

ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО И ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ИОНОВ

*М. И. Чибисов**

*Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт ядерного синтеза
123182, Москва, Россия*

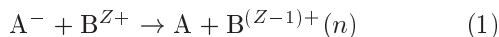
Поступила в редакцию 16 февраля 2001 г.

Исследуется столкновение отрицательного и положительного атомных ионов. Волновая функция ионного состояния выражается через кулоновскую функцию Грина. Нормирование этой функции позволяет полностью описать систему двух ионов. Обменные матричные элементы оказываются равными суммам произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям. Эти суммы выражаются через квадратичную форму волновой функции состояния с равными нулю угловыми квантовыми числами $l = m = 0$. Исследуется эффект неадиабатической связи квазипересекающихся термов с другими термами системы, который существенно увеличивает сечение одноэлектронного захвата.

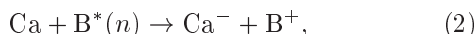
PACS: 34.10.+x, 34.70.+e

1. ВВЕДЕНИЕ

В работе исследуются столкновения отрицательных и положительных атомных ионов. Изучается процесс одноэлектронного захвата



при малых скоростях столкновения $v \ll v_0 = 2.19 \cdot 10^8$ см/с. Сечение одноэлектронного захвата в столкновении H^- с протоном, $H^- + H^+ = H + H(n)$, и некоторыми другими однократными положительными ионами ранее вычислялось в работах [1–12] и измерялось в [13–16]. Сечение рекомбинации H^- при столкновении с α -частицей, $H^- + He^{++} = H + He^+(n)$, измерялось экспериментально [17, 18] и рассчитывалось теоретически [17, 19] (см. также [20, 21]); столкновение $H^- + \{Ne^{3+}, Ar^{3+}\}$ изучалось в экспериментальных измерениях [22, 23] и в работе [24]. Сечение образования иона Ca^- в обратной реакции



рассчитывалось в работах [25–27] и измерялось в работах [28–30].

Свойства сталкивающейся системы, которая может образовать пару противоположно заряженных

ионов, определяются пересечением термов. Вероятность реакций одноэлектронного обмена (1), (2) при малых скоростях столкновения существенно возрастает при наличии таких пересечений. Поскольку энергии связи отрицательных ионов малы, ионный терм пересекает термы высоковозбужденных состояний с большими значениями главного квантового числа n . Такие состояния любого атома близки по своим свойствам к чисто кулоновским состояниям, энергии которых не зависят (или слабо зависят) от орбитальных квантовых чисел l и m . Следовательно, в столкновениях (1), (2) ионный терм пересекает сложные многообразия вырожденных состояний, число которых для каждого n равно n^2 .

В ранних работах [31–36] для исследования реакции (1) использовалось приближение потенциала нулевого радиуса, приближение δ -потенциала, которое применимо для случая таких отрицательных ионов, слабосвязанный электрон которых не имеет орбитального момента, как, например, для иона H^- . Уровни энергии в этих работах определялись при решении трансцендентного уравнения, содержащего логарифмическую производную кулоновской функции Грина. При этом получалось, что для каждого пересечения, для каждого n из полного числа n^2 состояний только одно взаимодействует с ионным состоянием. Энергии же остальных $n^2 - 1$ состояний, так называемых «пассивных» состояний, ион-

*E-mail: chib@nfi.kiae.ru

ным термом не возмущаются, и в конкретных расчетах [33] эти состояния не учитывались.

В действительности же «пассивные» состояния принимают участие в процессах (1), (2). Хотя энергии «пассивных» состояний не возмущаются, их волновые функции зависят от времени, ибо они получают при перестройке базиса кулоновских функций и оказываются зависящими от расстояния между сталкивающимися ионами. Адиабатический матричный элемент от производной по времени между «активным» и «пассивными» состояниями не равен нулю. В данной работе строится полный адиабатический базис волновых функций, который используется при решении адиабатической системы уравнений сильной связи.

В используемом приближении волновая функция внешнего слабосвязанного электрона выражается через кулоновскую функцию Грина, которая равна линейной комбинации волновых функций ионного и ковалентного состояний. Эта функция, нормированная на единицу как волновая функция связанного состояния с отрицательной энергией [7, 8], подробно исследуется на полуплоскости E, R (энергия, межъядерное расстояние, $-\infty \leq E \leq +\infty$, $0 \leq R \leq \infty$). Это исследование позволило найти величины раздвижения энергий адиабатических термов при квазипересечениях и вычислить также все матричные элементы между адиабатическими состояниями, т. е. позволило полностью описать систему $A^- + B^{Z+}$. Такой подход позволяет рассматривать случаи отрицательных ионов с любым орбитальным моментом L .

В настоящей статье рассматриваются случаи $L = 0$ (H^-) и $L = 1$ (Ca^-). Найдено, что величина раздвижения термов при квазипересечениях выражается через суммы произведений кулоновских волновых функций по вырожденным состояниям, т. е. по угловым квантовым числам l, m . Анализ замкнутого выражения для кулоновской функции Грина, найденного Хостлером и Праттом [37, 38], позволяет выразить эти суммы через квадратичную форму волновой функции только одного состояния с равными нулю угловыми квантовыми числами $l = m = 0$. Такие суммы, описывающие поведение отрицательного иона с нулевым орбитальным моментом $L = 0$ в поле положительного иона, были вычислены ранее [39–41], а аналогичные суммы для ионов с моментом $L = 1$ вычисляются в данной работе.

Исследуется также следующий эффект неадиабатичности, обсуждавшийся ранее [24] в приближении атомного базиса. Если ионный терм квазипересекает n -й ковалентный терм, то матричный элемент

между ионным состоянием и другим ковалентным состоянием n' испытывает резкий скачок, из-за которого заселенность состояния n' возрастает. Этот эффект оказывается довольно сильным. Он заметно увеличивает полное сечение одноэлектронного захвата (1).

В статье используется атомная система единиц: $e^2 = m = \hbar = 1$.

2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОНА

Волновая функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ слабосвязанного электрона системы $A^- + B^{Z+}$ является решением волнового уравнения

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

где $V(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|)$ — потенциальная энергия взаимодействия слабосвязанного электрона с остовом атома A . Волновая функция $\Phi_0(\mathbf{r})$ невозмущенного отрицательного иона A^- удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) - E_0\right) \Phi_0(\mathbf{r}) = 0. \quad (4)$$

Рассмотрим функцию Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$, являющуюся решением уравнения:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{r} - E\right) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}), \quad (5)$$

и спектральное разложение которой по собственным функциям кулоновского поля равно [42]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \sum_{nlm} \frac{\psi_{nlm}(\mathbf{r})\psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{E_n - E}, \quad (6)$$

где сумма означает суммирование по дискретным состояниям с отрицательной энергией и интегрирование по континууму. В сферических координатах кулоновские собственные функции связанных состояний с отрицательной энергией равны [43]:

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(\mathbf{r}) &= f_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \\ Y_{lm}(\theta, \phi) &= N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\frac{\exp(im\phi)}{\sqrt{2\pi}}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_{nl}}{dr} + 2\left(E_n + \frac{Z}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2}\right) f_{nl} = 0, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} f_{nl}(r) &= N_{nl} \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l \exp\left(\frac{-Zr}{n}\right) \times \\ &\times F\left(-n+l+1; 2l+2; \frac{2Zr}{n}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$E_n = -Z^2/2n^2, \quad N_{nl} = \frac{2Z^{3/2}}{n^2(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}},$$

$$N_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}.$$

С помощью функции Грина вместо дифференциального уравнения (3) можно написать интегральное уравнение

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) V(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|) \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (10)$$

Эффективный размер потенциала V относительно мал, и мы можем разложить функцию Грина в ряд Тейлора по переменной \mathbf{r}' в точке $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \approx G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) + \left. \frac{dG}{d\mathbf{r}'} \right|_{\mathbf{r}'=\mathbf{R}} (\mathbf{r}' - \mathbf{R}) + \dots \quad (11)$$

Для больших межъядерных расстояний, удовлетворяющих условию

$$\gamma R \gg 1, \quad \gamma = \sqrt{-2\varepsilon_0}, \quad (12)$$

возмущение отрицательного иона положительным является малым, оно сводится к сравнительно малому поляризованному смещению его уровня энергии ε_0 . Для H^- величины $\varepsilon_0 = -0.75421$ эВ = -0.027716 ат.ед., $\gamma = 0.23544$ и из условия (12) следует, что межъядерные расстояния $R \gg 4.25a_0$ (a_0 — боровский радиус). Для $\text{Ca}^-(4s^24p)$, имеющего два связанных уровня, две компоненты тонкой структуры с полными моментами $j = 1/2$ и $3/2$ равны: $\varepsilon_0^{1/2} = -0.02455$ эВ, $\gamma_{1/2} = 0.04248$, $R \gg 24a_0$ и $\varepsilon_0^{3/2} = -0.01973$ эВ, $\gamma_{3/2} = 0.03808$, $R \gg 26a_0$. Расстояния, которые вносят основной вклад в сечения изучаемых процессов, более чем в 10 раз превосходят эти граничные расстояния, см. ниже, так что условие (12) выполняется с большим запасом, и в интеграл уравнения (10) можно подставлять невозмущенную волновую функцию ионного состояния.

2.1. Отрицательный ион с нулевым орбитальным моментом, $L = 0$

Рассмотрим вначале отрицательный ион, слабо-связанный электрон которого не обладает орбитальным моментом, $L = 0$. Волновая функция невозму-

щенного отрицательного иона в этом случае может быть выбрана равной:

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

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

что является пределом волновой функции ионного состояния Φ при бесконечном межъядерном расстоянии.

Подставляя в интеграл (10) функцию (13) и разложение функции Грина (11), найдем, что для $L = 0$ волновая функция внешнего электрона равна функции Грина при $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx C_0 G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad (14)$$

так как для $L = 0$ функция Φ_0 не зависит от углов и вклад от второго члена разложения (11) обращается в нуль. Вклады от высших членов разложения (11) пропорциональны положительным степеням малой энергии связи отрицательного иона $|\varepsilon_0|^p \ll 1$, $p \geq 1$, и ими можно пренебречь. Константа C_0 в (14) определяется нормировкой.

Замкнутое выражение для кулоновской функции Грина было найдено Хостлером и Пратом [37, 38]¹⁾:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times$$

$$\times \left[W(\tau_x)M'(\tau_y) - W'(\tau_x)M(\tau_y) \right], \quad (15)$$

$$\tau_{\{x,y\}} = \frac{\{x,y\}}{\nu}, \quad x = r + r' + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|,$$

$$y = r + r' - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \quad \nu \equiv \frac{1}{\sqrt{-2E}}. \quad (16)$$

Функции Уиттекера $W(\tau)$ и $M(\tau)$ имеют в (15) индексы $Z\nu$ и $1/2$ и являются решениями уравнения [44]:

$$W''_{Z\nu,1/2}(\tau) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{Z\nu}{\tau} \right) W_{Z\nu,1/2}(\tau) = 0 \quad (17)$$

и аналогичного для функции $M_{Z\nu,1/2}(\tau)$. В пределе $E \rightarrow E_n$, когда $Z\nu \rightarrow n$, уравнение (17) при замене переменных $\tau = 2Zr/n$ переходит в уравнение для кулоновской функции $\phi_{n0} = r\psi_{n0}(r)$ для состояния с нулевым орбитальным моментом $l = 0$:

$$\frac{d^2\phi_{n0}}{dr^2} + 2 \left(E_n + \frac{Z}{r} \right) \phi_{n0} = 0. \quad (18)$$

¹⁾ Наше определение функции Грина, формулы (6) и (15) отличаются от таковых в [37, 38] множителем (-2) .

Функция Уиттекера M выражается через линейную комбинацию функций $W_{Z\nu}(\tau)$ и $W_{-Z\nu}(-\tau)$ [44]:

$$\Gamma(1 - Z\nu)M_{Z\nu,1/2}(\tau) = (-1)^{1+Z\nu} \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{\Gamma(1 + Z\nu)} \times \\ \times W_{Z\nu,1/2}(\tau) + (-1)^{Z\nu} W_{-Z\nu,1/2}(-\tau), \quad (19)$$

причем функция $W_{Z\nu}(\tau)$ экспоненциально убывает, а $W_{-Z\nu}(-\tau)$ экспоненциально возрастает при $\tau \rightarrow \infty$.

Используя линейную комбинацию (19), функцию Грина (15) можно записать при $\mathbf{r}' = \mathbf{R}$ в виде суммы двух членов:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{(-1)^{1+Z\nu}}{2\pi} \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{\Gamma(1 + Z\nu)} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) + \\ + \frac{(-1)^{Z\nu}}{2\pi} G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad (20)$$

$$G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \frac{W_+(\tau_x)W'_+(\tau_y) - W'_+(\tau_x)W_+(\tau_y)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (21)$$

$$G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \\ = \frac{W_+(\tau_x)W'_-(\tau_y) - W'_-(\tau_x)W_-(\tau_y)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (22) \\ \mathbf{r}' = \mathbf{R},$$

где $W_+ \equiv W_{Z\nu,1/2}(\tau)$, $W_- \equiv W_{-Z\nu,1/2}(-\tau)$. Функции W_+ и W_- нерегулярны в нуле, но их линейная

комбинация (19), т. е. функция M , регулярна в нуле. Соответственно, функции G_1 и G_2 нерегулярны в пределе $\mathbf{r} \rightarrow 0$ или $\mathbf{r}' \rightarrow 0$, но их сумма, т. е. полная функция Грина (15), регулярна в этих пределах. Функцию G_2 можно назвать ионной частью функции Грина, а функцию G_1 — ковалентной частью.

Энергии связи отрицательных ионов ε_0 малы, и нас интересуют малые величины энергии E системы $\text{H}^- + \text{A}^{Z+}$. Для таких энергий можно использовать либо асимптотику функций Уиттекера по индексу $Z\nu \rightarrow \infty$ [45], либо вычислять их в квазиклассическом приближении для решения уравнения (17). Мы используем квазиклассическое приближение [7], согласно которому решения уравнения (17) в подбарьерной области равны

$$W_{Z\nu,1/2}(\tau) = C_1 \frac{\exp\left(-\int_{\tau_0}^{\tau} |p(\tau')| d\tau'\right)}{(1 - \tau_0/\tau)^{1/4}}, \\ \exp\left(+\int_{\tau_0}^{\tau} |p(\tau')| d\tau'\right) \quad (23) \\ W_{-Z\nu,1/2}(-\tau) = C_2 \frac{\exp\left(+\int_{\tau_0}^{\tau} |p(\tau')| d\tau'\right)}{(1 - \tau_0/\tau)^{1/4}}, \\ |p(\tau)| = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{Z\nu}{\tau}}, \quad \tau > \tau_0 \equiv 4Z\nu.$$

После интегрирования получаем функции W [7]:

$$W(\tau) = \frac{\exp\left(\pm \frac{1}{2} \sqrt{\tau(\tau - \tau_0)} \pm Z\nu \pm 2Z\nu \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau - \tau_0}}{2Z\nu}\right)}{(1 - \tau_0/\tau)^{1/4}}, \quad (24)$$

где знак «+» соответствует функции $W_{-Z\nu,1/2}(-\tau)$, знак «-» — функции $W_{Z\nu,1/2}(\tau)$. При этом функция M равна линейной комбинации (19) с учетом соотношений (24).

Асимптотика функций Уиттекера W_{\pm} при $\tau \rightarrow \infty$ равна [44]:

$$W_{Z\nu,1/2}(\tau) \approx \tau^{Z\nu} \exp\left(-\frac{\tau}{2}\right) \left(1 - \frac{Z\nu(Z\nu - 1)}{\tau} + \frac{Z\nu(Z\nu - 1)^2(Z\nu - 2)}{2\tau^2} + \dots\right), \\ W_{-Z\nu,1/2}(-\tau) \approx \tau^{-Z\nu} \exp\left(\frac{\tau}{2}\right) \left(1 + \frac{Z\nu(Z\nu + 1)}{\tau} + \frac{Z\nu(Z\nu + 1)^2(Z\nu + 2)}{2\tau^2} + \dots\right). \quad (24a)$$

Отметим, что для высоковозбужденных состояний, когда $Z\nu \geq 3-5$, второй и третий члены этих асимптотических разложений становятся малыми на сравнительно больших расстояниях, в 3-4 раза превышающих размер области классически разрешенного движения $r_\nu = Z|E|^{-1}$ для данной энергии E . Вычисление же функций W по формулам (24a) с

тремя членами асимптотического разложения обеспечивает довольно высокую точность ($\sim 1\%$) вплоть до расстояний равных и меньших r_ν .

Квазиклассическое представление (24) функций W_{\pm} удобно использовать для исследования ионной части функции Грина G_2 в окрестности отрицатель-

ного иона, т. е. при $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \ll R$. Проведя соответствующее разложение, получаем:

$$G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) \approx \frac{\exp(-\gamma_{scl}|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (25)$$

$$|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \ll R, \quad \gamma_{scl}(R) \equiv \sqrt{-2(E + Z/R)}.$$

Форма этой функции такая же, как у невозмущенной функции (13). Если же энергия E равна энергии отрицательного иона в нулевом приближении:

$$E \approx E_0(R) = \varepsilon_0 - \frac{Z}{R}, \quad (26)$$

то у функций (25) и (13) совпадают и показатели экспонент $\gamma_{scl} = \gamma$. Для нескольких значений энергии E произведение $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|G_2$ вычислялось точно, с использованием рядов по положительным степеням аргумента для функций Уиттекера [44]. Полученный результат сравнивался с формулой (25). Расхождения не превышали нескольких процентов, т. е. квазиклассическое приближение оказывается весьма точным.

Функция G_1 не имеет особенности при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$ и ее поведение в окрестности отрицательного иона можно найти при разложении выражения (21) в ряд Тейлора по степеням $\tau_x - \tau_0$ и $\tau_y - \tau_0$. Результат такого разложения имеет вид

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

$$\approx \frac{\nu}{2} \left[\left(\frac{dW_+}{dR} \right)^2 + 2 \left(E + \frac{Z}{R} \right) W_+^2 \right]_{\tau=2R/\nu} -$$

$$- \frac{Z\nu}{2} (r - R) \frac{W_+^2(2R/\nu)}{R^2} + \dots \quad (27)$$

Первый член этого разложения определяет величину раздвижения термов при квазипересечениях.

Обратимся теперь к нормированию функции Грина, рассматриваемой в качестве волновой функции (см. соотношение (14)). Нормированную волновую функцию $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ можно записать в виде

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

$$\left. - W'\left(\frac{x}{\nu}\right)M\left(\frac{y}{\nu}\right) \right], \quad (28)$$

$$N(R) = \left[\int \left(W\left(\frac{x}{\nu}\right)M'\left(\frac{y}{\nu}\right) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - W'\left(\frac{x}{\nu}\right)M\left(\frac{y}{\nu}\right) \right)^2 \frac{d\tau}{(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \right]^{-1/2},$$

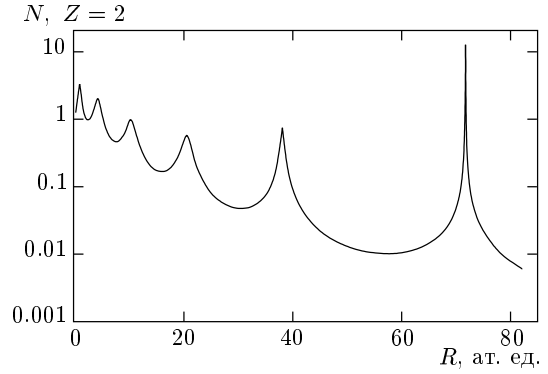


Рис. 1. Нормировочный фактор N как функция межъядерного расстояния R для системы $\text{H}^- + \text{He}^{++}$

или в виде

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 2\pi N_0 B(R) G(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) =$$

$$= \frac{N(R)}{\Gamma(1 + Z\nu)} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) + B(R) N_0 G_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E), \quad (29)$$

где

$$B(R) \equiv \frac{N(R)}{N_0 \Gamma(1 - Z\nu)}. \quad (30)$$

При вычислении нормировочного фактора $N(R)$ численное интегрирование по положительным степеням аргумента проводилось с использованием рядов для функций Уиттекера W и M [44]. Энергия считалась зависящей от межъядерного расстояния посредством соотношения нулевого приближения (26). Подробно вопрос об энергии рассматривается в разд. 4. Найденные функции $N(R)$, $B(R)$ показаны на рис. 1 и 2 для $Z = 2$. Как видно из рис. 1, нормировочный коэффициент $N(R)$ имеет резкие максимумы при пересечениях термов, когда $E = E_n = -Z^2/2n^2$.

Вдали от пересечений термов, когда подынтегральное выражение в (28) велико, а нормировочный коэффициент $N(R)$ мал, главным в линейной комбинации (19) является экспоненциально возрастающий член (аргумент функции M меняется в пределах $0 \leq \tau_y \leq 2R/\nu$). Вблизи же пересечений главным в (19) является экспоненциально убывающий член, подынтегральное выражение в (28) при этом мало и $N(R)$ велик.

На рис. 2 показана функция $B(R)$. Вдали от пересечений термов, когда экспоненциально возрастающий член является главным в (19), функция $B(R)$ близка к 1. При этом в нормированной функции Грина, формула (29), первый член, содержащий G_1 ,

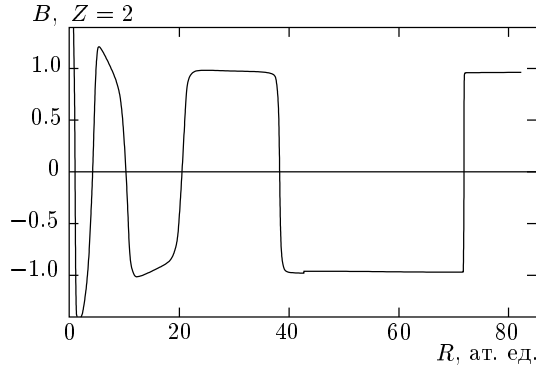


Рис. 2. Зависимость функции B от межъядерного расстояния R для системы $H^- + He^{++}$

является малым, а второй член с G_2 совпадает с невозмущенной функцией (13). Второй член в (29) при любых расстояниях R определяется выражением (25), а при энергии нулевого приближения (26), когда $\gamma_{scl} = \gamma$, второй член в (29), а следовательно и вся ионная функция $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ близки к невозмущенной функции (13). При этом электрон находится в основном около отрицательного иона. При пересечениях термов, когда экспоненциально убывающий член в (19) становится главным, а функция $B(R)$ уменьшается до нуля, электрон переходит к положительно заряженному центру. В формуле (29) главным становится первый член с G_1 .

Используя спектральное представление (6) для функции Грина, можно написать аналогичное представление для волновой функции внешнего электрона

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n C_n(E) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (31)$$

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

$$\begin{aligned} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{Q_n(R)}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l J_{nlm}(\mathbf{R}) \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}), \quad (32) \end{aligned}$$

$$J_{nlm}(\mathbf{R}) \equiv \frac{\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\sqrt{Q_n(R)}} = \int \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (32a)$$

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

$$C_n(E) = -\frac{2\pi N_0 B(E)}{E - E_n} Q_n^{1/2}(R), \quad (33)$$

$$Q_n(R) \equiv \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^l \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2. \quad (34)$$

Заметим, что используя правило сложения сферических функций Y_{lm} [43]:

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\nu_1) Y_{lm}(\nu_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \alpha), \quad (35)$$

где α — угол между единичными векторами ν_1 и ν_2 , сумму в (32), через которую выражается функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, можно записать в виде однократной суммы только по квантовому числу l :

$$\begin{aligned} \hat{Q}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{r}, \mathbf{R}}) f_{nl}(r) f_{nl}(R). \quad (36) \end{aligned}$$

Из (36) следует, что сумма $\hat{Q}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ не зависит от ориентации оси z системы координат, в которой определены функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$.

Исследование предела кулоновской функции Грина при $E \rightarrow E_n$ позволило выразить суммы (32), (34) через квадратичную форму волновой функции только одного состояния с нулевыми орбитальными квантовыми числами $l = m = 0$ [39, 40]:

$$\begin{aligned} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{\hat{Q}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\sqrt{Q_n(R)}}, \\ \hat{Q}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{4Z^2}{n^2} \times \\ &\times \frac{\phi'_{n0}(\tau_y) \phi_{n0}(\tau_x) - \phi_{n0}(\tau_y) \phi'_{n0}(\tau_x)}{\tau_x - \tau_y}, \quad (37) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_n(R) &= \sum \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2 = \left(\frac{d\phi_{n0}(R)}{dR} \right)^2 + \\ &+ 2 \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \phi_{n0}^2(R) = 2Z \int_R^\infty \frac{\phi_{n0}^2(r)}{r^2} dr, \quad (38) \end{aligned}$$

$$\phi_{n0}(r) = r \psi_{n0}(\mathbf{r}), \quad \tau_{x,y} = \frac{Z}{n} [r + R \pm |\mathbf{r} - \mathbf{R}|].$$

Из формул (36), (37) следует, что функции $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ вещественны. Из (38) следует, что $Q_n(R)$ не равно нулю при конечных значениях R (но $Q_n(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$), поскольку подынтегральное выражение справа в (38) положительно. Из (38) видно также, что нули производной $Q'_n(R)$ совпадают с нулями функции $\phi_{n0}(r)$, и, следовательно, при $R \rightarrow \infty$ величина $Q_n(R)$ уменьшается до нуля ступеньками, см. рис. 3.

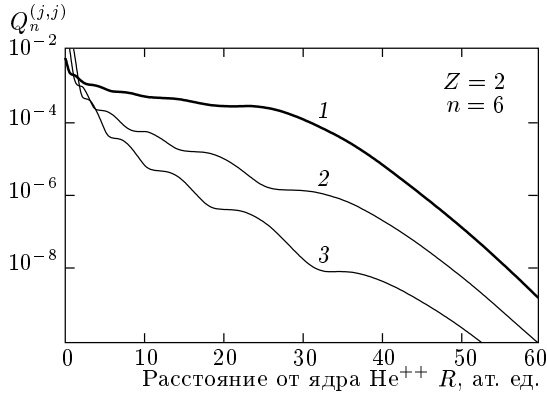


Рис. 3. Суммы произведений кулоновских функций по угловым квантовым числам l, m для $Z = 2$ и главного квантового числа $n = 6$: 1 — сумма $Q_n(R)$ ($Q_n^{(0,0)}(R)$), формулы (38), (100), 2 — сумма $Q_n^{(1,1)}(R)$, формулы (96), (100), 3 — сумма $Q_n^{(2,2)}(R)$, формулы (97), (100)

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

Для исследования уровней энергии системы $A^- + B^{Z+}$ с ненулевым орбитальным моментом иона A^- и параметров, от которых зависят эти энергии, удобно сначала ввести систему координат с осью z , направленной по вектору межъядерного расстояния \mathbf{R} . Энергия изучаемой системы зависит от расстояния между ядрами сталкивающихся частиц, от абсолютного значения R и не зависит от направления вектора \mathbf{R} .

Три угловых компоненты $\{x, y, z\}$ невозмущенной волновой функции слабосвязанного электрона с орбитальным моментом $L = 1$ равны

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

$$\mathbf{r}_b = \mathbf{r} - \mathbf{R}, \quad (39)$$

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

$$\frac{d^2 \chi_0(r_b)}{dr_b^2} + \left[2(\varepsilon_0 - V(r_b)) - \frac{L(L+1)}{r_b^2} \right] \times \chi_0(r_b) = 0, \quad L = 1. \quad (40)$$

Азимутальный угол ϕ отсчитывается от плоскости столкновения.

При подстановке волновой функции (39) и разложения функции Грина (11) в правую часть

интегрального уравнения (10) находим, что интеграл (10) от первого члена разложения (11) равен нулю. Для отрицательного иона с орбитальным моментом $L = 1$ двухцентровая волновая функция ионного состояния определяется вторым членом разложения (11) и поэтому пропорциональна производным функции Грина:

$$\Phi_x \propto \frac{\partial G}{\partial x'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}}, \quad \Phi_y \propto \frac{\partial G}{\partial y'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}}, \quad (41)$$

$$\Phi_z \propto \frac{\partial G}{\partial z'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}},$$

причем

$$\frac{\partial G}{\partial z'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}} = -\cos \theta_b \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{2\pi} \frac{F_z\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (42)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}} = -\sin \theta_b \cos \phi_b \times \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{2\pi} \frac{F_x\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (43)$$

$$\frac{\partial G}{\partial y'} \Big|_{\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{R}} = -\sin \theta_b \sin \phi_b \times \frac{\Gamma(1 - Z\nu)}{2\pi} \frac{F_y\{M, W\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \quad (44)$$

Здесь θ_b, ϕ_b — сферические углы вектора $\mathbf{r}_b \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}$ в системе координат с центром в ядре отрицательного иона A^- :

$$\cos \theta_b = \frac{z - z_R}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad \sin \theta_b \cos \phi_b = \frac{x - x_R}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (45)$$

$$\sin \theta_b \sin \phi_b = \frac{y - y_R}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|},$$

x_R, y_R, z_R — компоненты вектора \mathbf{R} в системе координат с центром в ядре положительного иона. Если ось z направлена по вектору \mathbf{R} , то $z_R = R, x_R = y_R = 0$, а величины $F_{xyz}\{M, W\}$ равны:

$$F_z\{M, W\} \equiv \frac{2}{\nu} W' M' + \left(-\frac{1}{2\nu} + \frac{Z\nu}{R} \frac{R-r}{R-z} \right) W M - \frac{W M' - W' M}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (46)$$

$$F_{xy}\{M, W\} \equiv \frac{2}{\nu} W' M' + \left(-\frac{1}{2\nu} + \frac{Z\nu}{R} \frac{r+R}{r+z} \right) W M - \frac{W M' - W' M}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|}, \quad (47)$$

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

Асимптотика радиальной невозмущенной функции $\chi_0(r_b)$ (см. уравнение (40)) определяется в основном центробежным потенциалом. Атомным потенциалом, который на больших расстояниях от атома определяется поляризационным взаимодействием $V(r_b) \rightarrow -\alpha/2r_b^4$, можно пренебречь. Тогда асимптотика функции $\chi_0(r_b)$ равна²⁾:

$$\chi_0^{as} = N_0^{(1)} \left(1 + \frac{1}{\gamma r_b} \right) \exp(-\gamma r_b). \quad (48)$$

Коэффициент $N_0^{(1)} = 0.112$ был найден численным решением уравнения (40) с использованием модельного потенциала $V(r_b)$ из работ [26, 27].

Если воспользоваться квазиклассическим приближением (24) для функций Уиттекера [7], подставить их в (46), (47) и затем провести разложение при условии $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| \ll R$, то для $F_{z,xy}\{M, W\}$ получим

$$F_z \approx F_{xy} \approx \left(1 + \frac{1}{\gamma_{scl} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right) \times \exp\left(-\gamma_{scl} |\mathbf{r} - \mathbf{R}|\right), \quad (49)$$

здесь константа γ_{scl} в квазиклассическом приближении определена в уравнении (25). Выражение (49) с точностью до постоянного множителя совпадает с (48), если энергия ионного состояния дается нулевым приближением (26) при $\gamma_{scl} = \gamma$. Таким образом, построенные нами функции (41)–(44), (46), (47) удовлетворяют необходимому условию: при больших межъядерных расстояниях (см. условие (12)) они совпадают с невозмущенными функциями вблизи отрицательного иона.

Основной вклад в нормировочный интеграл вносит область больших расстояний от ядра отрицательного иона, но вклад от асимптотики (48), (49) расходится при $r_b \rightarrow 0$. Поэтому конкретные выражения для трех компонент двухцентровых ионных волновых функций для случая $L = 1$ выбирались равными:

$$\Phi_z(\mathbf{r}) = N_z \frac{\cos \theta_b}{r_b} \widehat{F}_z\{M, W\}, \quad (50)$$

$$\Phi_x(\mathbf{r}) = N_{xy} \frac{\sin \theta_b \cos \varphi_b}{r_b} \widehat{F}_{xy}\{M, W\}, \quad (51)$$

$$\Phi_y(\mathbf{r}) = N_{xy} \frac{\sin \theta_b \sin \varphi_b}{r_b} \widehat{F}_{xy}\{M, W\}, \quad (52)$$

где для каждой из трех компонент использовалось соотношение

$$\widehat{F}\{M, W\} = \begin{cases} \frac{2\pi\chi_0(r_b)}{\gamma\Gamma(1-Zn_-)}, & r_b \leq r_b^0, \\ F\{M, W\}, & r_b \geq r_b^0. \end{cases} \quad (53)$$

Функция χ_0 находилась численным решением уравнения (40). Точка сшивки $r_b^0 = 25a_0$ была выбрана так, чтобы при $r_b \geq r_b^0$ решение уравнения (40) было близко к асимптотическому выражению (48). Модельный атомный потенциал $V(r_b)$ для Са был взят из работ [26, 27].

Нормировочные постоянные $N_{x,y,z}$ ионных функций (50)–(52):

$$N_z = \left(2\pi \int_0^\infty dr_b \int_0^\pi \widehat{F}_z^2 \cos^2 \theta_b \sin \theta_b d\theta_b \right)^{-1/2}, \quad (54)$$

$$N_{xy} = \left(\pi \int_0^\infty dr_b \int_0^\pi \widehat{F}_{xy}^2 \sin^3 \theta_b d\theta_b \right)^{-1/2}, \quad (55)$$

были вычислены с использованием разложений функций Уиттекера по положительным степеням аргумента [44] и численного решения уравнения (40).

Как для случая $L = 0$, волновую функцию ионного состояния для $L = 1$ можно записать в виде

$$\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = N_0^{(1)} \frac{\sqrt{3\pi}}{\gamma} B_{x,y,z}(E) \times \left. \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)}{\partial \{x', y', z'\}} \right|_{\mathbf{r}'=\mathbf{R}}, \quad (56)$$

$$B_{x,y,z}(E) \equiv \frac{\gamma N_{x,y,z}(E)}{N_0^{(1)} \sqrt{3/4\pi} \Gamma(1-Z\nu)}. \quad (57)$$

Полученные численно функции $N(E)$ и $B(E)$ (с использованием нулевого приближения для энергии E) аналогичны этим функциям для случая $L = 0$ (см. рис. 1 и 2).

Используя спектральное представление функции Грина (6), запишем аналогичное разложение для ионной функции

$$\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n C_n^{x,y,z}(E) \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (58)$$

здесь нормированные волновые функции

$$\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left(Q_n^{x,y,z}(R) \right)^{-1/2} \times \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x, y, z\}} \quad (59)$$

²⁾ Отметим, что (48) является точным решением уравнения (40) при $V(r_b) = 0$.

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

$$C_n^{x,y,z}(E) = -\frac{N_0^{(1)}\sqrt{3\pi}}{\gamma} \frac{B_{x,y,z}(E)\sqrt{Q_n^{x,y,z}(R)}}{E_n - E}, \quad (60)$$

$$\begin{aligned} Q_n^z(R) &\equiv \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial z} \right|_{z=R}^2 = \\ &= \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial R} \right|^2, \\ Q_n^{x,y}(R) &\equiv \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x,y\}} \right|_{x=y=0}^2 = \\ &= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \right|_{\theta=0}^2, \end{aligned} \quad (61)$$

причем две последние суммы с индексами x и y одинаковы.

Для построения полного базиса адиабатических волновых функций (см. следующий раздел) функции (59) необходимо выразить через суммы кулоновских функций ψ_{nlm} в системе координат, ось z' которой перпендикулярна плоскости столкновения, а ось x' направлена либо вдоль прицельного параметра (прямолинейные траектории), либо вдоль вектора наименьшего расстояния (кулоновские траектории, момент времени $t = 0$). Эта система координат x', y', z' не вращается при столкновении. Заметим, что сумма $\sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r})\psi_{nlm}(\mathbf{R})$ не зависит от ориентации системы координат (см. выше). Поэтому для перехода к новой системе надо лишь переопределить производные. Поскольку ось x использованной в этом разделе вращающейся системы координат совпадает с осью z' новой невращающейся системы, то очевидно $(d/dx) = (d/dz')$. Для двух других пар координат имеем очевидные соотношения:

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

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

Выражая производные по x', y' через производные по сферическим координатам R, θ, ϕ , получаем

функции $\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в новой невращающейся системе координат:

$$\begin{aligned} \Psi_n^x(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^x(\mathbf{R}), \\ J_{nlm}^x(\mathbf{R}) &\equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial \theta_R}{R \sqrt{Q_n^x(R)}}, \\ \Psi_n^y(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^y(\mathbf{R}), \\ J_{nlm}^y(\mathbf{R}) &\equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial \phi_R}{R \sqrt{Q_n^y(R)}}, \\ \Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) J_{nlm}^z(\mathbf{R}), \\ J_{nlm}^z(\mathbf{R}) &\equiv \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R}) / \partial R}{\sqrt{Q_n^z(R)}}, \end{aligned} \quad (62)$$

где θ_R, ϕ_R — сферические углы вектора \mathbf{R} , причем полярный угол θ_R постоянен и равен $\pi/2$ в течение всего столкновения, поскольку ось z' перпендикулярна плоскости столкновения. Величины нормировочных факторов $Q_n^{x,y,z}(R)$ равны

$$\begin{aligned} Q_n^x(R) &= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta_R} \right|^2, \\ Q_n^z(R) &= \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial R} \right|^2, \\ Q_n^y(R) &= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} m^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2 \end{aligned} \quad (63)$$

и не зависят от системы координат (см. разд. 4).

Волновые функции $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ принадлежат состояниям с отличными от нуля проекциями орбитального момента на ось \mathbf{R} , и поэтому эти функции равны нулю, если вектор \mathbf{r} направлен вдоль вектора \mathbf{R} . Действительно, азимутальные углы этих векторов равны в этом случае $\pi/2$. Присоединенные полиномы Лежандра в (7) и их производные при $\theta = \pi/2$ равны [44]:

$$\begin{aligned} N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) \Big|_{\cos \theta=0} &= \\ &= N_{lm} \frac{2^{|m|}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[(l+|m|+1)/2]}{\Gamma[1+(l-|m|)/2]} \times \\ &\quad \times \sin \left[\frac{\pi}{2} (l+|m|+1) \right], \end{aligned} \quad (64)$$

$$\begin{aligned}
 N_{lm} \frac{dP_l^{|m|}(\cos \theta)}{d \cos \theta} \Big|_{\cos \theta=0} &= \\
 &= N_{lm} \frac{2^{|m|+1}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma [1 + (l + |m|)/2]}{\Gamma [(l - |m| + 1)/2]} \times \\
 &\quad \times \sin \left[\frac{\pi}{2} (l + |m|) \right]. \quad (65)
 \end{aligned}$$

Из определения функции $\Psi_n^x(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ видно, что при $\mathbf{r} \parallel \mathbf{R}$ она пропорциональна произведению выражений (64) и (65), которое, в свою очередь, пропорционально произведению синусов

$$\sin \left[\frac{\pi}{2} (l + |m| + 1) \right] \sin \left[\frac{\pi}{2} (l + |m|) \right] = 0, \quad (66)$$

равному нулю при любых целых значениях l и m . Таким образом, в сумме, определяющей функцию Ψ_n^x , значения функции ψ_{nlm} или ее производной $\partial \psi_{nlm} / \partial \theta$ равны нулю при $\theta_r = \theta_R = \pi/2$.

Сумма, определяющая функцию $\Psi_n^y(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в формуле (62), тоже равна нулю при $\mathbf{r} \parallel \mathbf{R}$, так как в этом случае равны азимутальные углы этих векторов $\phi_r = \phi_R$. Указанную сумму можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} &= \frac{i}{2\pi} \sum_{l=0}^{n-1} f_{nl}(r) f_{nl}(R) \times \\
 &\quad \times \sum_{m=-l}^{m=l} m \left| N_{lm} P_l^{|m|}(0) \right|^2 = 0. \quad (67)
 \end{aligned}$$

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

Функции (62) взаимно ортогональны, соответствующие интегралы пропорциональны равным нулю выражениям (66), (67). Функции $\Psi_n^{x,y}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L = 1$) ортогональны также к функциям $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L = 0$), так как они принадлежат состояниям с разными проекциями момента на межъядерную ось. Интеграл от $\Psi_n \Psi_n^x$ пропорционален произведению синусов (66), а интеграл от $\Psi_n \Psi_n^y$ — сумме (67).

3. СВОЙСТВА КУЛОНОВСКОЙ ФУНКЦИИ ГРИНА И ПОЛНЫЙ БАЗИС АДИАБАТИЧЕСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Кулоновская система обладает симметрией [43], проявляющейся в вырождении уровней энергии. Эта симметрия отражается на свойствах кулоновской

функции Грина, спектральное разложение (6) для которой можно записать в виде:

$$\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E) = \sum_n \frac{(Q_n(R))^{1/2} \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{E_n - E}, \quad (68)$$

где функции $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ определены формулой (32).

Для каждого значения главного квантового числа n из n^2 волновых функций вырожденных состояний можно построить линейные комбинации, которые будут волновыми функциями в новом представлении. Одной из таких функций является функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, присутствующая в спектральном разложении ионной функции (31). Остальные функции, обозначаемые нами как $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$,

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}) = \sum_{l', m'} C_{n, l', m'}^{n, l, m}(\mathbf{R}) \psi_{n, l', m'}(\mathbf{r}), \quad (69)$$

в (31) отсутствуют. Функции $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ должны быть ортогональны между собой и ортогональны Ψ_n . Следовательно, вырожденный кулоновский базис можно перестроить так, что только одна из новых функций, функция $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, окажется присутствующей в спектральном разложении функции Грина (68), а функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ в этом разложении не будет.

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

Возможность перестроения кулоновского базиса собственных функций для исследования рассеяния электронов на системе, состоящей из многих потенциальных ям малого размера, рассматривалась в работах [46], но конкретный алгоритм построения ортонормированного базиса в ранних работах [33–36, 46] не обсуждался.

Для нахождения перестроенного ортонормированного кулоновского базиса собственных функций предположим, что одна из кулоновских функ-

ций (7), функция $\psi_{n\lambda\mu}$, изначально ортогональна к Ψ_n , так что $J_{n\lambda\mu}(\mathbf{R}) = 0$. Рассмотрим комбинации:

$$L = 0, \quad \Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) - J_{nlm}(\mathbf{R}) \times \\ \times [\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})], \quad \{lm\} \neq \{\lambda\mu\}, \quad (70)$$

$$L = 1, \quad \Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) - J_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}) \times \\ \times [\Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})]. \quad (71)$$

Каждая из этих функций ортогональна функции Ψ_n ($L = 0$) или функции $\Psi_n^{x,y,z}$ ($L = 1$). Чтобы установить взаимную ортогональность, например, функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, надо вычислить интеграл от их произведения:

$$\int \Psi_{nlm} \Psi_{n'l'm'} d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'} - 2J_{nlm} J_{n'l'm'}^* + \\ + J_{nlm} J_{n'l'm'}^* \int |\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (72)$$

Поскольку функция $\psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})$ ортогональна функции $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, интеграл справа в (72) равен 2 (функции $\psi_{n\lambda\mu}$ и Ψ_n нормированы на 1), а сумма второго и третьего слагаемых в (72) равна нулю. То же самое имеет место и для $L = 1$, поэтому каждая из функций (70), (71) нормирована на единицу и ортогональна на всем другим функциям:

$$\int \Psi_{nlm}^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi_{n'l'm'}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (73)$$

$$\int (\Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}))^* \Psi_{n'l'm'}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (74)$$

При $l = \lambda$, $m = \mu$ для функций (70) верно равенство $\Psi_{n\lambda\mu} = \psi_{n\lambda\mu}$, поскольку $\psi_{n\lambda\mu}$ ортогональна Ψ_n ($L = 0$) и второе слагаемое в (70) равно нулю. Поэтому функция (70) с орбитальными квантовыми числами λ , μ не ортогональна функциям (70) с $l \neq \lambda$, $\mu \neq \mu$. То же самое имеет место и для $L = 1$. Следовательно, для данного главного квантового числа n число ортонормированных функций Ψ_{nlm} , или $\Psi_{nlm}^{x,y,z}$, равно $n^2 - 1$. Вместе с Ψ_n , или $\Psi_n^{x,y,z}$, полное число функций равно n^2 , как и должно быть.

Предложенный способ ортогонализации — формулы (70), (71) — носит общий характер. Он основывается на существовании функции $\psi_{n\lambda\mu}$, ортогональной изначально функции активного состояния Ψ_n . Для применимости этого способа к рассматриваемой задаче необходимо показать, что функция $\psi_{n\lambda\mu}$ действительно существует.

Во введенной системе координат, в которой ось z перпендикулярна плоскости столкновения, полярный угол вектора \mathbf{R} равен $\theta_R = \pi/2$ в течение всего

столкновения. Значения функций $\psi_{nlm}(\mathbf{R})$ и их производных по x и y пропорциональны значениям присоединенных полиномов Лежандра при $\cos \theta = 0$, а значения производных по z пропорциональны производным этих полиномов. Значения этих полиномов и их производных при $\theta = \pi/2$ даются формулами (64), (65). Откуда видно, что $P_l^{|m|}(0)$, а также функция $\psi_{nlm}(\mathbf{R})$ и ее производные по x, y равны нулю при четном значении $l + |m| + 1$, а производная по z равна нулю при четном $l + |m|$ (или нечетном $l + |m| + 1$). Интегралы $J_{nlm}(\mathbf{R})$, формулы (32а), (62), равны нулю при этих значениях орбитальных квантовых чисел l, m . Следовательно, кулоновские функции $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ с четным значением $l + |m| + 1$ ортогональны функции Ψ_n и функциям $\Psi_n^{x,y}$, но не ортогональны Ψ_n^z . При нечетном $l + |m| + 1$ функции ψ_{nlm} ортогональны Ψ_n^z и не ортогональны функциям Ψ_n и $\Psi_n^{x,y}$.

Таким образом, в рассматриваемой задаче функция $\psi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r})$ существует и не является единственной. Для каждого n число таких функций равно примерно половине числа всех вырожденных состояний, т. е. $\approx n^2/2$.

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

Каждому значению главного квантового числа n принадлежит свой набор ортонормированных функций $\{\Psi_n, \Psi_{nlm}\}$. Любая из функций набора n ортогональна любой функции набора n' ($n' \neq n$), так как эти наборы строятся из разных наборов кулоновских функций, соответственно из ψ_{nlm} и $\psi_{n'l'm'}$, ортогональных между собой.

Функции Ψ_{nlm} , определенные формулой (70), равны нулю при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$: $\Psi_{nlm}(\mathbf{r} = \mathbf{R}) = 0$. Этот факт определяется конкретным видом функции «активного» состояния Ψ_n и ее ортогональностью функциям Ψ_{nlm} , т. е. является следствием вырождения кулоновских уровней энергии, обусловленного симметрией кулоновского поля [43, 47].

Волновая функция ионного состояния (31) строится из волновых функций только активных состояний. Следовательно, волновая функция любого пассивного состояния $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ортогональна ионной

функции (31). Любая же функция активного состояния $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ($L = 0$) не ортогональна функции ионного состояния $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ (см. формулу (31)). Интеграл от их произведения равен коэффициенту $C_n(E)$ (см. формулу (33)). Используя тот же метод, с помощью которого была построена ортонормированная система функций $\{\Psi_n, \Psi_{nlm}\}$, определяемых формулами (70), (71), строим функции:

$$L = 0, \quad \tilde{\Psi}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - C_n(E) [\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda'\mu'}(\mathbf{r})], \quad (75)$$

$$L = 1, \quad \tilde{\Psi}_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) - C_n^{x,y,z}(E) [\Phi_{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \psi_{n\lambda'\mu'}(\mathbf{r})], \quad (76)$$

где функция $\psi_{n\lambda'\mu'}$ ортогональна функциям Ψ_n, Φ ($L = 0$) или функциям $\Psi_n^{x,y,z}, \Phi_{x,y,z}$ ($L = 1$) (орбитальные квантовые числа λ', μ' отличаются от чисел λ, μ). Функции $\tilde{\Psi}_n$ и $\tilde{\Psi}_n^{x,y,z}$ ортогональны между собой и ортогональны функциям ионных состояний Φ или $\Phi_{x,y,z}$ и функциям пассивных состояний Ψ_{nlm} или $\Psi_{nlm}^{x,y,z}$ ($\lambda \neq \lambda', \mu \neq \mu'$). Кроме того, функции (75), (76) нормированы, так как

$$\int |\tilde{\Psi}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int |\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (77)$$

и верно аналогичное соотношение для $L = 1$.

Далее необходимо вычислить адиабатические матричные элементы от производной по времени. Поскольку z -компонента вектора $\mathbf{R}(t)$ равна нулю, то

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

Тогда матричный элемент между Ψ_{nlm} и Ψ_n определяется формулой

$$L = 0, \quad V_n^{nlm}(\mathbf{R}) \equiv \int \Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{d\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{dt} d\mathbf{r} = \frac{dJ_{nlm}(\mathbf{R})}{dt} = \frac{1}{\sqrt{Q_n(R)}} \times \left[im\dot{\phi}_R \psi_{nlm}(\mathbf{R}) + \dot{R} \left(\frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} + Z\psi_{nlm}(\mathbf{R}) \frac{\psi_{n0}^2(R)}{Q_n(R)} \right) \right], \quad (78)$$

и не зависит от квантовых чисел λ, μ . При вычислении матричного элемента (78) было использовано выражение для производной:

$$\frac{dQ_n}{dR} = -2Z\psi_{n0}^2(R),$$

которое следует из определения суммы $Q_n(R)$ в формуле (38). Для $L = 1$ эти матричные элементы равны:

$$L = 1, \quad V_n^{x,y,z}(\mathbf{R}) = \int \Psi_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial \Psi_n^{x,y,z}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial t} d\mathbf{r} = \left(\dot{\phi}_R \frac{\partial}{\partial \phi_R} + \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) J_{nlm}^{x,y,z}(\mathbf{R}) \quad (79)$$

и также не зависят от квантовых чисел λ, μ . Производные по азимутальному углу ϕ_R равны

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_{nlm}^z(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} &= im \frac{\frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial R}}{\sqrt{Q_n^z(R)}}, \\ \frac{\partial J_{nlm}^x(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} &= im \frac{\frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta_R}}{R \sqrt{Q_n^x(R)}}, \\ \frac{\partial J_{nlm}^y(\mathbf{R})}{\partial \phi_R} &= -\frac{m^2 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{R \sqrt{Q_n^y(R)}}, \end{aligned} \quad (80)$$

а производные по R равны:

$$\frac{\partial J_{nlm}^x(\mathbf{R})}{\partial R} = \frac{1}{\sqrt{Q_n^x(R)}} \left\{ Z \frac{Q_n(R) - \psi_{n0}^2(R)}{2R^3 Q_n^x(R)} - \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right\} \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta_R}, \quad (81)$$

$$\frac{\partial J_{nlm}^y(\mathbf{R})}{\partial R} = \frac{im}{\sqrt{Q_n^y(R)}} \left\{ Z \frac{Q_n(R) - \psi_{n0}^2(R)}{2R^3 Q_n^y(R)} - \frac{1}{R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right\} \psi_{nlm}(\mathbf{R}), \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_{nlm}^z(\mathbf{R})}{\partial R} &= \frac{-2}{\sqrt{Q_n^z(R)}} \left\{ E_n + \frac{Z}{R} - \frac{l(l+1)}{2R^2} + \left(\frac{1}{R} - Z \frac{(\psi'_{n0}(R))^2}{2Q_n^z(R)} \right) \frac{\partial}{\partial R} \right\} \psi_{nlm}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (83)$$

Суммы $Q_n^{x,y,z}(R)$ и их производные по R вычисляются в следующем разделе.

4. СУММЫ ПРОИЗВЕДЕНИЙ КУЛОНОВСКИХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ПО ВЫРОЖДЕННЫМ СОСТОЯНИЯМ

В этом разделе мы вычисляем суммы производений кулоновских волновых функций с отрицательной энергией, которые присутствуют в построенных в предыдущем разделе волновых функциях

ковалентных состояний. Произведения суммируются по орбитальным квантовым числам l, m . В работах [39–41] на основе анализа функции Грина Хостлера и Пратта [37, 38] была вычислена сумма

$$\begin{aligned} \hat{Q}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &\equiv \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r})\psi_{nlm}(\mathbf{R}) = \\ &= \frac{4Z^2}{n^2} \frac{\phi'_{n0}(\tau_y)\phi_{n0}(\tau_x) - \phi_{n0}(\tau_y)\phi'_{n0}(\tau_x)}{\tau_x - \tau_y}, \quad (84) \\ \tau_{x,y} &= \frac{Z}{n} \left[r + R \pm |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \right], \end{aligned}$$

которая с точностью до нормировочного множителя равна волновой функции (32). В работах Фока [47], посвященных 4-мерной симметрии атома водорода, исследовалась аналогичная сумма, но для волновых функций в импульсном представлении.

Исследуя разложение суммы (84) в ряд Тейлора, можно получить суммы произведений производных произвольного порядка по абсолютному значению R от кулоновских собственных функций при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$:

$$Q_n^{i,j}(R) = \sum_{l,m} \frac{d^i \psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{dR^i} \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j}. \quad (85)$$

Для вычисления суммы (85) рассмотрим предел соотношения (84) при $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$, когда точка \mathbf{r} движется вдоль вектора \mathbf{R} и когда

$$\begin{aligned} \tau_x &= \frac{2ZR}{n} = \text{const}, \quad \tau_y = \frac{2Zr}{n}, \\ \tau_x - \tau_y &= \frac{2Z(R-r)}{n}. \end{aligned}$$

Разложение суммы из (84) в ряд Тейлора по степеням $(r-R)^n$ имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{l,m} \psi_{nlm}^*(\mathbf{r})\psi_{nlm}(\mathbf{R}) &\approx \sum_{l,m} |\psi_{nlm}(\mathbf{R})|^2 + (r-R) \times \\ &\times \sum_{l,m} \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) + \dots \\ \dots + \frac{(r-R)^k}{k!} &\sum_{l,m} \frac{d^k \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^k} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) + \dots, \quad (86) \end{aligned}$$

а разложение правой части (84) равно

$$\begin{aligned} \frac{\phi'_{n0}(r)\phi_{n0}(R) - \phi_{n0}(r)\phi'_{n0}(R)}{R-r} &= \left(\frac{d\phi_{n0}(R)}{dR} \right)^2 - \\ - \phi_{n0}(R) \frac{d^2\phi_{n0}(R)}{dR^2} + \dots + \frac{(r-R)^{k-1}}{k!} &\times \\ \times \left(\phi'_{n0}(R) \frac{d^k\phi_{n0}(R)}{dR^k} - \right. & \\ \left. - \phi_{n0}(R) \frac{d^{k+1}\phi_{n0}(R)}{dR^{k+1}} \right) + \dots \quad (87) \end{aligned}$$

Сравнивая эти разложения и приравнивая члены при одинаковых степенях $(r-R)^k$, получаем:

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,j)}(R) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^j \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^j} = \\ &= \frac{1}{j+1} \left(\phi_{n0}^{(j+1)}(R)\phi_{n0}^{(1)}(R) - \phi_{n0}^{(j+2)}(R)\phi_{n0}(R) \right), \quad (88) \end{aligned}$$

где $\phi^{(j)} \equiv d^j\phi/dR^j$. Для частного случая $j=0$ и 1 из (88) получаем две вычисленные ранее [39–41] суммы: сумму (38) и ее производную

$$\frac{dQ_n(R)}{dR} = -2Z\psi_{n0}^2(R).$$

Вычисляя высшие производные функции ϕ_{n0}^j по R при дифференцировании волнового уравнения (18) находим суммы $Q_n^{(0,j)}$ для частных случаев $j=2-5$:

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,2)}(R) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^2 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^2} = \\ &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}(R) \frac{d^2 f_{nl}}{dR^2} = -\frac{2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \times \\ \times Q_n^{(0,0)}(R) + \frac{2Z}{3R^3} &(2\phi_{n0}^2(R) - R\phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R)), \quad (89) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,3)}(R) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^3 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^3} = \\ &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}(R) \frac{d^3 f_{nl}}{dR^3} = \frac{Z}{R^2} \times \\ \times \left\{ Q_n^{(0,0)}(R) + \left[2 \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) - \frac{3}{R^2} \right] \phi_{n0}^2(R) + \right. & \\ \left. + \frac{2}{R} \phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R) \right\}, \quad (90) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_n^{(0,4)}(R) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^4 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^4} = \\ &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}(R) \frac{d^4 f_{nl}}{dR^4} = \\ &= \frac{4}{5} \left[\left(E_n + \frac{Z}{R} \right)^2 - \frac{3Z}{R^3} \right] Q_n^{(0,0)}(R) - \\ &- \frac{32Z}{5R^3} \left[E_n + \frac{3Z}{2R} - \frac{3}{2R^2} \right] \phi_{n0}^2(R) + \\ &+ \frac{8Z}{5R^2} \left[E_n + \frac{Z}{R} - \frac{9}{2R^2} \right] \phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R), \quad (91) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(0,5)}(R) &\equiv \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \frac{d^5 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^5} = \\
 &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}(R) \frac{d^5 f_{nl}}{dR^5} = \\
 &= -\frac{4Z}{R^2} \left\{ \left[E_n + \frac{Z}{R} - \frac{2}{R^2} \right] Q_n^{(0,0)}(R) + \right. \\
 &+ \frac{1}{R} \left[2E_n + \frac{3Z}{R} - \frac{8}{R^2} \right] \phi_{n0}(R) \phi'_{n0}(R) + \\
 &+ \left[\left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \left(E_n + \frac{Z}{R} - \frac{7}{R^2} \right) - \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{5}{R^3} \left(Z - \frac{2}{R} \right) \right] \phi_{n0}^2(R) \right\}. \quad (92)
 \end{aligned}$$

Дифференцируя по R равенство (88), получаем соотношение

$$\begin{aligned}
 \sum_{lm} \psi_{nlm}^{*(1)}(\mathbf{R}) \psi_{nlm}^{(j)}(\mathbf{R}) + \sum_{lm} \psi_{nlm}^*(\mathbf{R}) \psi_{nlm}^{(j+1)}(\mathbf{R}) = \\
 = \frac{1}{j+1} \left(\phi_{n0}^{(2)} \phi_{n0}^{(j+1)} - \phi_{n0} \phi_{n0}^{(j+3)} \right) \Big|_R. \quad (93)
 \end{aligned}$$

Вторая сумма в левой части этого соотношения равна сумме (88) с заменой $j \rightarrow j+1$, так что получаем суммы для $i=1$:

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(1,j)}(R) &\equiv \sum_{lm} \frac{d\psi_{nlm}^*}{dR} \frac{d^j \psi_{nlm}}{dR^j} = \\
 &= \frac{\phi_{n0}^{(2)}(R) \phi_{n0}^{(j+1)}(R)}{j+1} - \frac{\phi_{n0}^{(1)}(R) \phi_{n0}^{(j+2)}(R)}{j+2} - \\
 &\quad - \frac{\phi_{n0}(R) \phi_{n0}^{(j+3)}(R)}{(j+1)(j+2)}. \quad (94)
 \end{aligned}$$

Аналогичным дифференцированием уравнения (94) по R мы получаем суммы $Q_n^{(i,j)}$ для $i=2$:

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(2,j)}(R) &\equiv \sum_{lm} \frac{d^2 \psi_{nlm}^*}{dR^2} \frac{d^j \psi_{nlm}}{dR^j} = \\
 &= \frac{\phi_{n0}^{(3)}(R) \phi_{n0}^{(j+1)}(R)}{j+1} - \frac{j \phi_{n0}^{(2)}(R) \phi_{n0}^{(j+2)}(R)}{(j+1)(j+2)} - \\
 &\quad - \frac{2\phi_{n0}^{(1)}(R) \phi_{n0}^{(j+3)}(R)}{(j+1)(j+3)} - \frac{2\phi_{n0}(R) \phi_{n0}^{(j+4)}(R)}{(j+1)(j+2)(j+3)}. \quad (95)
 \end{aligned}$$

Продолжая процесс дифференцирования, мы можем получить сумму $Q_n^{(i,j)}$ для любых i и j , однако результат быстро становится громоздким. Ниже

приводятся суммы для наиболее интересных частных значений i, j . Для $i=j=1$ имеем

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(1,1)}(R) &= \sum_{lm} \left| \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} \right|^2 = \\
 &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} \left(\frac{df_{nl}(R)}{dR} \right)^2 = \frac{2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) Q_n^{(0,0)}(R) + \\
 &\quad + \frac{2Z}{3R^3} (\phi_{n0}^2(R) - 2R\phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R)), \quad (96)
 \end{aligned}$$

для $i=j=2$

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(2,2)}(R) &= \sum_{lm} \left| \frac{d^2 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^2} \right|^2 = \\
 &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} \left(\frac{d^2 f_{nl}(R)}{dR^2} \right)^2 = \\
 &= \frac{4}{5} \left\{ \left[\left(E_n + \frac{Z}{R} \right)^2 + \frac{2Z}{R^3} \right] Q_n^{(0,0)}(R) - \right. \\
 &- \frac{Z}{R^3} \left[8 \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) - \frac{Z}{R} - \frac{2}{R^2} \right] \phi_{n0}^2(R) + \\
 &\quad \left. + \frac{2Z}{R^2} \left(E_n + \frac{Z}{R} - \frac{2}{R^2} \right) \phi_{n0}(R) \phi'_{n0}(R) \right\}. \quad (97)
 \end{aligned}$$

Дифференцируя (96) по R , получаем очень простое выражение для суммы с $i=1, j=2$:

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(1,2)}(R) &\equiv \sum_{lm} \frac{d\psi_{nlm}^*}{dR} \frac{d^2 \psi_{nlm}}{dR^2} = \\
 &= \frac{1}{2} \frac{d}{dR} Q_n^{(1,1)}(R) = -Z (\psi'_{n0}(R))^2, \quad (98)
 \end{aligned}$$

а дифференцируя (97) по R , получаем также простое выражение для $i=2, j=3$:

$$\begin{aligned}
 Q_n^{(2,3)}(R) &\equiv \sum_{lm} \frac{d^2 \psi_{nlm}^*(\mathbf{R})}{dR^2} \frac{d^3 \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR^3} = \\
 &= \frac{1}{2} \frac{d}{dR} Q_n^{(2,2)}(R) = \\
 &= -Z (\psi''_{n0}(R))^2 - \frac{4Z^2}{5R^4} (\phi_{n0}^2(R))'. \quad (99)
 \end{aligned}$$

Интегрируя (98), (99), суммы Q_n ($\equiv Q_n^{(0,0)}$), $Q_n^{(1,1)}$ и $Q_n^{(2,2)}$ записываем в виде

$$\begin{aligned}
Q_n(R) &= 2Z \int_R^\infty \psi_{n0}^2(r) dr, \\
Q_n^{(1,1)}(R) &= 2Z \int_R^\infty (\psi'_{n0})^2 dr, \\
Q_n^{(2,2)}(R) &= \\
&= 2Z \int_R^\infty \left((\psi''_{n0}(r))^2 + \frac{4Z}{5r^4} (\phi_{n0}^2(r))' \right) dr.
\end{aligned} \tag{100}$$

Суммы Q_n , $Q_n^{(1,1)}$, $Q_n^{(2,2)}$ показаны на рис. 3, как функции межъядерного расстояния R . Они не имеют нулей при конечных значениях R . Все вычисленные суммы интересны не только при рассмотрении столкновений отрицательных и положительных ионов, но также для физики высоковозбужденных ридберговских состояний [48].

Для случая системы $A^- + B^{Z+}$, когда отрицательный ион обладает орбитальным моментом $L = 1$, суммы произведений кулоновских функций (62), определяющие волновые функции активных ковалентных состояний, вычисляются аналогично случаю $L = 0$. Необходимо исследовать предел кулоновской функции Грина при $E \rightarrow E_n$. Для функций (62) было получено:

$$\begin{aligned}
\Psi_n^z(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &\equiv \sum_{l,m} \frac{\psi_{nlm}^*(\mathbf{r})}{\sqrt{Q_n^z(R)}} \frac{d\psi_{nlm}(\mathbf{R})}{dR} = \\
&= -\frac{4Z^2 \cos \theta_b}{n^2 |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \sqrt{Q_n^z(R)}} \times \\
&\times \left[\frac{\phi'_{n0}(\tau_y) \phi_{n0}(\tau_x) - \phi_{n0}(\tau_y) \phi'_{n0}(\tau_x)}{\tau_y - \tau_x} + \right. \\
&+ \phi'_{n0}(\tau_x) \phi'_{n0}(\tau_y) + \left. \left(-\frac{1}{4} + \frac{n^2(R-r)}{2ZR(R-z)} \right) \times \right. \\
&\quad \left. \times \phi_{n0}(\tau_x) \phi_{n0}(\tau_y) \right], \tag{101}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
&+ \phi'_{n0}(\tau_x) \phi'_{n0}(\tau_y) + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n^2(r+R)}{2ZR(r+z)} \right) \times \\
&\quad \times \phi_{n0}(\tau_x) \phi_{n0}(\tau_y) \Big]. \tag{102}
\end{aligned}$$

Эти функции не имеют полюсов при $\mathbf{r} = \mathbf{R}$.

Для вычисления сумм (63) необходимо исследовать довольно много членов разложения этих функций в пределе $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}$, что усложняет задачу. Поэтому суммы (63) вычисляются ниже другим способом.

Сумма $Q_n^z(R)$, формула (63), равна вычисленной выше сумме $Q_n^{(1,1)}$, формулы (96), (100). Суммы $Q_n^{x,y}$, формула (63), одинаковы и могут быть записаны в виде двух выражений:

$$\begin{aligned}
Q_n^{x,y}(R) &= \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \{x,y\}} \Big|_{z=0} = \\
&= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\pi/2}^2 = \\
&= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0}^2. \tag{103}
\end{aligned}$$

Значение $\theta = \pi/2$ соответствует случаю, когда ось z перпендикулярна плоскости столкновения, а $\theta = 0$ — когда ось z направлена по \mathbf{R} . Результат суммирования не зависит от выбора направления оси z . Используем систему координат с осью z , направленной по вектору \mathbf{R} . Из представления присоединенного полинома Лежандра через полную гипергеометрическую функцию [44]:

$$\begin{aligned}
P_l^{|m|}(\cos \theta) &= \frac{(-1)^{|m|} (l+|m|)! \sin^{|m|}(\theta)}{2^{|m|} |m|! (l-|m|)!} \times \\
&\times F \left(|m| - l; l + |m| + 1; |m| + 1; \sin^2(\theta/2) \right) \tag{104}
\end{aligned}$$

следует, что при $\theta = 0$ производная по углу θ отлична от нуля только для значений проекции момента $m = \pm 1$ и равна

$$\frac{dP_l^1(\cos \theta)}{d\theta} \Big|_{\theta=0} = -\frac{l(l+1)}{2}. \tag{105}$$

Используя этот результат и выражение для нормировочного фактора N_{lm} , (9), преобразуем сумму (103) к виду

$$\begin{aligned}
Q_n^{x,y}(R) &= \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0}^2 = \\
&= \frac{1}{8\pi R^2} \sum_l (2l+1) l(l+1) f_{nl}^2(R). \tag{106}
\end{aligned}$$

Вычисление этой суммы можно связать с вычислением суммы $\sum_{lm} l(l+1) \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2$, которую с помощью теоремы сложения сферических функций (35) можно записать в следующем виде:

$$Q_n^{(l,l+1)}(R) \equiv \sum_{lm} l(l+1) \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2 = \frac{1}{4\pi} \sum_l (2l+1)l(l+1) f_{nl}^2(R). \quad (107)$$

Суммы (106) и (107) различаются не зависящим от l, m множителем $(2R)^{-2}$. Поэтому, вычислив (107), найдем и сумму (106).

Для вычисления суммы (107) выражаем $l(l+1)f_{nl}$ через f_{nl} , df_{nl}/dR и d^2f_{nl}/dR^2 из волнового уравнения (8). После этого (106) и (107) выражаются через уже вычисленные выше суммы и принимают вид

$$Q_n^{(l,l+1)}(R) = \sum_{lm} l(l+1) \left| \psi_{nlm}(\mathbf{R}) \right|^2 = \frac{1}{4\pi} \sum_l (2l+1)l(l+1) f_{nl}^2(R) = \frac{4R^2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \times Q_n(R) - \frac{2Z}{3R} \left[\phi_{n0}^2(R) + R\phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R) \right], \quad (108)$$

$$Q_n^{x,y}(R) = \frac{1}{R^2} \sum_{lm} \left| \frac{\partial \psi_{nlm}(\mathbf{R})}{\partial \theta} \right|_{\theta=0}^2 = \frac{1}{8\pi R^2} \sum_l (2l+1)l(l+1) f_{nl}^2(R) = \frac{2}{3} \left(E_n + \frac{Z}{R} \right) \times Q_n(R) - \frac{Z}{3R^3} \left[\phi_{n0}^2(R) + R\phi_{n0}(R)\phi'_{n0}(R) \right]. \quad (109)$$

Сумма $Q_n^{x,y}$, формула (109), показана на рис. 4 как функция межъядерного расстояния R в сравнении с суммой $Q_n^z(R)$ (или $Q_n^{(1,1)}(R)$), формула (96). Обе суммы положительны при всех R . Однако, если Q_n^z уменьшается ступеньками в классически разрешенной области расстояний R , сумма $Q_n^{x,y}(R)$ вместо ступенек имеет слабовыраженные изгибы. Большинство других приведенных выше сумм также имеют весьма своеобразное поведение как функции R . Все суммы вычислялись как при помощи полученных квадратичных форм функции ϕ_{n0} , так и прямым суммированием по l с использованием кулоновских функций f_{nl} , (9). Результаты всегда совпадали.

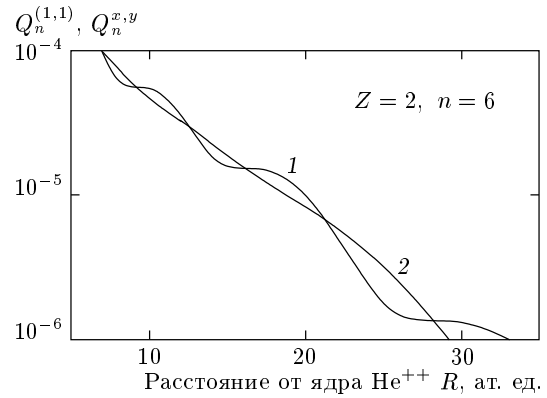


Рис. 4. Сравнение сумм $Q_n^{(1,1)}$ и $Q_n^{x,y}$ как функций межъядерного расстояния R : 1 — сумма $Q_n^{(1,1)}(R)$, формулы (96), (100), 2 — сумма $Q_n^{x,y}(R)$, формула (109)

5. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДАЛЕКОГО ПЕРЕСЕЧЕНИЯ ТЕРМОВ

В предыдущих разделах энергия E и межъядерное расстояние R системы $A^- + B^{Z+}$ считались независимыми параметрами. В этом разделе мы вычисляем энергию E как функцию межъядерного расстояния R . В нулевом приближении эта энергия следует закону (26), из которого получаем расстояния R_n пересечения термов:

$$\varepsilon_0 - \frac{Z}{R_n} = E_n, \quad \rightarrow \quad R_n = \frac{Z}{\varepsilon_0 - E_n}. \quad (110)$$

Для областей межъядерных расстояний $R \approx R_n$ вблизи далеких пересечений термов, когда R_n больше размера соответствующей кулоновской орбиты ковалентного состояния, матричный элемент между ионным и ковалентным состояниями мал по сравнению с разностью кулоновских термов равной Z^2/n^3 . В этом случае для адиабатической волновой функции можно использовать двухуровневое приближение:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{lm} C_n(E) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \approx \approx B(E) \Phi_0(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|) + C_n(E) \Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (111)$$

в котором ионное состояние Φ_0 взаимодействует с активным адиабатическим состоянием $\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, принадлежащим только одному главному квантовому числу n . Выделение из разложения (31) резонансного члена Ψ_n не влияет на форму функции Φ_0 , ибо вдали от квазипересечения коэффициенты $C_n(E)$ малы. Используя соотношения (33) и (60),

связывающие коэффициенты C_n с функцией B , получаем после нормировки функции (111):

$$1 = B^2(E) + C_n^2(E) = B^2(E) \left(1 + \frac{\Delta E_n^2(R)}{(E - E_n)^2} \right), \quad (112)$$

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

поскольку интеграл перекрытия $\langle \Phi_0 | \Psi_n \rangle$ равен нулю из-за ортогональности функций Ψ_n и $\Psi_{n'}$ при $n \neq n'$.

Для отрицательных ионов с орбитальными моментами $L = 0$ и 1 величины $\Delta E_n(R)$ равны:

$$\Delta E_n(R) \equiv 2\pi N_0 \sqrt{Q_n(R)}, \quad L = 0, \quad (113)$$

$$\Delta E_n^{x,y,z}(R) \equiv \frac{N_0^{(1)} \sqrt{3\pi}}{\gamma} \sqrt{Q_n^{x,y,z}(R)}, \quad L = 1. \quad (114)$$

Равенства (113), (114) следуют из формул (33), (60), а суммы $Q_n(R)$ и $Q_n^{x,y,z}(R)$ вычислены в предыдущем разделе.

Из (112) получаем функцию $B(E)$. Подставляя ее в формулы (33), (60), получаем также коэффициенты $C_n(E)$ как функции энергии вблизи пересечений термов:

$$B_n(E) = (E - E_n) \left[(E - E_n)^2 + \Delta E_n^2(R) \right]^{-1/2}, \quad (115)$$

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

$$C_{n,n'}(E) = -\Delta E_{n'}(R) \frac{(E - E_n)}{(E_n - E_{n'})} \times \left[(E - E_n)^2 + \Delta E_n^2(R) \right]^{-1/2}, \quad (117)$$

$$E \approx E_n, \quad n' \neq n.$$

Выражения (115), (116) являются нулевым порядком приближения далекого пересечения, а (117) — следующим, первым приближением. Из (115), (116) видно, что в области квазипересечения, когда $|E - E_n| \approx |\Delta E_n(R_n)|$, абсолютные величины коэффициентов C_n и B_n имеют значения порядка 1, а для всех других ковалентных состояний $n' \neq n$, с которыми в данной области расстояний ионный терм не пересекается, коэффициенты $C_{n,n'}(R_n)$ малы:

$$n' \neq n, \quad |C_{n,n'}(R_n)| \propto \left| \frac{\Delta E_{n'}(R_n) B_n}{E_n - E_{n'}} \right| \ll 1.$$

Запишем соотношения (115)–(117), используя нулевое приближение для энергии (26). Для любого n разность $E_0(R) - E_n$ может быть записана в виде формулы:

$$E_0(R) - E_n = Z \frac{R - R_n}{R R_n}, \quad (118)$$

которая является точным выражением, а не результатом какого-либо приближения. Подставляя (118) в (115)–(117), получаем коэффициенты $B_n, C_n, C_{n'}$ как функции межъядерного расстояния R , а не энергии:

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

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

$$C_{n'}(R) = -\Delta R_{n'}(R) \frac{(E_0(R) - E_n)}{(E_n - E_{n'})} \times \left[(R - R_n)^2 + \Delta R_n^2(R) \right]^{-1/2}, \quad (121)$$

где

$$\Delta R_n(R) \equiv \frac{R R_n}{Z} \Delta E_n(R). \quad (122)$$

Заметим, что при $R = R_n$ величина

$$\Delta R_n(R_n) = \frac{\Delta E_n(R_n)}{F_n},$$

где сила

$$F_n = \frac{Z}{R_n^2}.$$

Представление коэффициентов B и C в виде функций от R позволяет сравнить рассматриваемое двухуровневое приближение с точным расчетом, описанным в первом разделе. На рис. 5 результат расчета функции $B(R)$ по формуле двухуровневого приближения (119) сравнивается с результатом точного расчета этой функции в области $R \approx R_4$. Совпадение результатов весьма хорошее, так что двухуровневое приближение оказывается очень близким к точному расчету. Для $R \approx R_5$ и $R \approx R_3$ двухуровневое приближение столь же близко к точному расчету.

Коэффициенты B и C в формулах (115)–(117) являются функциями энергии. Для определения энергии системы как функции межъядерного расстояния R заметим, что при детальном рассмотрении

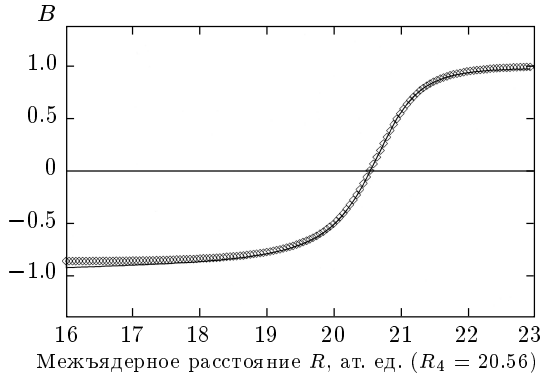


Рис. 5. Зависимость функции B от межъядерного расстояния R для системы $H^- + He^{++}$ в области пересечения ионного термина с ковалентным $n = 4$: сплошная линия — точный численный расчет, ромбы — приближение далекого пересечения, формула (119)

двухуровневого приближения адиабатические волновые функции $\psi_{1,2}$ оказываются равными следующим линейным комбинациям волновых функций нулевого приближения $\phi_{1,2}$ [31, 43]:

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

$$a = \left[\frac{\sqrt{x^2 + \Delta^2} + x}{2\sqrt{x^2 + \Delta^2}} \right]^{1/2}, \quad (123)$$

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

где, в наших обозначениях, разность диагональных матричных элементов x и удвоенный недиагональный матричный элемент Δ равны:

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

Из формул (115), (116) следует равенство $B_n = -C_n = 1/\sqrt{2}$ при $E - E_n = \Delta E_n(R)$. Из формул же (123) следует, что эти величины коэффициентов соответствуют минимальной разности энергий между двумя квазипересекающимися терминами, когда $x = 0$. Это позволяет для исследуемой системы $A^- + B^{Z+}$ написать выражение для недиагонального матричного элемента:

$$V_{0n} = \langle \Phi_0 | V | \Psi_n \rangle = \Delta E_n(R), \quad (124)$$

и выражения для энергий двух квазипересекающихся термов:

$$E_{\pm}(R) - E_n = \frac{1}{2} \times \left(E_0(R) - E_n \pm \sqrt{(E_0(R) - E_n)^2 + 4\Delta E_n^2(R)} \right), \quad (125)$$

поскольку диагональный матричный элемент для ионного состояния равен

$$\hat{H}_{00} = E_0(R) = \varepsilon_0 - \frac{Z}{R}, \quad (126)$$

а сдвигами ковалентных термов можно пренебречь, приняв $\hat{H}_{nn} \approx E_n$. Подставляя выражения для энергии (125) в формулы (115), (116), приходим к соотношениям (123).

В уравнении (115) для уровней энергии фигурируют величины $\Delta E_n(R)$, которые согласно формулам (113), (114) выражаются через суммы произведений кулоновских волновых функций $Q_n, Q_n^{x,y,z}$, вычисленные в предыдущем разделе. Эти суммы показаны на рис. 3, 4, из которых следует, что $Q_n, Q_n^{x,y,z}$, а следовательно, и недиагональные матричные элементы V_{0n} не обращаются в нуль ни при каких конечных значениях межъядерного расстояния R как для отрицательных ионов с нулевым орбитальным моментом $L = 0$, так и для отрицательных ионов с $L = 1$.

Таким образом, процедура нормирования кулоновской функции Грина как волновой функции и исследование результатов этой процедуры позволяют найти недиагональные матричные элементы и определить поведение термов для каждого пересечения, т. е. эта процедура позволяет полностью описать поведение системы $A^- + B^+$.

Система адиабатических состояний распадается на две группы. Первая группа — это состояния, квазипересекающиеся с ионным термом. Вторая — ковалентные состояния, энергии которых лежат выше энергии ε_0 невозмущенного отрицательного иона, и которые не участвуют в квазипересечениях. В двухуровневом приближении, используемом для каждого пересечения, адиабатические энергии первой группы равны:

$$E_n^{n+1}(R) = \frac{1}{2} \times \begin{cases} E_0(R) + E_{n+1} - D_{n+1}(R), & R \geq R_n^{n+1}, \\ E_0(R) + E_n + D_n(R), & R \leq R_n^{n+1}, \end{cases} \quad (127)$$

$$D_n(R) \equiv \sqrt{x_n^2(R) + \Delta_n^2(R)}, \quad x_n(R) \equiv E_0(R) - E_n, \\ x_n(R_n) = 0,$$

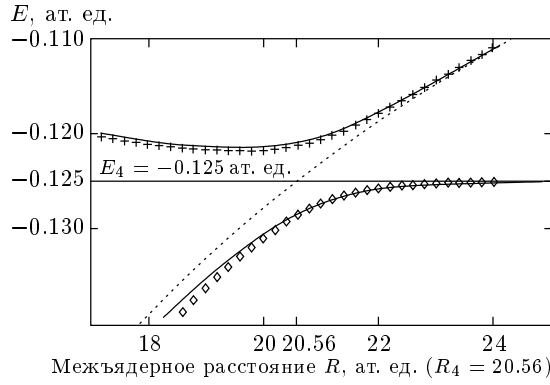


Рис. 6. Энергетические термы системы $H^- + He^{++}$ в области квазипересечения ионного терма с ковалентным термом $n = 4$. Сравнение результатов точного расчета, полученных при решении трансцендентного уравнения с использованием логарифмической производной функции Грина [33, 35] (сплошные линии), с результатами далекого пересечения термов (кресты и ромбы). Пунктирная кривая — ионный терм в нулевом приближении $E_0(R) = \varepsilon_0 - Z/R$

$$\Delta_n(R) \equiv 2\Delta E_n(R), \quad R_n^{n+1} \equiv \frac{R_n + R_{n+1}}{2}.$$

В точке R_n^{n+1} , лежащей между двумя ближайшими пересечениями R_n и R_{n+1} , проводилась сшивка двух ветвей энергий.

При $R < R_n$ энергия $E_n^{n+1}(R)$ близка к кулоновской энергии E_n , а при $R > R_{n+1}$ — к энергии E_{n+1} . В области между пересечениями при $R_n < R < R_{n+1}$ эта энергия близка к ионной энергии нулевого приближения $E_0(R)$ (см. формулу (26)). На рис. 6 показаны энергии, вычисленные по формуле (127) в приближении далекого пересечения для $n = 4$ ($R_4 = 20.56$) в сравнении с точным расчетом при решении трансцендентного уравнения с использованием логарифмической производной функции Грина [33, 35]. Видно, что результат приближения далекого пересечения термов очень близок к точному результату. В таблицах 1 и 2 показаны межъядерные расстояния R_n , при которых ионный терм пересекает ковалентный терм, и величины раздвижения термов при квазипересечениях для столкновений $H^- + H^+$ и $H^- + He^{++}$.

Волновые функции первой группы состояний равны:

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

n	r_n , ат.ед.	R_n , ат.ед.	$\delta E_n(R_n)$, ат.ед.
1	2.0	2.117	1.652^{-1}
2	8.0	10.279	1.876^{-2}
3	18.0	35.921	2.318^{-4}
4	32.0	283.005	7.123^{-27}

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

n	r_n , ат.ед.	R_n , ат.ед.	$\delta E_n(R_n)$, ат.ед.
1	1.0	1.01	5.108^{-1}
2	4.0	4.23	1.059^{-1}
3	9.0	10.28	3.126^{-2}
4	16.0	20.56	7.429^{-3}
5	25.0	38.25	7.179^{-4}
6	36.0	71.84	5.089^{-6}
7	49.0	152.67	3.556^{-12}
8	64.0	566.01	5.158^{-50}

$$\Phi_n^{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \begin{cases} C_{n+1}^-(R)\Phi_0(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|) + C_{n+1}^+(R)\Psi_{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), & R \geq R_n^{n+1}, \\ C_n^+(R)\Phi_0(|\mathbf{R}-\mathbf{r}|) - C_n^-(R)\Psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}), & R \leq R_n^{n+1}, \end{cases} \quad (128)$$

где

$$C_n^\pm(R) \equiv \sqrt{\frac{D_n(R) \pm x_n(R)}{2D_n(R)}}, \quad (129)$$

$$B_n^{n+1}(R) = \begin{cases} C_{n+1}^-(R), & R \geq R_n^{n+1}, \\ C_n^+(R), & R \leq R_n^{n+1}. \end{cases}$$

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

$$C_{n,n'}^\pm(R) = \mp \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} C_n^\pm(R), \quad (n' \neq n). \quad (130)$$

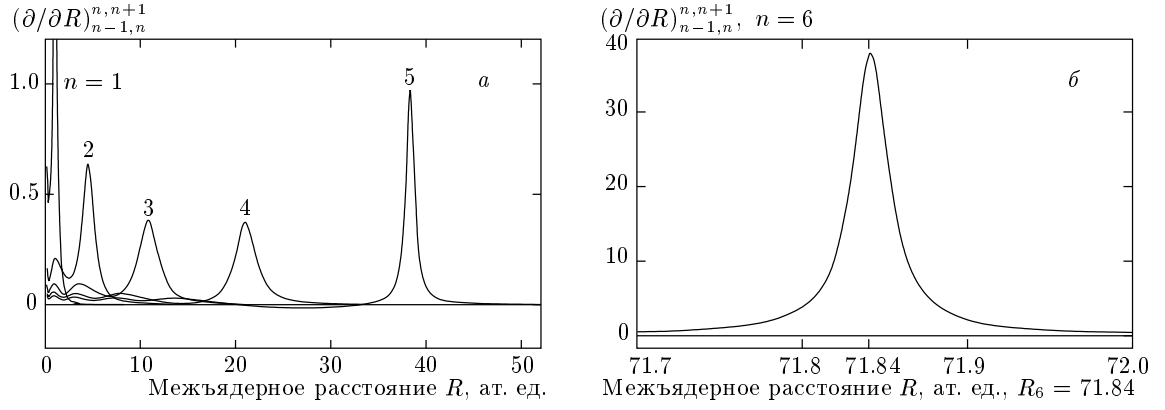


Рис. 7. Адиабатические матричные элементы, формула (131), как функции межъядерного расстояния R между ионным состоянием и пересекаемыми ионным термом ковалентными состояниями $n = 1, 2, 3, 4, 5$ (а) и $n = 6$ (б)

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

Матричные элементы от производной по R для двух квазипересекающихся активных состояний равны:

$$\begin{aligned}
 V_{n-1}^n(R(t)) &\equiv \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{n-1,n}^{n,n+1} \equiv \\
 &\equiv \int \Phi_{n-1}^n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial \Phi_n^{n+1}(\mathbf{R}, \mathbf{r})}{\partial t} d\mathbf{r} = \\
 &= C_n^- \frac{dC_n^+}{dR} - C_n^+ \frac{dC_n^-}{dR} = \\
 &= \frac{Z}{R^2} \frac{2\pi N_0}{\sqrt{Q_n(R)}} \frac{Q_n(R) + x_n(R)\phi_{n0}^2}{x_n^2 + 4(2\pi N_0)^2 Q_n(R)}. \quad (131)
 \end{aligned}$$

Эти матричные элементы отличны от нуля в узких областях ΔR_n вблизи точек квазипересечения R_n , а их абсолютные величины при $R = R_n$ велики:

$$\begin{aligned}
 (V_{n-1}^n(R(t)))_{max} &= \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{n-1,n}^{n,n+1} \Big|_{R=R_n} = \\
 &= \frac{Z}{4R_n^2 \Delta E_n(R_n)}. \quad (132)
 \end{aligned}$$

Вблизи n -го пересечения максимальны также матричные элементы между активными пересекаю-

щимися состояниями и другими активными состояниями $\Psi_{n'}$, не участвующими в n -м пересечении, т. е. для $n' \neq n$. Используя коэффициенты $C_{n'}$, формула (121), получаем

$$\begin{aligned}
 U_{n-1}^{n'}(R(t)) &= \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{n-1,n}^{n'} = \\
 &= \frac{dC_{n,n'}^-}{dR} = -\frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} \frac{dC_n^-}{dR}, \quad (133) \\
 U_n^{n'}(R(t)) &= \left(\frac{\partial}{\partial R}\right)_{n,n+1}^{n'} = \\
 &= \frac{dC_{n,n'}^+}{dR} = \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{E_n - E_{n'}} \frac{dC_n^+}{dR},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_n^\pm}{dR} &= \pm 4\sqrt{2}\pi^2 N_0^2 \frac{Z}{R^2} \times \\
 &\times \frac{Q_n(R) + x_n(R)\phi_{n0}^2}{D_n^{5/2}(R)\sqrt{D_n(R)} \pm x_n(R)}. \quad (134)
 \end{aligned}$$

Максимальные абсолютные величины этих матричных элементов достигаются при $R = R_n$ и равны:

$$\begin{aligned}
 \left.\frac{dC_{n,n'}^\pm}{dR}\right|_{R=R_n} &= \\
 &= \pm \frac{\Delta E_{n'}(R_n)}{\sqrt{2}(E_n - E_{n'})} \frac{Z}{4R_n^2 \Delta E_n(R_n)}. \quad (135)
 \end{aligned}$$

Эти величины в $\Delta E_{n'}(R_n)/(\sqrt{2}(E_n - E_{n'}))$ раз меньше максимальных значений (132) матричных элементов (131) между волновыми функциями активных состояний. Матричные элементы (131), (133) показаны на рис. 7 и 8.

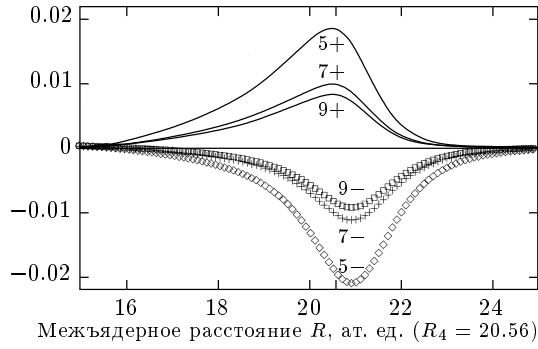


Рис. 8. Адиабатические матричные элементы как функции межъядерного расстояния R между ионным состоянием в области его пересечения с ковалентным термом $n = 4$ и другими ковалентными состояниями $n = 5, 7, 9$, формулы (133), (134). Знак «+» относится к одному из квазипересекающихся при $R \approx R_4$ состоянию, знак «-» — к другому

Волновые функции «крайних» адиабатических состояний Φ_0^1 и $\Phi_{n_m}^{n_m+1}$ (n_m — наивысший кулоновский уровень, пересекаемый ионным термом) определяются соотношениями, отличными от (128), (129). Для крайнего нижнего состояния Φ_0^1 в этих формулах присутствует только верхняя строчка с $n = 0$, а для крайнего верхнего состояния $\Phi_{n_m}^{n_m+1}$ только нижняя строчка с $n = n_m$.

Адиабатические энергии состояний с главными квантовыми числами $n > n_m$ равны невозмущенным кулоновским энергиям E_n . Волновые функции как пассивных, так и активных состояний для этих чисел n при всех расстояниях \mathbf{R} равны соответственно функциям $\Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ и $\hat{\Psi}_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, формулы (70), (71) и (75), (76).

В конце этого раздела приведем асимптотические пределы для расщепления термов (125) справедливые для далеких квазипересечений, когда R_n более чем в 2 раза превосходит размер r_n соответствующей кулоновской орбиты:

$$L = 0, \quad \delta E_n^{as}(R_n) = 2\Delta E_n^{as}(R_n) \approx \sqrt{2\gamma n} A_s(R_n), \quad (136)$$

$$L = 1, \quad \delta E_{n,z}^{as}(R_n) = 2\Delta E_{n,z}^{as}(R_n) \approx \sqrt{3Z} \frac{N_0^{(1)}}{\gamma} \sqrt{\frac{Z}{n}} A_s(R_n), \quad (137)$$

$$\delta E_{n,xy}^{as}(R_n) = 2\Delta E_{n,xy}^{as}(R_n) \approx \frac{N_0^{(1)}}{\gamma} \sqrt{\frac{3n(n-1)}{2}} \frac{A_s(R_n)}{R_n}, \quad (138)$$

$$A_s(R_n) \equiv \left(\frac{Z}{n}\right)^{3/2} \left(\frac{2^n}{n!}\right) \left(\frac{ZR_n}{n}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{ZR_n}{n}\right).$$

Из (136)–(138) видно, что асимптотика $\delta E_{n,xy}^{as}$ содержит дополнительную по сравнению с $\delta E_n^{as}(R_n)$ и $\delta E_{n,z}^{as}(R_n)$ отрицательную степень R^{-1} , так как асимптотика обменного матричного элемента пропорциональна $R^{-|m|}$ [49].

6. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ И СЕЧЕНИЕ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА

Эволюция сталкивающейся системы во времени описывается временным уравнением Шредингера для волновой функции электрона с координатой \mathbf{r} :

$$i \frac{\partial \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = H_{tot}(t) \Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t), \quad (139)$$

в котором полный двухцентровый гамильтониан системы H_{tot} зависит от времени t , поскольку атомные ядра предполагаются движущимися по классической траектории, форма которой определяется зависимостью межъядерного расстояния от времени $\mathbf{R}(t)$.

Полная волновая функция системы $A^- + B^+$ раскладывается по волновым функциям введенных выше адиабатических состояний:

$$\Psi_{tot}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_{nlm}^{N_{max}} b_{nlm}(t) \Psi_{nlm}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \times \exp\left(-i \int^t E_n(t') dt'\right), \quad (140)$$

причем N_{max} превышает n_{max} , т. е. в (140) включены ковалентные состояния, энергии связи которых меньше энергии связи невозмущенного отрицательного иона. Эти состояния заселяются за счет коэффициентов $C_{n,n'}$, присутствующих в разложении ионной волновой функции. В (140) сумма содержит активные и пассивные состояния.

Система адиабатических уравнений для коэффициентов $b_{nlm}(t)$, которая получается после подстановки разложения (140) в уравнение (139) [50], имеет вид

$$\frac{db_{nlm}}{dt} = \sum_{n'l'm'}^{N_{max}} b_{n'l'm'}(t) \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)_{nlm}^{n'l'm'} \times \exp(i\phi_{n,n'}(t)), \quad (141)$$

где фазы $\phi_{n',n}(t)$ равны

$$\phi_{n',n}(t) \equiv \int_{t_0}^t (E_n^{n+1}(R(t')) - E_{n'}^{n'+1}(R(t'))) dt'. \quad (142)$$

В систему уравнений (141) включены все активные и пассивные состояния с главными квантовыми числами $n \leq N_{max}$, причем максимальная величина главного квантового числа менялась в пределах $N_{max} = 9-14$. Система (141) решалась численно с использованием методов, описанных в книге Хемминга [51]. Использовались матричные элементы, вычисленные выше. Траектории $\mathbf{R}(t)$ соответствовали кулоновскому полю притяжения между A^- и B^{Z+} . Парциальные σ_i и полные σ_{tot} сечения захвата электрона вычислялись по формуле:

$$\sigma_i = 2\pi \int_0^\infty P_i(\rho) \rho d\rho, \quad (143)$$

где P_i — вероятность заселения состояния « i », $\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i$.

На рис. 9 показано полное сечение захвата электрона в столкновении $H^- + H^+ \rightarrow H + H^*(n)$. Разброс теоретических данных довольно велик. Если исключить результаты ранних работ (кривые 7 и 8), то полученное нами сечение окажется наибольшим и наиболее близким к экспериментальным результатам. Это объясняется более высоким заселением состояния $n = 3$ в нашем расчете, обусловленным связью двух пересекающихся состояний $n = 2$ с состояниями $n = 3$. Эта связь дается матричными элементами (133).

На рис. 10 показано полное сечение для столкновения $H^- + He^{++} \rightarrow H + He^+(n)$. Как и для предыдущего случая, вычисленное нами сечение превышает другие теоретические сечения и является наиболее близким к экспериментальному сечению. Причина различия с другими теоретическими расчетами та же. За счет неадиабатической связи пересекающихся состояний с состояниями, не участвующими в данном пересечении, существенно увеличивается заселение более высоковозбужденных ковалентных уровней. Наиболее заселенными являются состояния $n = 4, 5, 6, 7$.

На рис. 11 показано полное сечение захвата электрона в столкновении $Ca^- + He^{++} \rightarrow Ca + He^+(n)$, вычисленное нами в пренебрежении спин-орбитальным расщеплением энергий связи отрицательного иона Ca^- . Энергия связи этого

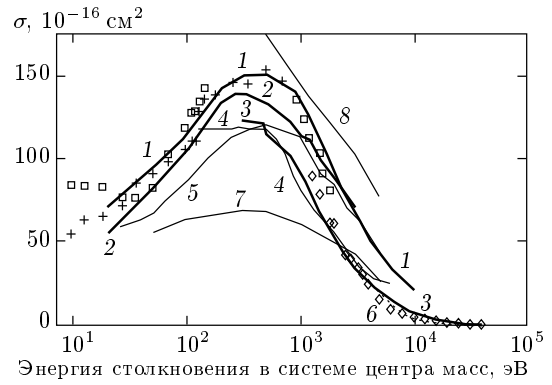


Рис. 9. Полное сечение захвата электрона в столкновении $H^- + H^+ \rightarrow H + H^*(n)$. Теория: кривая 1 — наш расчет, кривая 2 — из работы [1], кривая 3 — расчет Ермолаева [2], кривая 4 — из работы [5], кривая 5 — из работы [6], точечная кривая 6 — расчет Шингала и др. [4], кривая 7 — расчет Бейтса и Льюиса [11], кривая 8 — расчет Далгарно и др. [12]. Эксперимент: квадраты и кресты — результат измерения методом совмещенных пучков группы Бруйера [13] для столкновений, соответственно, $H^- + H^+$ и $H^- + D^+$ (результаты для столкновения $H^- + D^+$ приведены для той же скорости столкновения, что и для $H^- + H^+$), ромбы — результат измерений методом скрещенных пучков группы Сальзборна [16]

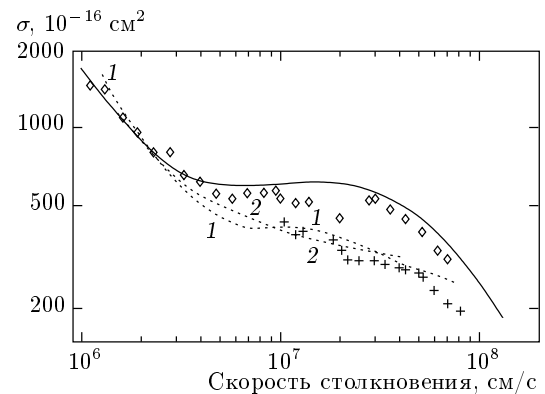


Рис. 10. Полное сечение захвата электрона в столкновении $H^- + He^{++} \rightarrow H + He^+(n)$. Теория: сплошная линия — наш расчет, точечные кривые 1 и 2 — вариационные расчеты [17, 19]. Эксперимент: кресты — из работы [18], ромбы — из [17]

иона принималась нами равной 0.022 эВ, что является средней величиной двух реальных энергий связи: $E_{3/2} = 0.01973$ эВ и $E_{1/2} = 0.02455$ эВ (см., например, [27]). На рис. 11 показаны два сечения, соответствующие двум значениям проекции орбитального момента $L = 1$ иона Ca^- на межъядерную

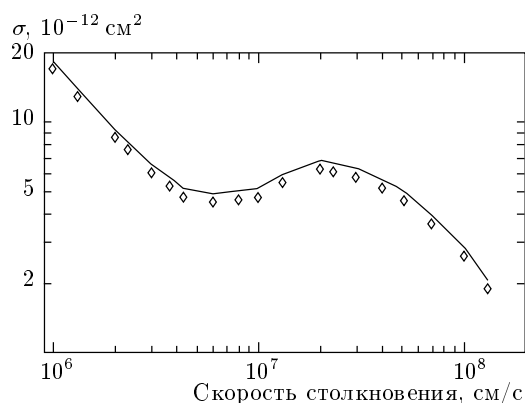


Рис. 11. Рассчитанное нами полное сечение захвата электрона в столкновении $\text{Ca}^- + \text{He}^{++} \rightarrow \text{Ca} + \text{He}^+(n)$. Линия — сечение для состояния с нулевой проекцией орбитального момента на межъядерную ось $m = 0$, ромбы для $|m| = 1$

ось **R**. Состояния с проекцией момента $|m| = 1$ и 0 имеют разные величины расщепления термов при квазипересечениях, так что сечения захвата электрона для них различны. Сечение захвата для этого иона очень велико из-за очень малой величины его энергии связи. Основной вклад в сечение вносят расстояния $200\text{--}500a_0$. Максимально заселяются ковалентные состояния $n = 14\text{--}19$.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ и государственной поддержке ведущих научных школ (грант № 00-15-96526).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Sidis, C. Kubach, and D. Fussen, *Phys. Rev. A* **27**, 2431 (1983).
2. A. M. Ermolaev, *J. Phys. B* **21**, 81 (1988), **25**, 3133 (1992).
3. D. Fussen and C. Kubach, *J. Phys. B* **19**, L31 (1986).
4. R. Shingal, B. H. Bransden, and D. R. Flower, *J. Phys. B* **18**, 2485 (1985).
5. L. F. Errea, C. Harel, P. Jimeno, H. Jouin, L. Mendez, and A. Riera, *Phys. Rev. A* **54**, 967 (1996); *Nucl. Instrum. Methods B* **98**, 335 (1995).
6. F. Borondo, A. Macias, and A. Riera, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 420 (1981); *Chem. Phys.* **81**, 303 (1983); *Chem. Phys. Lett.* **100**, 63 (1983).
7. M. Chibisov, F. Brouillard, J. P. Chenu, M. H. Cherkani, D. Fussen, K. Olamba, and S. Szücs, *J. Phys. B* **30**, 991 (1997).
8. M. I. Chibisov, R. K. Janev, F. Brouillard, D. Fussen, S. Szücs, and X. Urbain, *J. Phys. B* **31**, 2795 (1998).
9. A. A. Радциг, Б. М. Смирнов, *ЖЭТФ* **60**, 521 (1971).
10. Б. М. Смирнов, *Отрицательные ионы*, Атомиздат, Москва (1978) [B. M. Smirnov, *Negative ions*, McGraw-Hill Inc. NY (1982)].
11. D. R. Bates and J. T. Lewis, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 173 (1955).
12. A. Dalgarno, G. A. Victor, and P. Blanchard, *Air Force Cambridge Research Laboratory Report*, № 71-0342 (1971).
13. S. Szücs, M. Karemera, M. Terao, and F. Brouillard, *J. Phys. B* **17**, 1613 (1984).
14. B. Peart, M. A. Bennet, and K. Dolder, *J. Phys. B* **18**, L439 (1985).
15. B. Peart and D. A. Hayton, *J. Phys. B* **25**, 5109 (1992).
16. W. Schön, S. Krüdener, F. Melchert, K. Rinn, M. Wagner, and E. Salzborn, *J. Phys. B* **20**, L759 (1987).
17. M. Terao, S. Szücs, M. Cherkani, F. Brouillard, R. J. Allan, C. Harel, and A. Salin, *Europhys. Lett.* **1**(3), 123 (1986).
18. B. Peart and M. A. Bennet, *J. Phys. B* **19**, L321 (1986).
19. M. Terao, C. Harel, A. Salin, and R. J. Allan, *Z. Phys. D* **7**, 319 (1988).
20. M. H. Cherkani, S. Szücs, M. Terao, H. Hus, and F. Brouillard, *J. Phys. B* **24**, 209 (1991).
21. M. H. Cherkani, S. Szücs, H. Hus, and F. Brouillard, *J. Phys. B* **24**, 2367 (1991).
22. B. Peart and P. M. Wilkins, *J. Phys. B* **19**, L515 (1986).
23. J. P. Chenu, A. Naji, K. Olamba, S. Szücs, and F. Brouillard, XX ICPEAC, *Abstracts of contributed papers*, Vienna, Austria, 23–29 July, 1997, TU p. 187.
24. R. K. Janev, M. I. Chibisov, and F. Brouillard, *Phys. Scripta* **60**, 1573 (1999).
25. C. Desfrancois, *Phys. Rev. A* **51**, 3667 (1995).
26. I. I. Fabrikant, *J. Phys.* **31**, 2921 (1998).
27. I. I. Fabrikant and M. I. Chibisov, *Phys. Rev. A* **61**, 022718 (2000).

28. C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, and J. P. Schermann, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2436 (1994); C. Desfrancois, B. Baillon, J. P. Schermann, S. T. Arnold, J. H. Hendricks, and K. H. Bowen, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 48 (1994); C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, and J.-P. Schermann, *Int. J. Mod. Phys.* **10**, 1339 (1996).
29. R. N. Compton, H. S. Carman Jr., C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann, J. H. Hendricks, S. A. Lyarustina, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **105**, 3472 (1996).
30. M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan, M.-W. Ruf, H. Hotoř, C. Desfrancois, and I. I. Fabrikant, *Europhys. Lett.* **40**, 129 (1997).
31. Б. М. Смирнов, *ДАН СССР* **161**(1), 92 (1965).
32. Б. М. Смирнов, *ДАН СССР* **173**, 316 (1967).
33. И. В. Комаров, П. А. Погорельый, А. С. Тибилов, *Опт. и спектр.* **27**, 198 (1969).
34. L. P. Presnyakov, *Phys. Rev. A* **2**, 1720 (1970).
35. Т. М. Кереселидзе, М. И. Чиби́сов, *ЖЭТФ* **68**, 12 (1975).
36. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциала нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1975) [Yu. N. Demkov and V. N. Ostrovskii, *Zero-Range Potentials and Their Applications in Atomic Physics*, Plenum Press, New York and London (1988)].
37. L. Hostler and R. H. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 469 (1963).
38. L. Hostler, *J. Math. Phys.* **5**, 591 (1964).
39. М. И. Чиби́сов, А. М. Ермолаев, Ф. Бруйар, М. Шеркани, *ЖЭТФ* **117**, 313 (2000).
40. М. И. Чиби́сов, А. М. Ермолаев, F. Brouillard, and M. Cherkani, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 451 (2000).
41. М. Н. Черкани, F. Brouillard, and M. I. Chibisov, *J. Phys. B* **34**, 49 (2001).
42. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, Наука, Москва (1971).
43. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1975).
44. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, Физматгиз, Москва (1962).
45. Ю. Н. Демков, И. В. Комаров, *ЖЭТФ* **50**, 286 (1966).
46. И. А. Еганова, М. И. Широков, Препринт ОИЯИ № Р4-5438 (1970); *Ann. der Phys. Folge 7, Band 21, Heft 5/6* (1968).
47. В. А. Фок, *Изв. АН СССР, Отд. мат. и естеств. наук*, № 2, 169 (1935); V. A. Fock, *Z. Phys.* **98**, 145 (1935).
48. V. S. Lebedev and I. L. Veigman, *Physics of Highly Excited Atoms and Ions*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York (1998).
49. Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме*, Атомиздат, Москва (1968).
50. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях*, Атомиздат, Москва (1979).
51. Р. В. Хемминг, *Численные методы*, Наука, Москва (1972).