hat{R}M_A/(M_A + M_B)$, $\hat{R} = \mathbf{R}/R$. Правильные предельные состояния задачи (6.5) представляют собой произведение волновой функции связанного состояния $\varphi_q^{(a)}(r_j)$ на j -м изолированном ядре ($j = A, B$) и галилеевского трансляционного фактора, учитывающего движение ядер⁶⁰:

$$\psi(\mathbf{r}, t) \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} \varphi_q^{(a)}(r_j) \exp \left[i \left(\mathbf{v}_j \mathbf{r}_j - \frac{1}{2} v_j^2 t - E_q^\infty t \right) \right], \quad (6.6)$$

где $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} + \gamma_j R$, v_j — скорость j -го ядра. В обычном адиабатическом базисе трансляционный фактор отсутствует, что порождает серьезные вычислительные трудности при интегрировании уравнений сильной связи,— так называемая проблема переноса импульса. Для решения этой проблемы предлагался ряд рецептов (см., например,^{60, 61, 63}). Один из них, который мы здесь рассмотрим в приближении прямолинейных траекторий ядер, заключается в следующем⁶¹. Введем вместо \mathbf{r} новую переменную

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r}}{R(t)} \quad (6.7)$$

и представим волновую функцию в виде

$$\psi = R^{-3/2} \exp \left(i \frac{r^2 \dot{R}}{2R} \right) f(\mathbf{r}', t), \quad (6.8)$$

где точкой обозначается производная по времени. Множитель $R^{-3/2}$ в (6.8) обеспечивает сохранение нормировки, а экспонента играет роль обобщенного трансляционного фактора, учитывающего изменение кинематики при переходе к новым координатам (6.7). Подставляя (6.7), (6.8) в (6.5) и переходя затем во вращающуюся систему отсчета с осью x' , направленной вдоль межядерной оси, получаем для $f(\mathbf{r}', t)$ модифицированное уравнение Шрёдингера

$$\begin{aligned} \tilde{H}f(\mathbf{r}', \tau) &= i \frac{\partial f(\mathbf{r}', \tau)}{\partial \tau}; \\ \tilde{H} &= -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}'} + R^2 V_{AC}(R|\mathbf{r}' + \gamma_A|) + R^2 V_{BC}(R|\mathbf{r}' + \gamma_B|) + \omega l_z + \frac{\omega^2}{2} r'^2, \end{aligned} \quad (6.9)$$

где $\omega = \rho v$ (ρ — прицельный параметр, $v = \text{const}$ — относительная скорость ядер), а переменная

$$\tau = \int^t \frac{dt'}{R^2(t')} = \frac{1}{\omega} \arctg \frac{vt}{\rho}$$

играет роль времени. В новых координатах оба потенциальных центра неподвижны и нет эффекта переноса импульса. При переходе к исходной волновой функции правильный трансляционный фактор автоматически получается из экспоненциального множителя в (6.8). Действительно, вблизи j -го центра при $R \rightarrow \infty$ получаем предельное выражение

$$\exp \frac{i r^2 \dot{R}}{2R} = \exp \frac{i |\mathbf{r}_j - \gamma_j R|^2 \dot{R}}{2R} \xrightarrow[R r_j^{-1} \rightarrow \infty]{} \exp \left[i \left(\mathbf{v}_j \mathbf{r}_j - \frac{1}{2} v_j^2 t \right) \right], \quad (6.10)$$

которое совпадает с трансляционным фактором в (6.6).

Переход к уравнению (6.9) решает и другую проблему метода сильной связи, а именно зависимость вероятности перехода от выбора системы координат при использовании конечного адиабатического базиса (см., например,⁶³). Нетрудно убедиться, что в модифицированном адиабатическом базисе $\tilde{\Phi}_p$ ($\tilde{H}\tilde{\Phi}_p = \tilde{E}_p\tilde{\Phi}_p$) даже в двухуровневом приближении вероятность перехода, вычисленная в системе центра масс, лабораторной системе отсчета либо в системе отсчета с центром на одном из ядер, совпадает. Все эти системы отсчета отличаются в новых переменных сдвигом на постоянный вектор вдоль оси x' . При таком сдвиге происходит преобразование \tilde{H} и $\tilde{\Phi}_p$, подобное калибровочному преобразованию в магнитном поле (см.³⁵, § 111), которое оставляет неизменной систему уравнений Борна — Фока в базисе $\tilde{\Phi}_p$.

Преобразования (6.7), (6.8) являются прямым аналогом преобразований (6.1), (6.2). Представление волновой функции в виде (6.8) имеет тот же смысл, что и введение переменной \mathcal{R} вместо R при квантовомеханическом рассмотрении ядер. В обоих случаях проводится коррекция электронной части задачи, явно и точно учитывающая движение ядер в асимптотической области $R \rightarrow \infty$.

6.3. Изотопические эффекты в адиабатическом приближении. Еще один случай, требующий модификации адиабатического базиса, возникает при рассмотрении изотопических эффектов. В двухатомных квазимолекулах, состоящих из разных изотопов одного и того же химического элемента, нарушается точная симметрия относительно перестановки ядер вследствие различия их масс ($M_A \neq M_B$). Это приводит к появлению ряда эффектов, отсутствующих в симметричных квазимолекулах. Они целиком связаны с квантовым характером движения ядер, поэтому, на первый взгляд, не могут быть достаточно просто вычислены в адиабатическом приближении. Прямой численный расчет изотопических эффектов оказывается чересчур трудоемким⁷¹ из-за их малости, которая, в свою очередь, объясняется малостью параметра $\delta = M_A^{-1} - M_B^{-1}$, характеризующего степень нарушения симметрии (так, например, для молекулы HD $\delta = 1,4 \cdot 10^{-4}$). С другой стороны, эта малость указывает на естественность и необходимость развития приближенных методов расчета изотопических эффектов. Такая задача рассматривалась первоначально в теории молекул в связи с расчетом дипольного момента, индуцированного изотопической асимметрией ядер^{72—74}. При этом асимметрия масс ядер сводилась к асимметрии потенциалов путем введения специальных координат. В теории столкновений такой подход был использован для расчета квазирезонансной перезарядки мезоатомов с изотопическим дефектом резонанса⁷⁵.

Рассмотрим введение изотопических эффектов в адиабатическое приближение на примере трех заряженных частиц с зарядами $Z_A, Z_B, Z_C = -1$ и массами $M_A, M_B \gg M_C = 1$. Пусть $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B$ и \mathbf{R}_C — радиусы-векторы частиц в лабораторной системе отсчета. Введем координаты специального вида^{75 *)}

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\text{ц.м.}} &= (\mathbf{R}_C + M_A \mathbf{R}_A + M_B \mathbf{R}_B) (1 + M_A + M_B)^{-1}, \\ \mathbf{q} &= \frac{1}{2} (\mu_A^{1/2} + \mu_B^{1/2}) \mathbf{R}_C - \frac{1}{2} (\mu_A^{1/2} \mathbf{R}_A + \mu_B^{1/2} \mathbf{R}_B), \\ \mathbf{Q} &= (\mu_A^{1/2} - \mu_B^{1/2}) \mathbf{R}_C - (\mu_A^{1/2} \mathbf{R}_A - \mu_B^{1/2} \mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (6.11)$$

где $\mu_A^{-1} = 1 + M_A^{-1}$, $\mu_B^{-1} = 1 + M_B^{-1}$. После отделения движения центра масс по переменной $\mathbf{R}_{\text{ц.м.}}$ точный трехчастичный гамильтониан выглядит

^{*)} Эти координаты, как можно показать, эквивалентны использованным в работе⁷², но имеют более компактную форму.

в этих координатах следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\frac{1}{4} [1 + (\mu_A \mu_B)^{1/2}] \Delta_q - [1 - (\mu_A \mu_B)^{1/2}] \Delta_Q - \\ & - \frac{\mu_A^{1/2} Z_A}{|q + (Q/2)|} - \frac{\mu_B^{1/2} Z_B}{|q - (Q/2)|} + \frac{(\mu_A \mu_B)^{1/2} Z_A Z_B}{|(\mu_A^{1/2} + \mu_B^{1/2})(Q/2) + (\mu_A^{1/2} - \mu_B^{1/2}) q|}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Если пока оставить в стороне зависимость межъядерного взаимодействия от q (последнее слагаемое в (6.12)), то нетрудно видеть, что гамильтониан (6.12) точно совпадает с гамильтонианом эффективной трехчастичной системы, состоящей из «легкой частицы» с массой $m^* = (\mu_A \mu_B)^{-1/2} \approx 1$ и двух «тяжелых частиц» с одинаковыми массами $M^* = [1 - (\mu_A \mu_B)^{1/2}]^{-1} \gg 1$; при этом q и Q являются якобиевыми координатами этой эффективной системы. Таким образом, в случае $M_A \neq M_B$ и $Z_A = Z_B = Z$ преобразование (6.11) переводит асимметрию масс тяжелых частиц в асимметрию зарядов: $Z_A^{\text{эфф}} = \mu_A^{1/2} Z$, $Z_B^{\text{эфф}} = \mu_B^{1/2} Z$, и после адиабатического отделения движения «тяжелых частиц» по переменной Q мы приходим к задаче двух кулоновских центров с изотопически различающимися зарядами. Учет зависимости межъядерного взаимодействия от q приводит к дополнительной асимметрии в эффективном потенциале «легкой частицы».

Преобразование (6.11) существенно упрощает расчет изотопических эффектов, позволяя свести асимметрию квазимолекулы к асимметрии модифицированных адиабатических состояний, которая затем может быть учтена в рамках теории возмущений по малому параметру δ . Роль изотопических эффектов особенно велика в мезоатомной физике, так как из-за большой массы μ -мезона ($m_\mu = 206 m_e$) параметр δ в этом случае на два порядка больше, чем в обычных квазимолекулах. В работе ⁷⁵ преобразование (6.11) использовалось для расчета сечения перезарядки



из состояния с главным квантовым числом $n = 2$. Эта реакция играет важную роль в проблеме мюонного катализа ядерных реакций синтеза и ранее рассчитывалась в квантовом по движению ядер двухуровневом приближении ⁷⁶, а также в полуфеноменологическом подходе ⁷⁷. Различие масс дейтерия и трития приводит к изотопическому дефекту резонанса между начальным и конечным состояниями в (6.13). Этот дефект с помощью преобразования (6.11) трансформируется в дефект резонанса адиабатических термов задачи двух кулоновских центров с изотонически перенормированными зарядами (зависимостью межъядерного взаимодействия от q при этом пренебрегается, так как перезарядка идет на большом расстоянии порядка 30 мезоатомных единиц и асимметрия межъядерного взаимодействия составляет 10^{-3} от асимметрии, связанной с перенормировкой зарядов). В результате расчет реакции (6.13) сводится к расчету обычной квазирезонансной перезарядки по формулам, приведенным в пунктах 3 третьего и пятого разделов. Полученное таким способом сечение перезарядки ⁷⁵

$$\sigma = \frac{0,85}{E_t (\text{эВ})} \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$$

согласуется при энергии налетающего трития $E_t > 1$ эВ с результатами работ ^{76, 77} в пределах 5 %.

7. Заключение. В последнее время благодаря развитию вычислительной техники теоретическое исследование электронных переходов при столкновении атомов все больше сводится к численному интегрированию уравнений сильной связи и созданию пакетов прикладных программ, призванных автоматизировать расчет соответствующих сечений (см., например, ⁷⁸). Однако в области медленных столкновений, где вероятности переходов малы,

реализация такого подхода существенно усложняется наличием нефизических переходов, связанных с неполнотой конечного набора базисных состояний. Эти переходы, накапливаясь при интегрировании уравнений сильной связи по межъядерному расстоянию, могут сильно искажать истинное значение вероятности перехода (см. обсуждение в начале предыдущего раздела). С другой стороны, в рассмотренной здесь асимптотической теории таких проблем нет, и она вполне может конкурировать с прямым численным расчетом по точности и прежде всего по трудоемкости. Более того, для таких, например, задач, как расчет энергетического спектра электронов, пока только адиабатическое приближение позволяет получить количественное согласие с экспериментом (см. рис. 11, б). Оно также дает важную информацию о том, по каким причинам и на каких межъядерных расстояниях происходит интересующий нас процесс. Широкое применение адиабатического приближения ранее тормозилось из-за отсутствия общего метода отыскания квазипересечений, связывающих заданные начальное и конечное состояния. На практике принимались во внимание только переходы Ландау — Зинера и Розена — Зинера — Демкова, которые вызваны подбарьерным резонансным взаимодействием состояний, локализованных на разных ядрах. В результате возникала уже упоминавшаяся в начале пятого раздела ситуация, когда, например, в квазимолекуле H_2^+ констатировалось отсутствие каких-либо квазипересечений. Только благодаря обнаруженным недавно S- и T-сериям скрытых квазипересечений удается получить полный набор неупругих переходов в рамках адиабатического приближения для простейшей квазимолекулярной системы Z_1eZ_2 . Анализ этой системы указывает на возможность универсального метода для выявления и расчета скрытых квазипересечений. Как показано в³⁸, в задаче Z_1eZ_2 они возникают всегда там, где адиабатическому состоянию соответствует в классическом пределе неустойчивая периодическая траектория. Подход, основанный на исследовании неустойчивых периодических траекторий и их матриц монодромии, не требует разделения переменных и применим в общем случае.

Таким образом, в адиабатическом приближении можно выделить три типа одноэлектронных переходов: первый — это переходы при больших межъядерных расстояниях, которые вызваны подбарьерным резонансным взаимодействием состояний и характеризуются малыми параметрами Месси (разделы 5.3, 5.4), второй — это переходы в области средних значений межъядерного расстояния с большим параметром Месси, связанные с прохождением системы через состояние, соответствующее неустойчивой периодической траектории (разделы 5.1, 5.2), и третий — вращательные переходы при малых межъядерных расстояниях, параметр Месси которых равен нулю при лобовом столкновении и быстро растет с ростом прицельного параметра (раздел. 3.2). Из них недостаточно изучены в настоящее время только переходы второго типа. Однако, по крайней мере, для системы Z_1eZ_2 уже сейчас вполне реально создание пакета программ для автоматизированного расчета в адиабатическом приближении всех электронных переходов, включая процесс ионизации.

Автор признателен Ю. С. Гордееву, Ю. Н. Демкову, Е. Е. Никитину, Л. И. Пономареву и Б. М. Смирнову за обсуждение рукописи и многочисленные полезные замечания, а также С. Ю. Овчинникову за помощь в проведении некоторых дополнительных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ¹ Эренфест П. Относительность. Кванты. Статистика.— М.: Наука, 1972.
- ² Born M., Oppenheimer R.//Ann. d. Phys. 1927. Bd 84. S. 457.
- ³ Born M., Fock V.//Zs. Phys. 1928. Bd 51. S. 165.
- ⁴ Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
- ⁵ Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов.— М.: Химия, 1970.

- ⁶ Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных реакций.— Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та.—Ч. 1, 1971; ч. 2, 1974.
- ⁷ Никитин Е. Е., Смирнов Б. М./УФН. 1978. Т. 124. С. 201.
- ⁸ Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях.— М.: Атомиздат, 1979.
- ⁹ Landau L. D./Phys. Zs. Sowjetunion. 1932. Bd 1. S. 88.
- ¹⁰ Zener C./Proc. Roy. Soc. 1932. V. 40. P. 696.
- ¹¹ Rosen N., Zener C./Phys. Rev. 1932. V. 40. P. 502.
- ¹² Демков Ю. Н./ЖЭТФ. 1963. Т. 45. С. 195.
- ¹³ Никитин Е. Е./ОПТ. и спектр. 1962. Т. 13. С. 761.
- ¹⁴ Ошеров В. И./ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 1157.
- ¹⁵ Демков Ю. Н./ДАН СССР. 1966. Т. 166. С. 1076.
- ¹⁶ Демков Ю. Н., Ошеров В. И./ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1589.
- ¹⁷ Stueckelberg E. C.G./Helv. Phys. Acta. 1932. Bd 5. S. 369.
- ¹⁸ Дыхне А. М./ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 1324.
- ¹⁹ Соловьев Е. А./Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. «Физика». 1976. № 4. С. 10.
- ²⁰ Воронин А. Т., Каркач С. П., Ошеров В. И., Ушаков В. Г./ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 884.
- ²¹ Соловьев Е. А./ТМФ. 1976. Т. 28. С. 115.
- ²² Соловьев Е. А./ТМФ. 1977. Т. 32. С. 373.
- ²³ Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 872.
- ²⁴ Neimann J., Wigneg E./Phys. Zs. 1929. Bd 30. S. 467.
- ²⁵ Мишин А. П., Прокуряков И. В. Высшая алгебра.— М.: Физматгиз, 1962.
- ²⁶ Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
- ²⁷ Демков Ю. Н., Рудаков В. С./ЖЭТФ. 1970. Т. 59. С. 2035.
- ²⁸ Островский В. Н., Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1972. Т. 62. С. 167.
- ²⁹ Друкарев Г. Ф. Теория столкновений электронов с атомами.— М.: Физматгиз, 1963.
- ³⁰ Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф./ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 691.
- ³¹ Смирнов Б. М., Чубисов М. И./ЖЭТФ. 1965. Т. 49. С. 841.
- ³² Комаров И. В., Соловьев Е. А./ТМФ. 1977. Т. 32. С. 271.
- ³³ Демков Ю. Н., Комаров И. В./ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 286.
- ³⁴ Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 1681.
- ³⁵ Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.
- ³⁶ Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю. Сфериодальные и купоновские сфероидальные функции.— М.: Наука, 1976.
- ³⁷ Grodzanov T. P., Solov'yev E. A./J. Phys. Ser. A. 1982. V. 15. P. 3871.
- ³⁸ Salop A., Olson R. E./Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 1312.
- ³⁹ Овчинников С. Ю., Соловьев Е. А. Препринт ФТИ АН СССР № 1002.— Ленинград, 1986.
- ⁴⁰ Афросимов В. В., Донец Е. Д., Зиновьев А. Н., Овчинников С. Ю., Панов М. Н./Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 70.
- ⁴¹ Green T. A., Shipsey E. J., Towne J. C./Phys. Rev. Ser. A. 1982. V. 25. P. 1364.
- ⁴² Быдин Ю. Ф., Дукельский В. М./ЖЭТФ. 1956. Т. 31. С. 569.
- ⁴³ Чаплик А. В./ЖЭТФ. 1963. Т. 45. С. 1518; 1964. Т. 47. С. 1261.
- ⁴⁴ Демков Ю. Н., Островский В. Н./Проблемы теоретической физики.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974.— С. 279.
- ⁴⁵ Островский В. Н./Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. «Физика». 1972. № 16. С. 31.
- ⁴⁶ Сердобольский В. И./ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 1903.
- ⁴⁷ Asatrian V. R., Ovchinnikov S. Yu., Shergin A. P./X Intern. Conference on Atomic Physics: Abstracts.— Tokyo, 1986. P. 479.
- ⁴⁸ Асатрян В. Р., Шергин А. П./Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 454.
- ⁴⁹ Овчинников С. Ю., Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 921.
so Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 1165.
- ⁵⁰ Смирнов Б. М./ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1017.
- ⁵¹ Пономарев Л. И. Препринт ОИЯИ Р4-3842.— Дубна, 1968.
- ⁵² Greenland P. T./J. Phys. Ser. B. 1978. V. 11. P. 3563.
- ⁵³ Комаров И. В., Соловьев Е. А./ТМФ. 1979. Т. 40. С. 130.
- ⁵⁴ Grodzanov T. P., Janev R. K., Lazar V. Yu./Phys. Rev. Ser. A. 1985. V. 32. P. 3425.
- ⁵⁵ Ропотамов L. I., Puzynina T. P., Truskova N. F./J. Phys. Ser. B. 1978. V. 11. P. 3861.
- ⁵⁶ Овчинников С. Ю., Соловьев Е. А./ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 477.

- ⁵⁸ А б р а м о в Д. И., О в ч и н н и к о в С. Ю., С о л о в ъ е в Е. А. Препринт ФТИ АН СССР № 1002.—Ленинград, 1988.
- ⁵⁹ S h a h M. B., E l l i o t t D. S., G i l b o d y H. B./J. Phys. Ser. B. 1987. V. 20. P. 2481.
- ⁶⁰ Bates D., W i l l i a m s D. A./Proc. Phys. Soc. 1964. V. 83. P. 425.
- ⁶¹ С о л о в ъ е в Е. А./ТМФ. 1976. Т. 28. С. 240; ЯФ. 1982. Т. 35. С. 242.
- ⁶² Р о п о м а г е в L. I., V i n i t s k y S. I., V u k a j l o v i c F. R./J. Phys. Ser. B. 1980. V. 13. P. 847.
- ⁶³ D e l o s J. B./Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 287.
- ⁶⁴ М а т в е е н к о А. В./Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 11. С. 493.
- ⁶⁵ S o l o v 'e v E. A., V i n i t s k y S. I./J. Phys. Ser. B. 1985. V. 18. P. L557.
- ⁶⁶ M a t v e e n k o A. V. Preprint JINR E4-86-568.—Dubna, 1986.
- ⁶⁷ K a d o m t s e v M. B., V i n i t s k y S. I./J. Phys. Ser. B. 1986. V. 19. P. L765.
- ⁶⁸ В и н и ц к и й С. И., П о н о м а р е в Л. И./Физ. ЭЧАЯ. 1982. Т. 13. С. 1336.
- ⁶⁹ M a s e k J. H./J. Phys. Ser. B. 1968. V. 1. P. 831.
- ⁷⁰ P e l i k a n E., K l a g H./Zs. Phys. K l. A. 1983. Bd 310. S. 153.
- ⁷¹ F o r d A. L., B r o w n e J. C./Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 16. P. 1992.
- ⁷² Г у р ь я н о в А. В., Р е б а н е Т. К./Опт. и спектр. 1981. Т. 51. С. 973; ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 869.
- ⁷³ P a c k R. T./Phys. Rev. Ser. A. 1985. V. 32. P. 2022.
- ⁷⁴ T h o r g s o n W. R., C h o i J. H., K n u d s o n S. K./Ibidem. V. 31. P. 22.
- ⁷⁵ С о л о в ъ е в Е. А./ЯФ. 1986. Т. 43. С. 784.
- ⁷⁶ M a t v e e n k o A. V. Preprint. JINR E2-81-135.—Dubna, 1981.
- ⁷⁷ М е н ъ ш и к о в Л. И., П о н о м а р е в Л. И. Препринт ИАЭ 4006/12.—Москва, 1984.
- ⁷⁸ W i n t e r G./Phys. Rev. Ser. A. 1987. V. 35. P. 3799.