ДВОЕЛЕКТРОННА ОБМІННА ВЗАЄМОДІЯ ПОЛЯРНИХ МОЛЕКУЛ З ІОНАМИ

О.М. Карбованець, М.І. Карбованець

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

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

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

Вступ

У останні роки інтенсивно розвиваються експериментальні та теоретичні дослідження одно- і двоелектронних процесів з перерозподілом при повільних зіткненнях іонів B^{Z_b+} з полярними молекулами $A_p^{(Z_a-2)+}$, які становлять значний інтерес для астрофізики, фізики плазми та квантової хімії (див. [1-5]).

Одним з основних двоелектронних процесів, які мають місце в дискретному спектрі квазімолекулярної системи $\left(A_pB\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$, є двоелектронне захоплення

$$A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+} \to A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}, \quad (1)$$

що зумовлене корельованою двоелектронною обмінною взаємодією. Тут Z_a і Z_b – ефективні заряди відповідно молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$ та іона B^{Z_b+}.

В рамках асимптотичної теорії атомних зіткнень дослідження низькоенергетичних іон-молекулярних процесів виду (1) ґрунтуються на знанні асимптотик потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії H_{ab} електронних станів квазімолекули $\left(A_pB\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$. Для обчислення обмінних матричних елементів H_{ab} необхідні правильні асимптотики двоелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $\left(A_pB\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ у всьому конфігураційному просторі електронних координат [6].

Задача про знаходження асимптотично точних одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $\left(A_pB\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ досліджувалася нами у праці [7] для модельного ефективного потенціала полярної молекули, що включає взаємодію з кулонівським полем залишкового молекулярного іона та точковим диполем. Одержані в [7] результати використовуються у даній роботі для знаходження замкнутого аналітичного представлення для двоелектронного обмінного матричного елемента H_{ab}, що визначає процес (1), у термінах повних еліптичних інтегралів.

У роботі використовується атомна система одиниць ($e^2 = \hbar = m_e = 1$).

1. Загальна структура обмінного матричного елемента

Дослідимо асимптотику двоелектронного обмінного матричного елемента H_{ab}, який визначає процес прямого захоплення двох електронів при повільних зіткненнях полярної молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ з іоном B^{Z_b+} виду (1). Будемо враховувати тільки нижні електронні стани системи $\left(A_pB\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$, які корелюють при асимптотичних відстанях R з незбудженими електронними станами ізольованих частинок $A_p^{(Z_a-2)+}$ і

$B^{(Z_b-2)+}$. Вважаємо, що молекулярний $A_p^{Z_a+}$ та іонний B^{Z_b+} кістяки містять замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення. Тоді задача зводиться до розгляду руху двох активних електронів у полі двох іонів: молекулярного – $A_p^{Z_a+}$ і атомного – B^{Z_b+}. У рамках двоелектронного наближення електронний гамільтоніан квазімолекули запишемо у виді:

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

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

$$V_{a,b}(\vec{r}) \xrightarrow[r\to\infty]{} -Z_{a,b}/r. \quad (3)$$

Матричний елемент двоелектронної обмінної взаємодії H_{ab} задається канонічним виразом (див., напр., [6]):

$$H_{ab} = <\Psi_b|\hat{H}_{el}|\Psi_a> - \\ -<\Psi_b|\Psi_a><\Psi_a|\hat{H}_{el}|\Psi_a>. \quad (4)$$

Для знаходження правильної асимптотики H_{ab} необхідно визначити збурені двоелектронні хвильові функції Ψ_a і Ψ_b квазімолекули $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$, які центровані відповідно на частинках $A_p^{Z_a+}$ та B^{Z_b+} і при $R\to\infty$ переходять у хвильові функції початкового $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ і кінцевого $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$ станів роз'єднаних частинок.

Запровадимо системи координат $\{x,y,z\}$ та $\{\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}\}$ із спільним центром O у центрі мас полярної молекули так, щоб вісь z була направлена уздовж вектора $\vec{R}$, а вісь $\tilde{z}$ – уздовж напрямку дипольного моменту $\vec{d}_1$ молекулярного залишку $A_p^{(Z_a-1)+}$ (детальніше див. [8]).

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

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi_{1a}(\tilde{\vec{r}}_1,\tilde{\vec{r}}_2) + (-1)^{S_a}\Phi_{2a}(\tilde{\vec{r}}_1,\tilde{\vec{r}}_2)\right]\chi_{S_aM_{S_a}}, \quad (5)$$

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

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

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{m_{1b},m_{2b}}\begin{bmatrix}\ell_{2b} & \ell_{1b} & L_b\\ m_{2b} & m_{1b} & M_{L_b}\end{bmatrix}\times \\ \times\left[\Phi_{1b}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + (-1)^{S_b}\Phi_{2b}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right]\chi_{S_bM_{S_b}}, \quad (6)$$

де $[...]$ – коефіцієнти Клебша-Гордона. Підставивши хвильові функції (5) і (6) у (4), одержимо:

$$H_{ab} = \frac{1}{2}\sum_{m_{1b},m_{2b}}\begin{bmatrix}\ell_{2b} & \ell_{1b} & L_b\\ m_{2b} & m_{1b} & M_{L_b}\end{bmatrix}\left((-1)^{S_b}H_{ab}^{(1)} + H_{ab}^{(2)}\right), \quad (7)$$

де

$$H_{ab}^{(1)} = < \Phi_{2b} \left| \hat{H}_{el} \right| \Phi_{1a} > + < \Phi_{1b} \left| \hat{H}_{el} \right| \Phi_{2a} > - \\ - < \Psi_a \left| \hat{H}_{el} \right| \Psi_a > \left(S_{1b,2a} + S_{2b,1a} \right), \quad (8)$$

$$H_{ab}^{(2)} = < \Phi_{1b} \left| \hat{H}_{el} \right| \Phi_{1a} > + < \Phi_{2b} \left| \hat{H}_{el} \right| \Phi_{2a} > - \\ - < \Psi_a \left| \hat{H}_{el} \right| \Psi_a > \left(S_{1b,1a} + S_{2b,2a} \right), \quad (9)$$

$$S_{k\lambda,k'\lambda'} = < \Psi_{k\lambda} \left| \Psi_{k'\lambda'} \right. >, \quad k,k' = 1,2;\ \lambda,\lambda' = a,b .$$

Для встановлення правильної асимптотики матричного елемента H_{ab} необхідно знайти асимптотично точні (при $R \to \infty$) зображення для двоелектронних квазімолекулярних хвильових функцій $\Phi_{k\lambda}$. Очевидно, що при великих R функції Φ_{kb} і Φ_{ka} слабо відрізняються від незбурених атомної $\Phi_{kb}^{(0)}$ і молекулярної $\Phi_{ka}^{(0)}$ хвильових функцій: $\Phi_{k\lambda} \xrightarrow[R\to\infty]{} \Phi_{k\lambda}^{(0)}$. Проте, ця незначна відмінність, яка викликана спотворенням електронної густини атома або молекули чужим збурюючим центром при $R >> 1$, дуже істотна, оскільки саме вона визначає правильну асимптотику обмінної взаємодії.

У той же час, для з'ясування механізмів двоелектронних переходів, що визначаються матричними елементами (8), (9), достатньо знати асимптотики незбурених двоелектронних хвильових функцій ізольованих молекули ($\Phi_{ka}^{(0)}$) та атома ($\Phi_{kb}^{(0)}$). Розглянемо спочатку асимптотику хвильової функції $\Phi_{1a}^{(0)}$, що описує електронну конфігурацію, коли один із молекулярних електронів (наприклад, "1") віддаляється на великі відстані $r_{1a} >> 1$ від молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$, у той час як інший електрон перебуває в околі $A_p^{Z_a+}$, при $r_{2a} \sim 1$:

$$\Phi_{1a}^{(0)}(\vec{r}_{1a}, \vec{r}_{2a}) \xrightarrow[R>>r_{1a}>>r_{2a}\sim 1]{} \varphi_a(\vec{r}_{1a}) \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}). \quad (10)$$

Одноелектронні орбіталі $\varphi_a(\vec{r}_{1a})$ та $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a})$ мають наступні асимптотики:

$$\varphi_a(\vec{r}_{1a}) \xrightarrow[r_{1a}>>1]{} A_1 r_{1a}^{(Z_a-1)n_{1a}-1} \exp(-r_{1a}/n_{1a}) \times \\ \times \Theta_1(\theta_{1a}, \phi_{1a}), \quad (11)$$

$$\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) \xrightarrow[r_2>>1]{} A_2 r_{2a}^{Z_a n_{2a}-1} \exp(-r_{2a}/n_{2a}) \times \\ \times \Theta_2(\theta_{2a}, \phi_{2a}). \quad (12)$$

Тут $1/2n_{1a}^2$ і $1/2n_{2a}^2$ – відповідно перший і другий потенціали іонізації молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$; φ_a та $\varphi_a^{(0)}$ – хвильові функції валентних електронів відповідно молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ та молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ в основному електронному й основному коливному стані; $A_{1,2}$ - сталі нормування відповідно хвильових функцій φ_a та $\varphi_a^{(0)}$; $\Theta_i(\theta_{ia}, \phi_{ia})$ - кутові функції; θ_{ia} – кут між вектором $\vec{r}_{ia}$ і напрямком вектора дипольного моменту $\vec{d}_i$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ $(i=1)$, або $A_p^{(Z_a-2)+}$ $(i=2)$; ϕ_{ia} – азимутальний кут i - го електрона.

Подібне асимптотичне зображення може бути записане і для двоелектронної хвильової функції $\Phi_{1b}^{(0)}$ атомної частинки $B^{(Z_b-2)+}$:

$$\Phi_{1b}^{(0)}(\vec{r}_{1b}, \vec{r}_{2b}) \xrightarrow[R>>r_{1b}>>r_{2b}\sim 1]{} \varphi_b(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{2b}). \quad (13)$$

Асимптотики одноелектронних хвильових функції мають вид:

$$\varphi_b(\vec{r}_{1b}) \xrightarrow[r_{1b}>>1]{} (-1)^{\ell_{1b}} B_1 r_{1b}^{(Z_b-1)n_{1b}-1} \times \\ \times \exp(-r_{1b}/n_{1b}) Y_{\ell_{1b}}^{m_{1b}}(\theta_{1b}, \phi_{1b}), \quad (14)$$

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{2b}) \xrightarrow[r_{2b}>>1]{} (-1)^{\ell_{2b}} B_2 r_{2b}^{Z_b n_{2b}-1} \times \\ \times \exp(-r_{2b}/n_{2b}) Y_{\ell_{2b}}^{m_{2b}}(\theta_{2b}, \phi_{2b}), \quad (15)$$

де $1/2n_{1b}^2$ і $1/2n_{2b}^2$ – відповідно перший і другий потенціали іонізації атомної частинки $B^{(Z_b-2)+}$; $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ – нормовані сферичні функції, $(r_{ib}, \theta_{ib}, \phi_{ib})$ – сферичні координати i-го електрона в системі координат $\{x,y,z\}$; $B_{1,2}$ – асимптотичні коефіцієнти. Оскільки $\Phi_{2a,2b}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) =$

$= \Phi^{(0)}_{1a,1b}(\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2)$, то подібні до (10)-(15) вирази визначають також асимптотики функцій $\Phi^{(0)}_{2a,2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ при $R >> r_{2b} >> r_{1b}$.

Із виразів (8)-(15) випливає, що обмінні матричні елементи $H^{(1)}_{ab}$ і $H^{(2)}_{ab}$ відповідають двом різним механізмам двоелектронного переходу [6]. Матричний елемент $H^{(1)}_{ab}$ відповідає "перехресним" переходам:

$$|n_{1a}m_{1a}\rangle \to |n_{2b}\ell_{2b}m_{2b}\rangle,\ |n_{2a}m_{2a}\rangle \to |n_{1b}\ell_{1b}m_{1b}\rangle,$$

при яких електрон із зовнішньої (внутрішньої) орбіти молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ переходить на внутрішню (зовнішню) орбіту атома $B^{(Z_b-2)+}$. Матричний елемент $H^{(2)}_{ab}$ відповідає "паралельним" переходам:

$$|n_{1a}m_{1a}\rangle \to |n_{1b}\ell_{1b}m_{1b}\rangle,\ |n_{2a}m_{2a}\rangle \to |n_{2b}\ell_{2b}m_{2b}\rangle,$$

коли електрон із зовнішньої (внутрішньої) орбіти молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ переходить на зовнішню (внутрішню) орбіту атома $B^{(Z_b-2)+}$. Використовуючи вирази (8)-(15), одержимо наступні асимптотики обмінних матричних елементів $H^{(1)}_{ab}$ і $H^{(2)}_{ab}$:

$$H^{(1)}_{ab} \underset{R\to\infty}{\sim} \exp[-(n_{1a}^{-1} + n_{1b}^{-1})R], \qquad (16)$$

$$H^{(2)}_{ab} \underset{R\to\infty}{\sim} \exp\left[-(n_{1a}^{-1} + n_{2a}^{-1} + n_{1b}^{-1} + n_{2b}^{-1})\frac{R}{2}\right]. \qquad (17)$$

Надалі ми обмежимося випадком, коли перші потенціали іонізації обох партнерів $A_p^{(Z_a-2)+}$, $B^{(Z_b-2)+}$ менші будь-якого другого потенціалу іонізації цих частинок, тобто коли $1/n_{2a}, 1/n_{2b} > 1/n_{1a}, 1/n_{1b}$. Ця умова означає, що ефективні заряди Z_a і Z_b не сильно відрізняються. При виконанні вказаних нерівностей на потенціали іонізації матричний елемент $H^{(1)}_{ab}$ спадає при $R \to \infty$ повільніше матричного елемента $H^{(2)}_{ab}$ і для встановлення точної асимптотики H_{ab} матричним елементом $H^{(2)}_{ab}$ у асимптотичній області можна знехтувати.

Як видно зі структури потенціалу обмінної взаємодії $H^{(1)}_{ab}$ (8), інтеграли $<\Phi_{k'b}|\hat{H}_{el}|\Phi_{ka}>$ і $<\Phi_{k'b}|\Phi_{ka}>$ ($k' \neq k$; $k', k = 1,2$) визначаються електронною конфігурацією, що відповідає рознесеним по різним центрам активним електронам, коли зовнішній (слабко зв'язаний) електрон заходить в область чужого атомного (молекулярного) залишку, а внутрішній (більш сильно зв'язаний) – залишається біля свого. Це дозволяє записати двоелектронні координатні хвильові функції Φ_{1a} і Φ_{2b} у потрібній області у вигляді простого добутку одноелектронних орбіталей

$$\Phi_{1a}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)\varphi_{ab}(\vec{r}_1),$$
$$\Phi_{2b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)\varphi_{ba}(\vec{r}_2), \qquad (18)$$

де $\varphi_{ab}(\vec{r}_1)$ – хвильова функція зовнішнього (першого) електрона молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ (другий індекс "b" функції φ_{ab} означає, що розглядається її значення поблизу центру B^{Z_b+}), $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_2)$ – хвильова функція основного електронного стану молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$. Аналогічно, $\varphi_{ba}(\vec{r}_2)$ є хвильовою функцією зовнішнього електрона атомної частинки $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$, а $\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_1)$ – хвильова функція основного стану іона $B^{(Z_b-1)+}$. Подібні представлення мають місце й у випадку функцій $\Phi_{2a,1b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Зазначимо, що для конфігурації рознесених до різних центрів електронів, яка робить основний внесок у шукану обмінну взаємодію $H^{(1)}_{ab}$, запис двоелектронних хвильових функцій через одноелектронні функції (18) є асимптотично точним.

Важливою властивістю функцій Φ_{1a} і Φ_{2b} є їх наближена ортогональність [6]. Тому в матричному елементі $H_{ab}^{(1)}$ (8) ненульовий внесок дає лише міжелектронна взаємодія. У результаті одержимо наступне зображення для шуканої обмінної взаємодії H_{ab} через одноелектронні орбіталі:

$$H_{ab} \underset{R\to\infty}{\cong} (-1)^{S_b} \sum_{m_{1b},m_{2b}} \begin{bmatrix} \ell_{2b} & \ell_{1b} & L_b \\ m_{2b} & m_{1b} & M_{L_b} \end{bmatrix} \times \quad (19)$$

$$\times < \varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) > .$$

Представимо потенціал міжелектронної взаємодії в дипольному наближенні:

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \frac{r_{2a} \mathrm{Y}_1^q(\theta_{2a},\varphi_{2a}) r_{1b} \mathrm{Y}_1^{-q}(\theta_{1b},\varphi_{1b})}{(1+q)!(1-q)!} . \quad (20)$$

Записавши $\mathrm{Y}_1^q(\theta_{2a},\varphi_{2a})$ у системі координат $\{\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}\}$:

$$\mathrm{Y}_1^q(\theta_{2a},\varphi_{2a}) = \sum_{j=-1}^{+1} D_{qj}^{1*}(0,\beta,0) \mathrm{Y}_1^j(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\varphi}_{2a})$$

($D_{km}^{\ell}(\alpha,\beta,\gamma)$ – функції Віґнера), перепишемо (20) у вигляді:

$$\frac{1}{r_{12}} = -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{r_{2a} \mathrm{Y}_1^j(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\varphi}_{2a}) D_{qj}^{1*}(0,\beta,0) r_{1b} \mathrm{Y}_1^{-q}(\theta_{1b},\varphi_{1b})}{(1+q)!(1-q)!} . \quad (21)$$

Підставивши (21) у (19), одержимо наступний вираз для H_{ab}:

$$H_{ab} = -\frac{8\pi}{3R^3} \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{j=-1}^{+1} \frac{1}{(1+q)!(1-q)!} H_{1b} H_{2a} , \quad (22)$$

де

$$H_{1b} = \int \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \varphi_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b}) r_{1b} \mathrm{Y}_1^{-q}(\theta_{1b},\varphi_{1b}) d\vec{r}_{1b} , \quad (23)$$

$$H_{2a} = \int \varphi_{ba}^*(\tilde{\vec{r}}_{2a}) \varphi_a^{(0)}(\tilde{\vec{r}}_{2a}) r_{2a} \mathrm{Y}_1^j(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\varphi}_{2a}) D_{qj}^{1*} d\tilde{\vec{r}}_{2a} . \quad (24)$$

Із (22)-(24) випливає, що хвильові функції $\varphi_a^{(0)}$ та $\varphi_b^{(0)}$ необхідно знати в областях, де вони максимальні. Їх можна вважати відомими, як незбурені хвильові функції основних станів відповідно молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ та атомного іона $B^{(Z_b-1)+}$. Явний вигляд функцій $\varphi_a^{(0)}$ та $\varphi_b^{(0)}$ для модельного потенціалу приведений у наступному розділі.

Як зазначалося у вступі, в роботі [7] в рамках моделі точкового диполя були одержані асимптотики одноелектронних хвильових функцій $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ і $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$ квазімолекулярних систем $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ та $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$ у областях конфігураційного простору двоелектронних координат, що дають основний внесок у асимптотику обмінного матричного елемента (22) – відповідно околах атомного іона B^{Z_b+} та іона полярної молекули A^{Z_a+}. У наступному розділі результати [7] використовуються для обчислення головного члена розкладу матричного елемента двоелектронної обмінної взаємодії H_{ab} за степенями $R^{-1} << 1$.

2. Асимптотика двоелектронної обмінної взаємодії

Для обчислення обмінної взаємодії H_{ab} конкретизуємо вид хвильових функцій, що входять у (23) і (24). Хвильова функція $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1a})$ задовольняє наступне рівняння Шредінґера:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + U_a(r_{1a}) + V_b(r_{1b}) - E_{1a} \right) \varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) = 0 , \quad (25)$$

де $\vec{r}_{1b} = \vec{r}_{1a} - \vec{R}$; $U_a(r_{1a})$ і $V_b(r_{1b})$ - потенціали взаємодії електрона з $A_p^{(Z_a-1)+}$ і B^{Z_b+}. Потенціал $V_b(r_{1b})$ має асимптотику виду

(3). При $1 < r_{1a} << R$ функція $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1a})$ переходить у незбурену хвильову функцію $\varphi_a(\vec{r}_{1a})$ ізольованої полярної молекули (11). Електронна енергія E_{1a} квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-2)+} + B^{Z_b+}$ при $R \to \infty$ збігається до енергії зв'язку $E_{1a}^{(0)}$ ізольованої молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$:

$$E_{1a} \xrightarrow[R\to\infty]{} E_{1a}^{(0)} = -1/2n_{1a}^2 .$$

У рамках моделі точкового диполя вважаємо, що "зовнішній" електрон ізольованої полярної молекули рухається у ефективному аксіально-симетричному потенціалі, що включає взаємодію з кулонівським полем молекулярного залишку та дипольним моментом $\vec{d}_1$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$:

$$U_a(r_{1a}) = -\frac{Z_a - 1}{r_{1a}} - \frac{\vec{d}_1 \vec{\tilde{r}}_{1a}}{r_{1a}^3}. \qquad (26)$$

Використовуючи результати роботи [7], запишемо асимптотику хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ полярної молекули у околі багатозарядного іона B^{Z_b+} у вигляді (у системі координат $\{x, y, z\}$):

$$\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \underset{r_{1b}\approx 1}{\approx} D_a(R) \sum_{\ell \geq |m_{1a}|} (2\ell+1)^{1/2} a_\ell^{m_{1a}} \sum_{k=-\ell}^{+\ell} (-1)^{|k|} D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0) \left[\frac{(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!} \right]^{1/2} \frac{(n_{1a}/2)^{|k|+1/2}}{|k|!} R^{-|k|-1} \times$$
$$\times \sum_{\ell' \geq |k|} (2\ell'+1) \frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})}{r_{1b}} P_{\ell'}^{|k|}(\theta_{1b}) e^{ik\phi_{1b}}. \qquad (27)$$

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

$$\frac{d^2 f_{1\ell'}^{(0)}}{dr^2} + 2\left(E_{1a} - V_b - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right) f_{1\ell'}^{(0)} = 0 . \quad (28)$$

Величина $D_a(R)$ в (27) визначається наступним співвідношенням:

$$D_a(R) = \frac{-1}{2\pi^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)} \left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e} \right)^{n_{1a}Z_b} \left(\frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e} \right)^{n_{1a}(Z_a-1)} \exp(-\mathrm{I}_a(R)), \qquad (29)$$

де $\Gamma(x)$ – гамма функція; інші позначення приведені в [7]. Бар'єрний інтеграл $\mathrm{I}_a(R)$ в (29) має вигляд:

$$\mathrm{I}_a(R) = \int_{z_{1a}}^{z_{2a}} |p_a(z)| dz . \qquad (30)$$

Тут $p_a(z)$ – квазіімпульс при русі електрона уздовж осі $\vec{R}$:

$$p_a^2(z_a) = 2\left(|E_{1a}| - \frac{Z_a - 1}{z_a} - \frac{Z_b}{R - z_a} \right),$$

z_a – компонента вектора $\vec{r}_a$ уздовж $\vec{R}$, а z_{1a}, z_{2a} – точки повороту на між'ядерній осі: $p_a(z_{1a}) = p_a(z_{2a}) = 0$.

У роботі [7] для знаходження $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ використовувався асимптотичний розклад бар'єрного інтеграла, одержаний у [9]. Точне обчислення бар'єрного інтеграла $\mathrm{I}_a(R)$ дає наступний результат (метод обчислення приведений у праці [10]):

$$\mathrm{I}_a(R) = \frac{1}{n_{1a}\sqrt{(R-z_{1a})z_{2a}}} \{ [-R^2 + (z_{1a}+z_{2a})R - z_{1a}z_{2a}] F(k_a) + (R-z_{1a}) z_{2a} E(k_a) +$$
$$+ [R^2 - (z_{1a} - 2z_{2a})R + z_{1a}z_{2a} + z_{2a}^2] \Pi(\nu_a, k_a) \} , \qquad (31)$$

де $F(k)$, $\mathrm{E}(k)$ і $\Pi(\nu,k)$ – повні еліптичні інтеграли відповідно першого, другого та третього роду, а

$$\nu_a=\frac{z_{2a}-z_{1a}}{R-z_{1a}},\quad k_a=\left(\frac{\nu_a R}{z_{2a}}\right)^{1/2}.$$

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

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

де $V_a(r_a)$ – потенціал взаємодії електрона з молекулярним залишком $A_p^{Z_a+}$, а $U_b(r_b)$ – потенціал взаємодії електрона зі сферично симетричним полем багатозарядного іона $B^{(Z_b-)1+}$. У рамках моделі точкового диполя потенціал $V_a(r_a)$ запишемо у вигляді

$$V_a(r_{2a})=-\frac{Z_a}{r_{2a}}-\frac{\vec{d}_2\tilde{\vec{r}}_{2a}}{r_{2a}^3}, \qquad (32)$$

$\vec{d}_2$ – дипольний момент молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$. Потенціал $U_b(r_{2b})$ має наступну асимптотику:

$$U_b(r)\xrightarrow[r\to\infty]{}-(Z_b-1)/r.$$

При $1<r_{2b}<<R$ функція $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2b})$ збігається до незбуреної хвильової функції $\varphi_b(\vec{r}_{2b})$ ізольованого іона $B^{(Z_b-2)+}$. Тоді асимптотику хвильової функції $\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)$ іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного іона $A_p^{Z_a+}$ можна представити у виді [7]:

$$\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)\underset{r_{2a}\approx 1}{\approx} D_b(R)\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\ge|\tilde{m}|}\sum_{\mu\ge|\tilde{m}|}(-1)^{\lambda+|\tilde{m}|}a_\lambda^{\tilde{m}}a_\mu^{\tilde{m}}\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times D^{\mu^*}_{m_{1b}\tilde{m}}(0;\beta;0)\frac{\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}}(r_{2a})}{r_{2a}}P_\lambda^{|\tilde{m}|}\left(\tilde{\theta}_{2a}\right)e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}. \qquad (33)$$

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

$$\frac{d^2\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}}}{dr^2}+2\left(E_{1b}+\frac{Z_a}{r}-\frac{s_{\tilde{\ell}}(s_{\tilde{\ell}}+1)}{2r^2}\right)\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}}=0. \qquad (34)$$

Величина $D_b(R)$ дається виразом:

$$D_b(R)=\frac{(-1)^{\ell_{1b}+1}B_1}{2\pi^{1/2}|m_{1b}|!}\left(\frac{n_{1b}}{2}\right)^{|m_{1b}|+1}\left(\frac{n_{1b}^2}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)}Z_a^{n_{1b}Z_a}(Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)}\times$$
$$\times\left[\frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{2(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}R^{-|m_{1b}|-1}\exp(-\mathrm{I}_b(R)), \qquad (35)$$

а $\mathrm{I}_b(R)$ – бар'єрний інтеграл:

$$\mathrm{I}_b(R)=\int_{z_{1b}}^{z_{2b}}|p_b(z)|dz. \qquad (36)$$

Квазіімпульс $p_b(z)$ має вид:

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

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

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

Обчисливши бар'єрний інтеграл $\mathrm{I}_b(R)$ (36), одержимо:

$$\mathrm{I}_b(R)=\frac{1}{n_{1b}\sqrt{(R-z_{1b})z_{2b}}}\Big\{\Big[-R^2+(z_{1b}+z_{2b})R-z_{1b}z_{2b}\Big]F(k_b)+(R-z_{1b})z_{2b}E(k_b)+$$
$$+\Big[R^2-(z_{1b}-2z_{2b})R+z_{1b}z_{2b}+z_{2b}^2\Big]\Pi(\nu_b,k_b)\Big\}, \qquad (37)$$

$$\nu_b=\frac{z_{2b}-z_{1b}}{R-z_{1b}},\quad k_b=\left(\frac{\nu_b R}{z_{2b}}\right)^{1/2}. \qquad (38)$$

Для обчислення двоелектронного матричного елемента H_{ab} (22) необхідно визначити функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ та $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{2a})$, що є розв'язками відповідно рівнянь (28) та (34). У якості потенціалу $V_b(r_b)$ візьмемо модельний потенціал виду:

$$V_b(r_b)=-\frac{Z_b}{r_b}+\frac{C}{r_b^2}. \qquad (39)$$

Хвильові функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ виражаються у цьому випадку через функції Уіттекера [6]:

$$f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})=\left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b}\frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)}\times$$
$$\times\mathrm{M}_{n_{1a}Z_b;s_{\ell'}+1/2}(2r_{1b}/n_{1a}), \qquad (40)$$

де

$$s_{\ell'}=\sqrt{(\ell'+1/2)^2+2C}-1/2. \qquad (41)$$

Нормована хвильова функція електрона "1" у основному стані іона $B^{(Z_b-1)+}$ для модельного потенціалу (39) має вид:

$$\varphi_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})=B_2 r_{1b}^{s_{\ell_{2b}}}e^{-r_{1b}/n_{2b}}\mathrm{Y}_{\ell_{2b}}^{m_{2b}}(\theta_{1b},\varphi_{1b}), \qquad (42)$$

$$B_2=\left(\frac{2}{n_{2b}}\right)^{s_{\ell_{2b}}+3/2}\frac{1}{\Gamma^{1/2}(2s_{\ell_{2b}}+3)}. \qquad (43)$$

Запишемо розв'язок рівняння (34):

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}}^{(0)}(r_{2a})=\left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b}Z_a}\frac{\Gamma(1+s_{\tilde{\ell}}-n_{1b}Z_a)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}}+2)}\times$$
$$\times\mathrm{M}_{n_{1b}Z_a;s_{\tilde{\ell}}+1/2}(2r_{2a}/n_{1b}). \qquad (44)$$

Нормована хвильова функція електрона "2" у основному стані молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ в рамках моделі точкового диполя (32) має вид [2, 10]:

$$\varphi_a^{(0)}(\tilde{\vec{r}}_{2a})=A_2 r_{2a}^{n_{2a}Z_a-1}e^{-r_{2a}/n_{2a}}\sum_{k\geq|m_{2a}|}b_k^{m_{2a}}\mathrm{Y}_k^{m_{2a}}(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\varphi}_{2a}), \qquad (45)$$

$$A_2=\frac{1}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{2a}Z_a)}\left(\frac{2}{n_{2a}}\right)^{n_{2a}Z_a+1}. \qquad (46)$$

Обчисливши інтеграл (23) з одержаними виразами для хвильових функцій (27) та (42), знайдемо H_{1b}:

$$H_{1b}=D_a(R)B_2\sqrt{3(2\ell_{2b}+1)}\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}\sqrt{2\ell+1}\,a_\ell^{m_{1a}}\sum_{k=-\ell}^{+\ell}\left(\frac{n_{1a}}{2}\right)^{|k|+1/2}D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0)\sqrt{\frac{(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!}}\frac{R^{-|k|-1}}{|k|!}\times$$
$$\times\sum_{\ell'\geq|k|}(-1)^{-\ell'}(2\ell'+1)\sqrt{\frac{(\ell'+|k|)!}{(\ell'-|k|)!}}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ k & m_{2b} & -q\end{pmatrix}J_b(n_{2b},s_{\ell'}), \qquad (47)$$

де

$$J_b(n_{2b},s_{\ell'})=\left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1}\frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)\Gamma(s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)}\left(\frac{n_{1a}n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}}\right)^{s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4}\times$$
$$\times{}_2F_1\left(-n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1,s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4;2s_{\ell'}+2;\frac{2n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}}\right), \qquad (48)$$

${}_2F_1(...)$ – гіпергеометрична функція, а $(:::)$ - 3j – символи Віґнера. Аналогічно обчислюється інтеграл (24) з хвильовими функціями (33) та (45). Результат має вид:

$$H_{2a} = D_b(R)A_2\sqrt{3}D^{1*}_{qj}(0,\beta,0)\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}a^{\tilde{m}}_{\lambda}a^{\tilde{m}}_{\mu}D^{\mu*}_{m_{1b}\tilde{m}}(0,\beta,0)\sqrt{\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}}\sqrt{2\lambda+1}\times$$

$$\times\sum_{n\geq|m_{2a}|}b^{m_{2a}}_{n}\sqrt{2n+1}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ \tilde{m} & m_{2a} & j\end{pmatrix}J_a(n_{2a},s_{\tilde{\ell}}). \qquad (49)$$

Тут

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

$$\times{}_2F_1\left(-n_{1b}Z_a+s_{\tilde{\ell}}+1,n_{2a}Z_a+s_{\tilde{\ell}}+3;2s_{\tilde{\ell}}+2;\frac{2n_{2a}}{n_{2a}+n_{1b}}\right). \qquad (50)$$

Висновки

У даній роботі одержано аналітичне зображення у термінах повних еліптичних інтегралів для головного члена розкладу експоненціально малої двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з атомним іоном у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії. Отриманий результат (22), (47)-(50) є достатньо загальним, що містить різноманітні граничні випадки. Так, якщо замість точного обчислення бар'єрних інтегралів $I_{a,b}(R)$ використати їх асимптотичні розклади із [9], то одержане при цьому представлення для H_{ab} у границі об'єднаних атомів полярної молекули переходить у відповідний результат роботи [11].

Література

1. Otranto S., Olson R.E. Charge exchange and X-ray emission cross sections for multiply charged ions colliding with H_2O // Phys. Rev. A. - 2008. - Vol.77. - 022709.
2. Khoma M.V., Imai M., Karbovanets O.M., Kikuchi Y., Saito M., Haruyama Y., Karbovanets M.I., Kretinin I.Yu., Itoh A., Buenker R.J. A simple theoretical approach of charge transferprocesses in collisions of atomic ions with polar targets // Chem. Phys. - 2008. - Vol.352. - P. 142-146.
3. Khoma M.V., Imai M., Karbovanets O.M., Kikuchi Y., Saito M., Haruyama Y., Karbovanets M.I., Kretinin I.Yu., Itoh A., Buenker R.J. Charge transfer processes in collisions of slow highly charged ions with polar molecules CO and C3H8 // J. Phys.: Conf. Ser. - 2009. - Vol.163. - 012055.
4. Kharchenko V., Rigazio M., Dalgarno A., Krasnopolsky V.A.. Charge Abundances of the solar wind ions inferred from cometary X-ray spectra // Astrophys. J. Lett. - 2003. - Vol.585. - P. L73-L75.
5. Chernov V.E., Danilyan A.V., Zon B.A. Electron exchange between a dipole-bound anion and a polar molecule and dimer formation in dipole-bound anions // Phys. Rev. A - 2009. - Vol.80. – 022702.
6. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems // Physics Peports. – 1988. – Vol.166. – №1. – P. 1-87.
7. Карбованець О.М. Хвильові функції квазімолекулярної системи "іон + полярна молекула" // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Фізика. – 2008. – № 23. – С. 45-52.
8. Khoma M.V., Karbovanets O.M., Karbovanets M.I., Buenker R.J. On the

semiclassical approach in the theory of ion-diatomic exchange interaction: its application to charge exchange reactions // Phys. Scr. - 2008. - Vol.78. – 065201.
9. Чибисов М.И. Обменное взаимодействие атома с многозарядным ионом // ЖТФ. - 1981. – Т.51. - Вып.3. – С. 470-474.
10. Карбованець О.М., Карбованець М.І., Лазур В.Ю., Хома М.В. Метод поверхневих інтегралів в теорії обмінної взаємодії полярної молекули з багатозарядним іоном // ЖФД. - 2010. – Т.14. – № 4. – 4301 (11 с.).
11. Карбованец М.И., Лазур В.Ю., Чибисов М.И. Нерезонансный обмен двумя электронами // ЖЭТФ. - 1984. – Т.86. - Вып.1. – С. 84 - 93.

TWO-ELECTRON EXCHANGE INTERACTION BETWEEN POLAR MOLECULES AND IONS

O.M. Karbovanets, M.I. Karbovanets

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

An analytic expression for the matrix element of two-electron exchange interaction which describes two-electron transfer in slow collisions between polar molecules and ions in terms of the complete elliptic integrals is obtained within the framework of the asymptotic theory.

Key words: polar molecules, slow collisions, two-electron exchange interaction, asymptotic theory.

ДВУХЭЛЕКТРОННОЕ ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ С ИОНАМИ

А.М. Карбованец, М.И. Карбованец

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

В рамках асимптотической теории получено аналитическое представление в терминах полных эллиптических интегралов для матричного элемента двухэлектронного обменного взаимодействия, ответственного за процесс двухэлектронной перезарядки при медленных столкновениях ионов с полярными молекулами.

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