

# ИНВАРИАНТНАЯ ОБМЕННАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ МНОГОЦЕНТРОВЫХ СИСТЕМ: ВОЗМУЩЕНИЯ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ ВРЕМЕНИ

*Е. В. Орленко\*, А. В. Евстафьев, Ф. Е. Орленко*

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 3 июня 2014 г.

Развит формализм обменной теории возмущений для случая взаимодействий, явно зависящих от времени. Поправки к волновой функции, полученные во всех порядках теории возмущений и представленные в инвариантной форме, включают в себя обменные вклады, обусловленные межцентровыми перестановками электронов в сложных многоцентровых системах. Для столкновений атомных систем с произвольным типом взаимодействия получены общие выражения для  $S$ - и  $T$ -матриц переходов и матрицы рассеяния, в которых последовательно учитываются межцентровые перестановки электронов между перекрывающимися неортогональными состояниями, принадлежащими разным центрам (атомам). Рассмотрена задача столкновения альфа-частицы с атомом лития с перераспределением электронов между центрами. Вычислено дифференциальное и полное сечения перезарядки лития.

DOI: 10.7868/S0044451015020133

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В нерелятивистской квантовой механике разработана и широко используется нестационарная теория возмущений (НТВ). Она описывает широкий класс явлений, к которым относятся столкновения сложных частиц, атомов и молекул, в результате которых меняется состав частиц. Эти процессы не являются адиабатическими, но и для них важную роль играет определенная область межатомных расстояний (расстояний между сложными частицами), которые можно интерпретировать как промежуточные расстояния. Это область взаимодействия, где происходит перестройка сложных частиц, связанная с перераспределением электронов. Силы обменного происхождения, связанные со свойствами перестановочной симметрии волновой функции системы частиц, довольно быстро, экспоненциальным образом, убывают с расстоянием между взаимодействующими атомами. Инвариантная теория возмущений, диаграммная техника [1–4], несмотря на всеохватность явлений как нерелятивистских, так и релятивистских масштабов, непосредственно не учитыва-

ет процессы, связанные с межатомными и межмолекулярными перекрытиями электронных оболочек многоцентровых систем и происходящие на указанных расстояниях. Проблема последовательного описания с помощью диаграмм Фейнмана заключается в том, что общий формализм использует в своей основе ортогональный базис электронных состояний, тогда как электронные состояния, принадлежащие разным атомным (молекулярным) центрам ортогональными не являются.

Для описания процессов с участием неортогональных электронных состояний с учетом их перекрытий требуется привлекать в каждом конкретном случае особые приемы (см., например, работы [5–9]). В работе [10] рассматривается трехцентровая задача с одним электроном (при столкновении молекулярного иона водорода с ядром атома гелия), при этом учет «обменного», как его называют в работе, взаимодействия проводится асимптотически при моделировании волновой функции. В данном случае учитывать многоцентровые эффекты правильнее было бы называть интерференционными, поскольку речь идет о суперпозиции состояний одного электрона.

В работе [11] при рассмотрении молекулярных столкновений с перезарядкой используется квазиклассический метод с полуфеноменологическим при-

\*E-mail: eorlenko@mail.ru

емом учета обменных эффектов, которые в случае медленных столкновений играют определяющую роль. Это обстоятельство побуждает построить такую теорию возмущений с зависящими от времени возмущениями, в которой в любом ее порядке учтен принцип неразличимости одинаковых частиц, что позволит создать единый алгоритм расчета вероятностей переходов, в том числе и для задач многоцентровых столкновений (атом + молекула).

Имеются две принципиальные трудности, возникающие при построении ряда теории возмущений с учетом межцентрового обмена электронами, которые подробно обсуждались в монографии [12] и работах [13–20]. Это, во-первых, проблема переполнения базиса волновых функций, антисимметризованных с учетом межцентровых перестановок, как принято считать, вследствие их неортогональности. Во-вторых, функция нулевого приближения, антисимметризованная с учетом межцентровых перестановок, не является собственной функцией гамильтониана нулевого приближения  $\hat{H}_0$ , т. е. гамильтониана, описывающего многоатомную систему без взаимодействия атомов между собой, из-за неинвариантности последнего относительно перестановок электронов между атомами. Существенно, что ортогональность волновых функций при построении ряда обменной теории возмущений (ОТВ) не требуется: как было показано в работах [16, 18, 19], базисные антисимметричные функции, оставаясь неортогональными, могут составлять полный набор.

В стационарном случае инвариантный относительно межцентровых перестановок вид для невозмущенной части гамильтониана и оператора возмущений, позволяющий последовательным образом находить поправки к энергии взаимодействующей системы атомов с использованием правильно симметризованного базиса волновых функций, был получен в работах [13, 15–19]. Разработанный алгоритм получения поправок к энергии и волновой функции в любом порядке ОТВ не требует дополнительных процедур антисимметризации и ортогонализации антисимметричных функций.

Попытка построения формализма нестационарной обменной теории возмущений (НОТВ) была предпринята в работах [14, 20], где были получены выражения для амплитуды перехода в первых двух порядках с учетом межцентрового обмена, а сам формализм применен к описанию процесса переброса спина при столкновении щелочного атома с биферным атомом благородного газа. Однако в этих работах проектор, позволяющий записать оператор возмущений и гамильтониан невозмущенной систе-

мы, использовался как логический, явный вид которого был получен в работах [15, 16].

Настоящая работа является продолжением работы [19], в которой изложен формализм ОТВ для стационарного случая. В этой работе формализм ОТВ развивается на случай нестационарных возмущений, для которых во всех порядках теории возмущений получена формула для  $n$ -го члена произвольных зависимостей возмущения от времени, а формализм сведен к стандартному виду инвариантной теории возмущений. В общем виде получены  $S$ -матрица,  $T$ -матрица переходов и матрица рассеяния для произвольных типов взаимодействия, в которых последовательно учитываются межцентровые перестановки электронов между перекрывающимися неортогональными состояниями. Полученный формализм применяется к описанию процесса столкновения двухзарядного иона гелия (альфа-частицы) с атомом лития с последующей перезарядкой.

## 2. ФОРМАЛИЗМ ОБМЕННОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ ВОЗМУЩЕНИЙ, ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ

При рассмотрении процессов, происходящих при столкновении сложных частиц (атомов или молекул) предполагается, что часть электронов из общего числа принадлежит первому центру (частице), часть — второму и т. д. Соответственно волновая функция системы частиц в нулевом приближении, т. е. в пренебрежении взаимодействием между частицами, записывается как простое произведение волновых функций изолированных частиц: в дираковских символах это вектор  $|\Phi^0\rangle$ . Антисимметризованный по межцентровым перестановкам вектор состояния имеет вид

$$|\Psi^0\rangle = \hat{A}|\Phi^0\rangle,$$

где  $\hat{A}$  — оператор антисимметризации, при этом условие нормировки  $\langle\Phi_n^0|\Psi_n^0\rangle = 1$  отличается от такового же условия в обычно используемой в ОТВ нормировке  $\langle\Psi^0|\Psi^0\rangle = 1$  множителем  $\sqrt{P}$ , где  $P$  — полное число перестановок электронов. При наличии в многоцентровой системе возмущения, зависящего от времени, связанного, например, с процессами столкновения с перераспределением частиц или перезарядки ионов, необходимо решать динамическое уравнение Шредингера для антисимметризованных состояний:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\Psi\rangle. \quad (1)$$

Операторы, входящие в правую часть этого уравнения, получены в работах [15–19] в инвариантном относительно межцентровых перестановок виде. Отличие состоит в том, что инвариантный оператор возмущения теперь содержит явную зависимость от времени:

$$\hat{V}(t) = \sum_{p=0}^P V^{(p)}(t)\Lambda^{(p)}, \quad \hat{H}_0 = \sum_{p=0}^P H^{0(p)}(t)\Lambda^{(p)},$$

где  $V^{(p)}(t)$  — оператор возмущения, соответствующий  $p$ -й межцентральной перестановке электронов, оператор

$$\Lambda^{(p)} = \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \frac{f_n}{P} \langle \Phi_n^{0(p)}|$$

является проектором на пространство векторов  $p$ -й перестановки, действующим на антисимметричный вектор:

$$\begin{aligned} \Lambda^{(p)}|\Psi_i^{(0)}\rangle &= \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \frac{f_n}{P} \langle \Phi_n^{0(p)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = \\ &= \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \frac{f_n}{P} \langle \Phi_n^{0(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle (-1)^{g_p} = \\ &= \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \frac{f_n}{P} \delta_{ni} (-1)^{g_p} \frac{P}{f_i} = (-1)^{g_p} |\Phi_n^{0(p)}\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Антисимметричный волновой вектор начального состояния в нулевом приближении является собственным вектором гамильтониана невозмущенной системы

$$\hat{H}_0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle$$

инвариантного относительно межцентровых перестановок, а собственное значение энергии  $E_i^0$  остается вещественным [15–19].

Набор собственных состояний  $\{|\Phi_n^{0(p)}\rangle\}$  невозмущенной системы для любой из  $p$  перестановок обладает свойствами ортогональности и полноты [16, 17]:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m^{0(p)}|\Phi_n^{0(p)}\rangle &= \delta_{mn}, \\ \sum_n |\Phi_n^{0(p)}\rangle \langle \Phi_n^{0(p)}| &= \hat{1}, \\ \langle \Phi_m^{0(p)}|\Phi_n^{0(p')} \rangle &\approx \delta_{mn} S_n^{(p-p')}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $S_n^{(p-p')}$  — интеграл перекрытия волновых функций, связанных с относительным  $(p-p')$  числом межцентровых перестановок электронов. Мы используем «усеченное» перекрытие, т. е. учитываем межцентровые перекрытия только одноименных состояний в соответствии с иерархией неравенств

$$\langle \Phi_m^{0(p)}|\Phi_n^{0(p')} \rangle \ll \langle \Phi_m^{0(p)}|\Phi_n^{0(p)} \rangle \sim \langle \Phi_m^{0(p)}|\Phi_m^{0(p')} \rangle.$$

В работах [16, 18] было доказано, что базис антисимметричных функций невозмущенной системы обладает свойством полноты:

$$\sum_n |\Psi_n^0\rangle \frac{f_n}{P} \langle \Phi_n^{0(0)}| = \hat{1}. \quad (4)$$

Как и в обычной теории возмущений, не учитывающей обмен, решение строится путем использования метода итераций по малому параметру, содержащемуся в операторе возмущений  $\hat{V}(t)$ . Сохраняя в уравнении (1) слагаемые не выше первого порядка малости, выберем решение для первой поправки  $|\Psi^1(t)\rangle$  к волновой функции в виде разложения,

$$|\Psi^1(t)\rangle = \sum_n C_n^{(1)}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) |\Psi_n^0\rangle, \quad (5)$$

где коэффициенты разложения подлежат определению. Следуя алгоритму, подробно изложенному в работах [14, 20], введем проектор на подпространство векторов, параллельных вектору  $|\Psi_i^0\rangle$ ,

$$\hat{P}_i = |\Psi_i^0\rangle \langle \Phi_i^{0(p=0)}|,$$

где  $\hat{P}_i|\Psi_i^0\rangle \equiv |\Psi_i^0\rangle$ , и проектор на подпространство векторов, ортогональных (дополнительных) к  $|\Psi_i^0\rangle$ ,

$$\hat{O}_i = 1 - \hat{P}_i,$$

где  $\hat{O}_i|\Psi_i^0\rangle \equiv 0$ . Действуя проектором  $\hat{O}_i$  на обе части уравнения Шредингера для первой поправки к функции и используя при этом свойство полноты (4), для коэффициентов разложения получим

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{f_0}{i\hbar P} \int_0^t \exp(i\omega_{ni}t') \langle \Phi_n^{0(0)}|\hat{O}_i\hat{V}|\Psi_i^0\rangle dt', \quad (6)$$

где  $\omega_{in} = (E_i - E_n)/\hbar$  — частоты перехода.

Принимая во внимание, что

$$\begin{aligned} \hat{O}_i|\Psi_n^0\rangle &\approx |\Psi_n^0\rangle, \\ \langle \Phi_n^{0(0)}|\hat{O}_i &= \langle \Phi_n^{0(0)}| - \langle \Phi_n^{0(0)}|\Psi_i^0\rangle \langle \Phi_i^{0(0)}| \approx \langle \Phi_n^{0(0)}|, \\ \langle \Phi_i^{0(0)}|\hat{O}_i &= \langle \Phi_i^{0(0)}| - \langle \Phi_i^{0(0)}|\Psi_i^0\rangle \langle \Phi_i^{0(0)}| \equiv 0, \end{aligned} \quad (7)$$

перепишем выражение (6) для коэффициентов разложения, которые являются амплитудами перехода между состояниями  $i$  и  $n$ , в виде

$$C_n^{(1)}(t) = \frac{f_n}{i\hbar P} \int_0^t \exp(i\omega_{ni}t') \langle \Phi_n^{0(0)}|\hat{V}|\Psi_i^0\rangle dt'. \quad (8)$$

Входящие в выражение (8) матричные элементы инвариантного оператора возмущений, имеющего

сложный вид, содержащий в себе  $\Lambda$ -проекторы (2), могут быть преобразованы в более простое выражение, содержащее простой оператор возмущений, соответствующий нулевой (исходной) перестановке электронов:

$$\begin{aligned} (\Phi_n^{0(0)}|\hat{V}|\Psi_i^0) &= (\Phi_n^{0(0)}|\sum_{p=0}^P V_p \sum_n \frac{1}{f_n} \Lambda_n^p |\Psi_i^0\rangle = \\ &= (\Phi_n^{0(0)}|\hat{V}|\sum_{p=0}^P V_p \frac{(-1)^{g_p}}{f_i} |\Phi_i^{0(p)}\rangle). \end{aligned} \quad (9)$$

Теперь в каждом  $p$ -м интеграле совершим перестановку электронов таким образом, что кет-вектор перейдет в вектор нулевой перестановки, а бра-вектор станет  $p$ -переставленным; при этом оператор возмущений  $p$ -й перестановки станет исходным, т. е. соответствующим нулевой перестановке:

$$\begin{aligned} (\Phi_n^{0(0)}|\sum_{p=0}^P V_p \frac{(-1)^{g_p}}{f_i} |\Phi_i^{0(p)}\rangle = \\ = \frac{f_n}{f_i^P} \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_n} (\Phi_n^{0(p)}|V_{p=0}|\Phi_i^{0(p=0)}) = \\ = \frac{f_n}{f_i} \langle \Psi_n^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Переходя в выражении (8) на основании (10) к матричным элементам с несимметризованным оператором взаимодействия, получим окончательное выражение для амплитуды

$$\begin{aligned} C_{n_1}^{(1)}(t) &= \frac{f_{n_1}^2}{i\hbar P} \times \\ &\times \int_0^t \exp(i\omega_{n_1 i} t') \langle \Phi_{n_1}^0 | V_{p=0} | \Phi_i^{0(0)} \rangle dt', \end{aligned} \quad (11)$$

которое, в пренебрежении обменом, переходит в обычную формулу стандартной теории возмущений в случае дискретного спектра состояний. Главное же отличие состоит в том, что уже в первой поправке кроме «прямого» вклада содержатся обменные вклады, связанные с электронными перестановками между атомами (центрами). В этом смысле выстраиваемый ряд теории возмущений является двухпараметрическим, поскольку содержит независимый малый член, связанный со степенью перекрытия волновых функций, центрированных на разных атомах. Уже в первой поправке могут возникать вклады, носящие

суперобменный характер [17], если рассматриваются столкновения молекул между собой или атома с молекулой.

Аналогично, сохраняя в выражении (1) члены до второго порядка малости и учитывая свойство (4), получим уравнение для второй поправки, решение которого также представим в виде ряда

$$|\Psi_i^2\rangle = \sum_b' C_b^{(2)}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_b t\right) |\Psi_b^0\rangle, \quad (12)$$

где штрих у суммы означает отсутствие слагаемых с  $b = i$ , а коэффициенты разложения для второй поправки к волновому вектору имеют вид, аналогичный полученному в монографии [20], но записанный в других обозначениях:

$$\begin{aligned} C_b^{(2)}(t) &= \frac{f_b}{i\hbar P} \times \\ &\times \int_0^t dt' \exp\left(\frac{i E_b t'}{\hbar}\right) (\Phi_b^{0(0)}|\hat{O}_i \hat{V}|\Psi_i^1(t')). \end{aligned} \quad (13)$$

Выпишем выражение для второй поправки полностью: в нем коэффициент разложения будет преобразован к виду, соответствующему формализму теории возмущений с несимметричным (symmetry-adapted) гамильтонианом с учетом выражений (7) и (10):

$$\begin{aligned} |\Psi_i^2\rangle &= \sum_{n_2}' \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n_2} t\right) |\Psi_{n_2}^0\rangle \left(\frac{f_0^2}{i\hbar P}\right)^2 \times \\ &\times \sum_{n_1} \int_0^t dt' \exp(i\omega_{n_2 n_1} t') \langle \Psi_{n_2}^0 | V_{p=0} | \Psi_{n_1}^{0(0)} \rangle \times \\ &\times \int_0^t dt'' \langle \Psi_{n_1}^0 | V_{p=0} | \Psi_i^{0(0)} \rangle \exp(i\omega_{n_1 i} t''). \end{aligned} \quad (14)$$

Общая структура этого выражения в целом такая же, как и в теории возмущений с ортогональным базисом, однако в матричные элементы входят интегралы перекрытия, которые учитывают обменные и суперобменные вклады. Тогда в  $n$ -м приближении имеем

$$\begin{aligned}
 |\Psi_i^n\rangle &= \sum'_{n_n} \sum'_{n_{n-1}} \dots \sum'_{n_1} \left(\frac{f_0^2}{i\hbar P}\right)^n |\Psi_{n_n}^0\rangle \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n_n} t\right) \int_0^t dt_1 \langle \Psi_{n_n}^0 | V_{p=0}(t_1) | \Phi_{n_{n-1}}^{0(0)} \rangle \times \\
 &\times \exp(i\omega_{n_n n_{n-1}} t_1) \int_0^{t_1} dt_2 \langle \Psi_{n_{n-1}}^0 | V_{p=0}(t_2) | \Phi_{n_{n-2}}^{0(0)} \rangle \times \\
 &\quad \times \exp(i\omega_{n_{n-1} n_{n-2}} t_2) \dots \\
 &\dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \Psi_{n_1}^0 | V_{p=0}(t_n) | \Phi_i^{0(0)} \rangle \exp(i\omega_{n_1 i} t_n). \quad (15)
 \end{aligned}$$

Для ряда (15) характерно, что в нем матричные элементы переходов, взятые в более поздние моменты времени, стоят слева от операторов, взятых в более ранние моменты, поскольку всегда  $t > t_1 > t_2 > \dots > t_n > 0$ .

Выражение (15) можно сделать более симметричным, вводя оператор временного упорядочения  $\hat{\tau}$ :

$$\begin{aligned}
 |\Psi_i^n\rangle &= \frac{1}{n!} \left(\frac{f_0^2}{i\hbar P}\right)^n \sum'_{n_n} \sum'_{n_{n-1}} \dots \sum'_{n_1} |\Psi_{n_n}^0\rangle \times \\
 &\quad \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n_n} t\right) \int_0^t \dots \int_0^t \hat{\tau} \times \\
 &\quad \times \left[ \langle \Psi_{n_n}^0 | V_{p=0}(t_1) | \Phi_{n_{n-1}}^{0(0)} \rangle \exp(i\omega_{n_n n_{n-1}} t_1) \dots \right. \\
 &\quad \left. \dots \langle \Psi_{n_1}^0 | V_{p=0}(t_n) | \Phi_i^{0(0)} \rangle \exp(i\omega_{n_1 i} t_n) \right] \times \\
 &\quad \times dt_1 \dots dt_n. \quad (16)
 \end{aligned}$$

Итак, в случае возмущений, явно зависящих от времени, получена поправка к волновой функции многоцентровой системы с учетом обменных эффектов, обусловленных межцентровыми перестановками электронов, в любом порядке теории возмущений. В этом выражении допустим предельный переход в состояние системы, когда межцентровые перекрытия становятся несущественными и все выражение переходит в обычное соотношение нестационарной теории возмущений для ортогонального базиса.

Общее выражение для коэффициента разложения, определяющего переход под влиянием возмущения из начального состояния  $|i\rangle$  в конечное состояние  $|f\rangle$ , может быть записано в инвариантной форме:

$$C_f(t) = \langle \Psi_f^0 | \hat{T} \exp\left[-\frac{i f_0^2}{\hbar P} \int_0^t \hat{W}(t') dt'\right] | \Phi_i^{0(0)} \rangle, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned}
 \hat{W}(t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0^{p=0} t\right) V^{p=0}(t) \times \\
 &\quad \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0^{p=0} t\right) \quad (18)
 \end{aligned}$$

— оператор возмущения, взятый в представлении взаимодействия. Тогда вероятность перехода в конечное состояние к моменту времени  $t$  будет  $w_{fi} = |C_f|^2$ , если переход происходит в состояние дискретного спектра, и  $dw_{fi} = |C_f|^2 d\nu_f$ , если переход происходит в интервал  $d\nu_f$  состояний непрерывного спектра. Таким образом, получены выражения для вероятности переходов из начального состояния системы в любое конечное состояние с учетом обменных эффектов, обусловленных межцентровым перекрытием волновых функций.

### 3. ВЕРОЯТНОСТЬ КВАНТОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И S-МАТРИЦА МНОГОЦЕНТРОВЫХ СИСТЕМ

Пусть состояния  $|i\rangle$  и  $|f\rangle$  и их энергии  $E_i$  и  $E_f$  являются собственными состояниями и собственными значениями оператора Гамильтона двух невзаимодействующих подсистем, отвечающих уравнению

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^0\rangle = E_i |\Psi_i^0\rangle.$$

Оператор возмущений

$$\hat{V} = \sum_{p=0}^P V^{(p)} \Lambda^{(p)},$$

который обуславливает переходы между этими состояниями, в представлении Шредингера от времени не зависит.

В случае, когда начальное время берется равным  $-\infty$ , а конечное время  $t = \infty$ , матричные элементы  $C_{if}(\infty) \equiv C_f$  (17) являются элементами S-матрицы [2]:

$$C_{if}(\infty) = \langle \Psi_f^0 | S | \Phi_i^{0(0)} \rangle.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 C_{if}(\infty) &= \langle \Psi_f^0 | S | \Phi_i \rangle = \langle \Psi_f^0 | \hat{\tau} \times \\
 &\quad \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \frac{f_0^2}{P} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{W}(t) dt\right) | \Phi_i^{0(0)} \rangle \equiv \\
 &\equiv \langle \Psi_f^0 | \left[ 1 + \frac{1}{i\hbar} \frac{f_0^2}{P} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{W}(t) dt + \frac{1}{(i\hbar)^2} \left(\frac{f_0^2}{P}\right)^2 \times \right. \\
 &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \hat{W}(t_1) \hat{W}(t_2) + \dots \left. \right] | \Phi_i^{0(0)} \rangle = \\
 &= \sum_{\alpha} \langle \Psi_f^0 | S^{(\alpha)} | \Phi_i^{0(0)} \rangle. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Учитывая выражения (17) и (19), можно преобразовать матричные элементы первого и второго порядков к виду [2]

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f^0 | S^{(1)} | \Phi_i \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \frac{f_0^2}{P} \langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ i(E_f - E_i) \frac{t}{\hbar} \right] dt = \\ &= -2\pi i \delta(E_f - E_i) \frac{f_0^2}{P} \langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle, \quad (20) \\ \langle \Psi_f^0 | S^{(2)} | \Phi_i^{0(0)} \rangle &= -2\pi i \delta(E_i - E_f) \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^2 \times \\ &\times \sum_n \frac{\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_n^{0(0)} \rangle \langle \Psi_n^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle}{E_i - E_n + i\eta}. \end{aligned}$$

Аналогично преобразуются матричные элементы высших порядков.

Мы рассматриваем переходы под влиянием стационарного возмущения, обусловленного взаимодействием электронных центров (атомов, ионов и т. д.) между собой, в состояния, отличные от исходного, т. е.  $\langle \Psi_f^0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle \approx 0$ . Тогда можно записать матричные элементы  $S$ -матрицы (19) в виде

$$\langle \Psi_f^0 | S | \Phi_i^{0(0)} \rangle = -2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle \Psi_f^0 | T | \Phi_i^{0(0)} \rangle, \quad (21)$$

где матричный элемент перехода на энергетической поверхности имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f^0 | T | \Phi_i^{0(0)} \rangle &= \frac{f_0^2}{P} \langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle + \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^2 \sum_n \frac{\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_n^{0(0)} \rangle \langle \Psi_n^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle}{E_i - E_n + i\eta} + \dots + \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^\nu \times \\ &\times \sum_{n, n_1, \dots, n_{\nu-2}} \frac{\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_n^{0(0)} \rangle \dots \langle \Psi_{n_{\nu-2}}^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle}{(E_i - E_n + i\eta)(E_i - E_{n_1} + i\eta) \dots (E_i - E_{n_{\nu-2}} + i\eta)} \dots \quad (22) \end{aligned}$$

Поскольку функции  $\Phi_n^{0(0)}$  являются собственными функциями несимметризованного гамильтониана  $H_{p=0}^0$ , то, например, второе слагаемое выражения (22) допускает следующее преобразование:

$$\begin{aligned} \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^2 \sum_n \frac{\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_n^{0(0)} \rangle \langle \Psi_n^0 | V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle}{E_i - E_n + i\eta} &= \\ &= \sum_n \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{P} V_0 | \Phi_n^{0(0)} \rangle \langle \Psi_n^0 | \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} \times \\ &\times (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} | \Phi_n^{0(0)} \rangle \langle \Psi_n^0 | \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^2 V_0 | \Phi_i^{0(0)} \rangle. \quad (23) \end{aligned}$$

Вводя перенормированный оператор возмущения  $V_0^N = (f_0^2/P)V_0$ , оператор перехода  $T$  можно переписать в форме

$$\begin{aligned} T &= V_0^N + V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} V_0^N + \\ &+ V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta) \right)^{-1} \times \\ &\times V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta) \right)^{-1} V_0^N + \dots \quad (24) \end{aligned}$$

Полученное равенство (24) можно рассматривать

как решение методом последовательных приближений следующего операторного уравнения:

$$T = V_0^N + V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} T. \quad (25)$$

Тогда вероятность перехода в единицу времени запишется в виде

$$\begin{aligned} w_{if} &= \frac{|\langle \Psi_f^0 | S | \Phi_i^0 \rangle|^2}{\lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_{-\tau}^{\tau} dt} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_f - E_i) |\langle \Psi_f^0 | T | \Phi_i^0 \rangle|^2. \quad (26) \end{aligned}$$

#### 4. СТОЛКНОВЕНИЯ, РАССЕЯНИЕ И РЕАКЦИИ С УЧЕТОМ МЕЖЦЕНТРОВОГО ОБМЕНА

Введенную  $S$ -матрицу можно использовать как матрицу рассеяния для описания процессов рассеяния сложных частиц с учетом межцентрового обмена тождественными частицами, составляющими сталкивающиеся частицы. Для расчета эффективного сечения рассеяния и реакции выражение (26) поделено на  $j_i$  — плотность потока падающих частиц:

$$\sigma_{if} = \frac{2\pi \mu_i}{\hbar^2 k_i} \delta(E_f - E_i) |\langle \Psi_f^0 | T | \Phi_i^0 \rangle|^2,$$

где  $\mu_i$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $k_i$  — волновой вектор относительного движения и используется введенный в (21) и (24)  $T$ -оператор на энергетической поверхности. Поскольку конечные состояния лежат в непрерывном спектре, явное выражение для плотности  $\rho(E_f)$  конечных состояний в объеме, приходящихся на интервал энергий, должно быть подставлено в формулу (26) и проинтегрировано по значениям энергии конечных состояний. При описании столкновения с перераспределением частиц в качестве исходного гамильтониана (для начального распределения электронов между центрами, что соответствует перестановке  $p = 0$ ), мы выбираем оператор, состоящий из суммы кинетической энергии относительного движения (с приведенной массой) и оператор внутреннего состояния сталкивающихся атомов (молекул):

$$H_0^{p=0} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + H_i^{p=0}(r_1, r_2, \dots)_i. \quad (27)$$

Собственное значение энергии и собственный вектор с учетом спинового состояния соответственно равны

$$E_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} k_i^2 + \varepsilon_{n_i},$$

$$|\Phi_i\rangle = \Phi_i(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_3 \dots) \times \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_i), \quad (28)$$

где  $\varepsilon_{n_i}$  — внутренняя энергия электронных состояний на сталкивающихся центрах,  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{r}$  — радиус-векторы положений соответственно ядер и электронов,  $\chi$  — спиновая часть волновой функции,  $\xi_i$  — спиновые переменные.

Симметричная форма гамильтониана, описывающего конечное состояние, без учета взаимодействия между продуктами реакции, имеет вид

$$\hat{H}_{0f} = \sum_{p=0}^P H_f^{0(p)} \Lambda_f^{(p)}, \quad (29)$$

$$H_f^{0(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_f} \nabla_p^2 + H_i^p(r_1, r_2, \dots)_f.$$

Его собственное значение энергии и антисимметричный собственный вектор конечного состояния равны

$$E_f = -\frac{\hbar^2}{2\mu_f} k_f^2 + \varepsilon_{n_f},$$

$$|\Psi_f\rangle = \hat{A} \Phi_f(\mathbf{R}_f - \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_f - \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_f - \mathbf{r}_3 \dots) \times \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots) \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_f). \quad (30)$$

Число конечных состояний, приходящихся на интервал энергии при рассеянии в направлении единично-

го вектора  $\mathbf{n}_f$  в элемент телесного угла  $d\Omega$  дается соотношением

$$d\rho(E_f) = \frac{\mu_f k_f}{(2\pi)^3 \hbar^2} d\Omega,$$

тогда

$$d\sigma_{fi} = j^{-1} dw_{fi} = \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi \hbar^2)^2 k_i} \langle \Psi_f^0 | T | \Phi_i^0 \rangle|^2 d\Omega. \quad (31)$$

В общем случае  $T$ -матрица удовлетворяет операторному уравнению (25), которое для процессов рассеяния может быть преобразовано к виду (см. Приложение)

$$V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - \hat{H} + i\eta)^{-1} V_0^N + V_0^N = T. \quad (32)$$

Здесь  $\hat{H}$  — полный гамильтониан,

$$\hat{H} = H_0^{p=0} + V^{p=0} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + H_i^{p=0}(r_1, r_2, \dots)_i + V^{p=0}.$$

В качестве примера получим выражения для сечения перезарядки ионов при столкновении протона со щелочным атомом с двумя электронами на внешней оболочке. Исходная перестановка ( $p = 0$ ) электронов такова: налетающий протон (центр I) и атом (центр II) с внешними нумерованными электронами 1 и 2. Относительное движение протона и атома описывается оператором кинетической энергии  $-(\hbar^2/2\mu)/\nabla_p^2$ , где  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц. Внешние электроны на щелочном атоме (на центре II) описываются гамильтонианом

$$H(1, 2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_{I1}} - \frac{Ze^2}{r_{II2}} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

набор собственных функций  $\{\varphi_i(\mathbf{r}_{I1})\varphi_i(\mathbf{r}_{II2})\chi(\xi_1, \xi_2)\}$  соответствует собственным значениям энергии (для внешней оболочки)  $\varepsilon_i$ . Взаимодействие протона и атома описывается оператором возмущений

$$V_{p=0} = \frac{Ze^2}{R_{I,II}} - \frac{e^2}{r_{I1}} - \frac{e^2}{r_{I2}}.$$

Таким образом, гамильтониан невозмущенной системы с исходной перестановкой электронов есть

$$H_0^{p=0} = H(1, 2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_p^2.$$

Начальное состояние  $|i\rangle$  отвечает падающей волне,

$$|\Phi_i(1, 2)\rangle = (\varphi_i(\mathbf{r}_{I1})\varphi_i(\mathbf{r}_{II2})) \times \chi_a(\xi_1, \xi_2) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_{I,II}), \quad (33)$$

$$\chi_a(\xi_1, \xi_2) = (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) / \sqrt{2},$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — спиноры первого и второго электронов. Конечное состояние  $|f\rangle$ , соответствующее атому водорода и однозарядному иону щелочного атома, описывается антисимметричной функцией (для открытого канала) и отвечает энергии

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} = \varepsilon_i - \varepsilon_f + \frac{\hbar^2 k_i^2}{2\mu} \geq 0.$$

Антисимметричный вектор конечного состояния имеет вид

$$\begin{aligned} |\Psi_f(1, 2)\rangle &= \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_{I,II}) \frac{1}{f_f} \times \\ &\times (\psi_{f1}(\mathbf{r}_{I1})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II2}) \pm \\ &\pm \psi_{f1}(\mathbf{r}_{I2})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II1})) \chi_{a/s}(\xi_1, \xi_2), \\ \langle \Psi_f(1, 2) | \Phi_f(1, 2) \rangle &= 1, \\ f_f^{a/s} &= \langle (\psi_{f1}(\mathbf{r}_{I1})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II2})) \times \\ &\times \chi_{a/s}(\xi_1, \xi_2) | \psi_{f1}(\mathbf{r}_{I1})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II2})\chi_2(\xi_2)\chi_1(\xi_1) \pm \\ &\pm \langle (\psi_{f1}(\mathbf{r}_{I2})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II1})) \chi_{a/s}(\xi_1, \xi_2) \times \\ &\times | \psi_{f1}(\mathbf{r}_{I1})\varphi_{f2}(\mathbf{r}_{II2})\chi_2(\xi_2)\chi_1(\xi_1). \end{aligned} \quad (34)$$

Сечение рассеяния для синглетного состояния

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{fi}^{sngl}}{d\Omega} &= \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi\hbar^2)^2 k_i} \left| \frac{1}{f_f^a} \right|^2 \times \\ &\times | \langle \exp[i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] (\psi_n(\mathbf{r}_{I1})\varphi_i(\mathbf{r}_{II2}) + \\ &+ \psi_n(\mathbf{r}_{I2})\varphi_i(\mathbf{r}_{II1})) \chi_a(\xi_1, \xi_2) | \hat{T} \times \\ &\times | \varphi_n(\mathbf{r}_{II1})\varphi_n(\mathbf{r}_{II2})\chi_a(\xi_1, \xi_2) \rangle |^2. \end{aligned} \quad (35)$$

Триплетное состояние при рассеянии атома не реализуется в силу ортогональности спиновых частей волновых функций начального и конечного состояний.

В первом борновском приближении выражение (35) с учетом (33) и (34) примет вид

$$\begin{aligned} d\sigma_{fi}^{sngl} &= \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi\hbar^2)^2 k_i} \left| \frac{1}{f_f^a} \right|^2 \times \\ &\times | \langle \exp[i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] (\psi_n(\mathbf{r}_{I1})\varphi_i(\mathbf{r}_{II2}) + \\ &+ \psi_n(\mathbf{r}_{I2})\varphi_i(\mathbf{r}_{II1})) \chi_a(\xi_1, \xi_2) | V_0 \times \\ &\times | \varphi_n(\mathbf{r}_{II1})\varphi_n(\mathbf{r}_{II2})\chi_a(\xi_1, \xi_2) |^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (36)$$

Полученное выражение совпадает с видом дифференциального сечения столкновения с обменом электронами, полученным методом Борна–Оппенгеймера [2, § 117; 21], в координатной части асимптотического решения которого *post-factum* был учтен принцип неразличимости электронов путем выбора этого решения в виде суперпозиции двух возможных

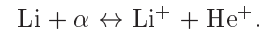
конечных состояний, различающихся друг от друга перестановкой номеров электронов с правилом знаков, соответствующим синглетному и триплетному состояниям.

В случае применения полученных общих соотношений для дифференциального сечения (31) неразличимость электронов учитывается при вычислении автоматически, без привлечения дополнительной процедуры антисимметризации. В книге [21] рассматривается задача столкновения электронов со сложными атомами (§ 3, гл. 15), реализованная для нахождения амплитуды рассеяния электрона на двухэлектронном атоме в приближении Борна–Оппенгеймера, где делается попытка учета спиновых частей и электронных перестановок в асимптотическом решении.

Однако приведенный вид этого решения является ни симметричным, ни антисимметричным, а представляет собой некую суперпозицию функций состояний, различающихся перестановкой номеров электронов. Таким образом, правило знаков от интегральных вкладов в амплитуду рассеяния не является точно и однозначно определенным, что, как следствие, требует применения вариационного метода для оптимизации решения.

## 5. СТОЛКНОВЕНИЕ $\alpha$ -ЧАСТИЦЫ С АТОМОМ ЛИТИЯ С ПЕРЕЗАРЯДКОЙ

Рассмотрим трехэлектронную систему на примере реакции



Исходный волновой вектор выбирается в виде

$$|\Phi_i\rangle = \Phi_{\text{Li}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_2, \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_3) \times \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_i), \quad (37)$$

где отсчет радиус-вектора ведется от  $\alpha$ -частицы.

Для получения антисимметричной функции системы ионов гелия и лития подействуем на несимметризованную функцию конечного состояния

$$|\Phi_f\rangle = \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R}_f - \mathbf{r}_1, \mathbf{R}_f - \mathbf{r}_2)\Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) \times \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_f) \quad (38)$$

нормализованным оператором Юнга [22]. Для трехэлектронной системы имеются только две стандартные схемы Юнга (рис. 1), причем нужно принять во внимание то обстоятельство, что электроны 1, 2, принадлежащие  $1s^2$ -орбиталям иона лития в основном состоянии, всегда должны находиться в синглет-



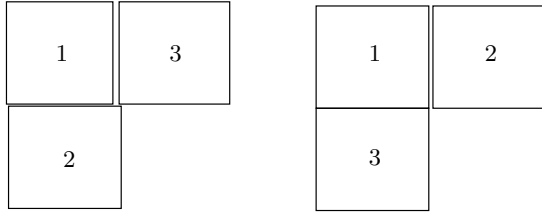


Рис. 1

ном спиновом состоянии. Таким образом, существует только одна стандартная таблица Юнга, описывающая трехэлектронную двухцентровую систему и одновременно удовлетворяющая указанному условию.

Координатная часть антисимметричной функции электронной системы  $\text{Li}^+\text{-He}^+$  имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= \omega^{11} \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 + 2P_{12} - P_{23} - P_{13} - P_{123} - P_{132}) \times \\ &\quad \times \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3), \quad (39) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= \omega^{21} \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) = \\ &= (P_{23} - P_{13} - P_{123} + P_{132}) \times \\ &\quad \times \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3), \end{aligned}$$

где  $\omega^{11}$  и  $\omega^{21}$  — операторы Юнга, соответствующие схемам Юнга (см. рис. 1). Действуя операторами перестановок  $P_{ij}$ , для координатной части волновой функции получаем

$$\begin{aligned} \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{12}} \{ 2\Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) + \\ &\quad + 2\Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_2) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_2) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_2) \}, \quad (40) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \\ &= \{ \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_2) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) - \\ &\quad - \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) + \\ &\quad + \Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_2) \}. \end{aligned}$$

Приведем выражения для соответствующих спиновых частей:

$$\begin{aligned} \Xi_1 &= \tilde{\omega}^{11} \chi(123) = \frac{1}{\sqrt{12}} \{ 2\chi_{\text{Li}^+}(12)\chi_{\text{He}^+}(3) + \\ &\quad + \chi_{\text{Li}^+}(13)\chi_{\text{He}^+}(2) - 2\chi_{\text{Li}^+}(21)\chi_{\text{He}^+}(3) + \\ &\quad + \chi_{\text{He}^+}(32)\chi_{\text{He}^+}(1) - \chi_{\text{Li}^+}(23)\chi_{\text{He}^+}(1) - \\ &\quad - \chi_{\text{Li}^+}(31)\chi_{\text{He}^+}(2) \}, \quad (41) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Xi_2 &= \tilde{\omega}^{21} \chi(123) = \frac{1}{2} \{ -\chi_{\text{Li}^+}(13)\chi_{\text{He}^+}(2) + \\ &\quad + \chi_{\text{Li}^+}(32)\chi_{\text{He}^+}(1) - \chi_{\text{Li}^+}(23)\chi_{\text{He}^+}(1) + \\ &\quad + \chi_{\text{Li}^+}(31)\chi_{\text{He}^+}(2) \}, \end{aligned}$$

где  $\tilde{\omega}$  — сопряженные операторы Юнга, взятые из таблиц, приведенных в [22]. Теперь вместо (38) имеем антисимметризованный вектор конечного состояния:

$$\begin{aligned} |\Psi_f\rangle &= \frac{1}{f_0} [\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_1(1, 2, 3) + \\ &\quad + \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_2(1, 2, 3)] \exp(i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}), \quad (42) \end{aligned}$$

где  $f_0$  — нормировочный множитель,

$$\begin{aligned} f_0 &= \langle \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_1(1, 2, 3) + \\ &\quad + \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_2(1, 2, 3) \rangle \times \\ &\quad \times |\Phi_{\text{Li}^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_3) \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3)|. \quad (43) \end{aligned}$$

Волновую функцию начального состояния (37) берем в виде трехэлектронной функции атома лития с учетом относительного движения альфа-частицы и атома:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Li}}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \chi(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}) &= \\ &= \frac{1}{f_{\text{Li}}} [\Psi_{\text{Li}i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_{\text{Li}i}(1, 2, 3) + \\ &\quad + \Psi_{\text{Li}2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \Xi_{\text{Li}2}(1, 2, 3)] \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}). \quad (44) \end{aligned}$$

Здесь координатная часть имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{Li}i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \omega^{11} \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \times \\ &\quad \times \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 + 2P_{12} - P_{23} - P_{123} - P_{132}) \times \\ &\quad \times \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) = \\ &= \frac{2}{\sqrt{3}} [\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) - \\ &\quad - \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)], \quad (45) \\ \Psi_{\text{Li}2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \omega^{21} \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \times \\ &\quad \times \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) = (P_{23} - P_{13} - P_{123} + P_{132}) \times \\ &\quad \times \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) = 0, \end{aligned}$$

где  $\phi$  — начальное одноэлектронное состояние атома Li.

Для спиновой части волновой функции имеем

$$\begin{aligned} \Xi_{Li1} &= \tilde{\omega}^{11} \chi(123) = \tilde{\omega}^{11} |\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \times \\ &\times \{2|\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle + |\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle + |\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle - \\ &- 2|\beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle - |\alpha_1 \alpha_2 \beta_3\rangle - |\beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle\} = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} \{|\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle - |\beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle\}, \\ \Xi_{Li2} &= \tilde{\omega}^{21} \chi(123) = \tilde{\omega}^{21} |\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \{-|\alpha_1 \alpha_2 \beta_3\rangle + |\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle - |\alpha_1 \alpha_2 \beta_3\rangle + \\ &+ |\beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle\} = \frac{1}{2} \{-2|\alpha_1 \alpha_2 \beta_3\rangle + |\alpha_1 \beta_2 \alpha_3\rangle + \\ &+ |\beta_1 \alpha_2 \alpha_3\rangle\}. \end{aligned} \quad (46)$$

С учетом ортогональности спиновых функций нормировочный множитель сведется к виду

$$f_0 = \left\{ \langle \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \Psi_{Li+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_{He+}(\mathbf{r}_3) \frac{\sqrt{3}}{2} + \langle \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \Psi_{Li+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_{He+}(\mathbf{r}_3) \frac{1}{2} \right\},$$

$$f_{Li}^2 = \{ \langle \Psi_{Li1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \Psi_{Li1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rangle \langle \Xi_{Li1} | \Xi_{Li1} \rangle + \langle \Psi_{Li2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \Psi_{Li2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rangle \langle \Xi_{Li2} | \Xi_{Li2} \rangle \} = 4,$$

где нормировка  $f_{Li} = 2$  определяется из соотношений (44). Таким образом, нормировочный множитель  $f_0$  сведется к виду

$$\begin{aligned} f_0 &= \int d^3R \exp[i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] \times \\ &\times \left\{ \langle 2\Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_3) + \right. \\ &+ 2\Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_3) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_2) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_2) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_1) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_2) \times \\ &\times |\Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_3)\rangle \frac{\sqrt{3}}{2} + \\ &+ \langle \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_2) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_1) - \\ &- \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_1) + \\ &+ \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_2) \times \\ &\times |\Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_3)\rangle \frac{1}{2} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (47)$$

Начальные одноэлектронные состояния атома лития следующие:

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) &= \sqrt{\alpha^3/\pi} \exp(-\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|), \\ \phi_{2s^1}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) &= \sqrt{\alpha^3/8\pi} (1 - 0.5\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_3|) \times \\ &\times \exp(-0.5\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_3|), \quad \alpha = 0.795. \end{aligned} \quad (48)$$

Одноэлектронные координатные волновые функции конечного состояния гелий-подобного иона лития имеют вид

$$\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) = \sqrt{\alpha^{*3}/\pi} \exp(-\alpha^*|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|), \quad \alpha^* = 1.192. \quad (49)$$

Для конечного состояния водородоподобного иона гелия берем волновую функцию в виде

$$\psi_{He+}(r_{He+}) = \frac{\beta^3}{\pi} \exp(-\beta r_{He+}), \quad \beta = 3.38. \quad (50)$$

Таким образом, для координатной части функции начального состояния получаем

$$\begin{aligned} \Phi_{Li}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2, \mathbf{R} - \mathbf{r}_3) &= \\ &= \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \phi_{2s^1}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \exp(-\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|) \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \exp(-\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|) \times \\ &\times \sqrt{\frac{\alpha^3}{8\pi}} (1 - 0.5\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_3|) \exp(-0.5\alpha|\mathbf{R} - \mathbf{r}_3|). \end{aligned} \quad (51)$$

Координатная часть несимметризованной функции конечного состояния, входящей в (38), имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_{Li+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \Phi_{He+}(\mathbf{r}_3) &= \\ &= \phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \psi_{He+}(r_{He+}) = \\ &= \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} \exp(-\beta r_{He+}) \sqrt{\frac{\alpha^{*3}}{\pi}} \exp(-\alpha^*|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|) \times \\ &\times \sqrt{\frac{\alpha^{*3}}{\pi}} \exp(-\alpha^*|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|). \end{aligned} \quad (52)$$

Несимметризованный оператор возмущений для исходного размещения электронов по центрам берем в следующем виде (в атомных единицах):

$$V_0 \equiv V(1, 2, 3) = -\frac{2}{r_{\alpha 1}} - \frac{2}{r_{\alpha 2}} - \frac{2}{r_{\alpha 3}} + \frac{6}{R}. \quad (53)$$

Входящий в выражение (31) матричный элемент оператора взаимодействия в силу ортогональности спиновых множителей имеет вид

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_f^0 | V_0^N | \Phi_i \rangle &= \frac{1}{f_0} \frac{1}{f_{Li}} \times \\
 &\times \left( \sqrt{3} \langle \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | V_0^N \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \right. \\
 &\quad \times |\Psi_{LiI}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\rangle + \frac{3}{2} \langle \Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \times \\
 &\quad \times V_0^N \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] |\Psi_{Li2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\rangle \left. \right) = \\
 &= \frac{1}{f_0} \frac{1}{f_{Li}} \frac{f_0^2}{P} 2 \left( \langle \Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) | \times \right. \\
 &\quad \times V_0 \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |(\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) - \\
 &\quad - \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1))\rangle = \\
 &= \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{P} \frac{f_0}{f_{Li}} \left\{ \langle \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_3) - \right. \\
 &\quad - \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_1)\rangle \times \\
 &\quad \times V_0 \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |(\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) - \\
 &\quad - \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1))\rangle = \\
 &= \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{P} \frac{f_0}{f_{Li}} \left( \langle \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_3) | \times \right. \\
 &\quad \times V_0 \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |(\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)) - \\
 &\quad - \langle \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_3) | V_0 \times \\
 &\quad \times \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\rangle - \\
 &\quad - \langle \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_1) | \times \\
 &\quad \times V_0 \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |(\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)) + \\
 &\quad + \langle \Phi_{Li^+}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3, \mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\Phi_{He^+}(\mathbf{r}_1) | \times \\
 &\quad \times V_0 \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}_{I,II}] \times \\
 &\quad \times |\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\rangle \left. \right\}. \quad (54)
 \end{aligned}$$

Здесь следует отметить характерную особенность применения метода ОТВ. В выражении (54) для матричного элемента перехода из начального состояния в конечное содержатся вклады, обусловленные межцентровыми перестановками электронов. Это интегральные вклады второго, третьего и четвертого слагаемых, которые в принципе не могли бы появиться в случае применения алгоритма традиционной инвариантной теории возмущений, поскольку в силу ортогональности базиса и, как следствие, правил коммутации операторов рождения-уничтожения эти вклады обратились бы в нуль из-за множителя, соответствующего «третье-

му» электрону при учете взаимодействия двух других между собой. Также надо обратить внимание на правило знаков в полученном выражении, которое является точным и однозначно определенным диаграммами Юнга для группы перестановок в соответствии с заданным значением полного спина взаимодействующей системы.

Для расчета входящих в выражение (54) матричных элементов нужно перейти в новую, более удобную для двухцентровой задачи, эллиптическую систему координат

$$\mu = \frac{r_{He^+} + r_{Li}}{R}, \quad \nu = \frac{r_{He^+} - r_{Li}}{R}, \quad \varphi,$$

где  $\varphi$  — угол поворота вокруг прямой, соединяющей оба ядра. В этих координатах элемент объема равен

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi.$$

Интегрирование должно проводиться в пределах

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

В указанных эллиптических координатах выражение (54) для матричного элемента перехода имеет вид

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i \rangle &= \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{2}{P} \frac{f_0}{f_{Li}} \int d^3R \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] \times \\
 &\times \left\{ \Delta_{1s^*1s} \left[ \left( \frac{6}{R} \Delta_{1s^*1s} S_{1s'2s} - 2A_{1s'2s} \Delta_{1s^*1s} - \right. \right. \right. \\
 &- 4K_{1s^*1s} S_{1s'2s} \left. \right) - \left( S_{1s'2s} \left( \frac{3}{R} \Delta_{1s^*1s} - K_{1s^*1s} - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - K_{1s^*2s} \right) - A_{1s'1s} \Delta_{1s^*2s} \right) \left. \right] - \\
 &- \Delta_{1s^*1s} \Delta_{1s^*2s} \left( \frac{3S_{1s'1s}}{R} - A_{1s'1s} \right) + \\
 &+ S_{1s'1s} (K_{1s^*1s} \Delta_{1s^*2s} + K_{1s^*2s} \Delta_{1s^*1s}) \left. \right\}, \quad (55)
 \end{aligned}$$

где для интегральных вкладов введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{1s^*1s} &= \langle \phi^* | \phi_{1s^1} \rangle, \quad \Delta_{1s^*2s} = \langle \phi^* | \phi_{2s^1} \rangle, \\
 S_{1s'1s} &= \langle \psi_{He^*}(\mathbf{r}) | \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle, \\
 S_{1s'2s} &= \langle \psi_{He^*}(\mathbf{r}) | \phi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle, \\
 K_{1s^*1s} &= \langle \phi^* | \frac{1}{r} | \phi_{1s^1} \rangle, \quad K_{1s^*2s} = \langle \phi^* | \frac{1}{r} | \phi_{2s^1} \rangle, \quad (56) \\
 A_{1s'1s} &= \langle \psi_{He^*}(\mathbf{r}) | \frac{1}{r} | \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle, \\
 A_{1s'2s} &= A_{1s'1s} = \langle \psi_{He^*}(\mathbf{r}) | \frac{1}{r} | \phi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle.
 \end{aligned}$$

Аналитические выражения для указанных вкладов приведены в Приложении. Здесь еще раз следует подчеркнуть, что «правило знаков» в выражениях (54), (55) детерминировано типом схем Юнга,

используемых для описания данной конкретной системы, находящейся в определенных начальном и конечном состояниях, а волновой вектор конечного состояния, определенный только в первом приближении, сохраняет свою антисимметрию. При необходимости нахождения поправки к амплитуде рассеяния в более высоких приближениях поправка к вектору состояния всегда будет сохранять антисимметричный вид и, следовательно, задавать верное «правило знаков» в интегральных вкладах в амплитуде рассеяния.

Нормировочный множитель имеет вид

$$f_0 = \frac{4}{3} (4\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\psi_{\text{He}^+}(r_3) - 3\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\psi_{\text{He}^+}(r_2) - \phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3)\phi^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\psi_{\text{He}^+}(r_1)) \times \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] [\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2) \times \varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) - \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_3) \times \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_2)\varphi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)] = \frac{20}{3} \int d^3R \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] \times (\Delta_{1s^*1s}\Delta_{1s^*1s}S_{1s'2s} - \Delta_{1s^*1s}\Delta_{1s^*2s}S_{1s'1s}). \quad (57)$$

С учетом нормировочных множителей выражение (55) принимает вид

$$\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i \rangle = 10 \frac{2^5}{3^{5/2}} \int d^3R \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] \times (\Delta_{1s^*1s}\Delta_{1s^*1s}S_{1s'2s} - \Delta_{1s^*1s}\Delta_{1s^*2s}S_{1s'1s}) \times \int d^3R \exp [i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{R}] \times \left\{ \Delta_{1s^*1s} \left[ \left( \frac{6}{R} \Delta_{1s^*1s} S_{1s'2s} - 2A_{1s'2s} \Delta_{1s^*1s} - 4K_{1s^*1s} S_{1s'2s} \right) - \left( S_{1s'2s} \left( \frac{3}{R} \Delta_{1s^*1s} - K_{1s^*1s} - K_{1s^*2s} \right) - A_{1s'1s} \Delta_{1s^*2s} \right) \right] - \Delta_{1s^*1s} \Delta_{1s^*2s} \left( \frac{3S_{1s'1s}}{R} - A_{1s'1s} \right) + S_{1s'1s} (K_{1s^*1s} \Delta_{1s^*2s} + K_{1s^*2s} \Delta_{1s^*1s}) \right\}. \quad (58)$$

Из соотношений (57) и (58) получим дифференциальное сечение процесса перезарядки в первом приближении:

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi\hbar^2)^2 k_i} |\langle \Psi_f^0 | V_0 | \Phi_i \rangle|^2, \quad (59)$$

где

$$\mu_i = \frac{M_{\text{Li}} M_\alpha}{M_{\text{Li}} + M_\alpha}, \quad \mu_f = \frac{M_{\text{Li}^+} M_{\text{He}^+}}{M_{\text{Li}^+} + M_{\text{He}^+}}$$

— приведенные массы сталкивающихся атома лития и альфа-частицы в начале процесса и иона лития и иона гелия в конце процесса,  $k_i$  и  $k_f$  — волновые векторы относительного движения.

## 6. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Аналитическое выражение для дифференциального сечения перезарядки ионов получено с помощью программного пакета «Математика-8». Основной вклад в сечение дают малые углы рассеяния  $\theta \sim 1/ka_B$  ( $a_B$  — радиус Бора), соответствующие квантовому пределу [1,2], что отчетливо видно из анализа рис. 2–4. Графическое представление дифференциального сечения в широком угловом диапазоне  $0 \leq \theta \leq \pi/2$  приведено на рис. 2 для энергии  $E < 1$  эВ,  $0 \leq k \leq 5$ . Видно, что наиболее эффективно процесс перезарядки проходит в квантовом пределе углов рассеяния  $\theta \sim 1/ka_B$ . Зависимость от энергии столкновения дифференциального сечения в конусе рассеяния представлена на рис. 3.

Для сравнения приведем угловые и энергетические зависимости дифференциального сечения реакции и эффективного дифференциального сечения Резерфорда  $d\sigma_{Res}$  процесса столкновения частиц той же массы и заряда, что и продукты реакции. На рис. 4 представлена угловая зависимость дифференциального сечения перезарядки, отнесенного к сечению Резерфорда при  $E \approx 0.1$  эВ. При других значениях энергии, вплоть до 1 кэВ, картина полностью повторяется. Здесь интересно отметить, что существует характерный угол  $\theta^* = 1/2ka_B$ , при котором сечение перезарядки превышает сечение Ре-

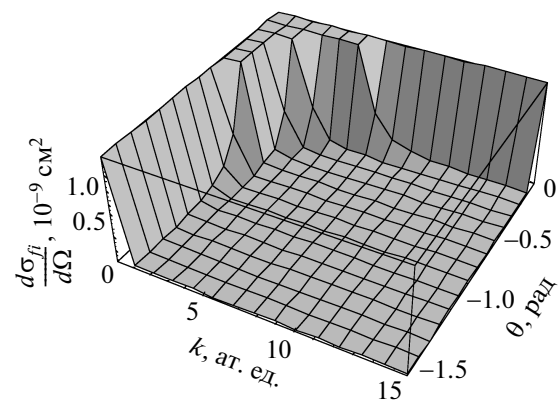


Рис. 2. Дифференциальное сечение (59), вычисленное в квадратных сантиметрах для случая энергии столкновения  $E < 1$  эВ

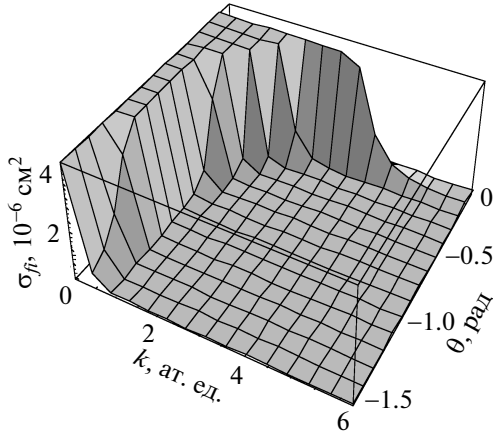


Рис. 3. Зависимость сечения  $\sigma_{fi}(\theta, k) = 2\pi \sin(\theta) d\sigma_{fi}/d\Omega$  от угла рассеяния  $\theta$  при  $E < 0.1$  эВ

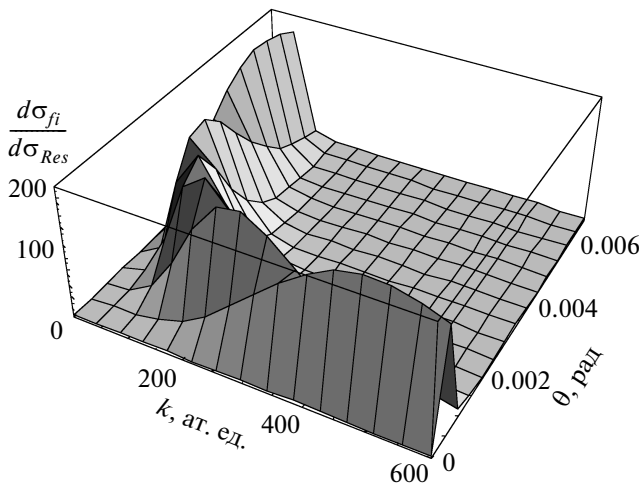


Рис. 4. Относительное дифференциальное сечение в полном диапазоне энергий столкновений для малых углов рассеяния  $\theta$

зерфорда ровно в 200 раз во всем диапазоне энергий столкновения от 0.1 эВ до 1 кэВ. Образуется так называемый хребет перезарядки.

Выражение (59) в указанном квантовом пределе малых углов  $\theta \leq 1/ka_B$  может быть преобразовано к виду

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = 18.4 \cdot 10^3 \frac{(k\theta)^2}{[2.4 + (k\theta)^2]^2} \times \left\{ 2.4^2 + \frac{4.8(k\theta)^4}{[0.16 + (k\theta)^2]^2} + \frac{(k\theta)^8}{[0.16 + (k\theta)^2]^4} + (k\theta)^2 \left[ 1 + \frac{8(k\theta)^2}{[0.16 + (k\theta)^2]^2} + \frac{16(k\theta)^4}{[0.16 + (k\theta)^2]^4} \right] \right\}. \quad (60)$$

Полное сечение в указанном приближении малых углов (в атомной системе единиц) имеет вид

$$\sigma = \pi \frac{1.84 \cdot 10^4}{k^2} \left\{ x + \frac{2.4}{x + 2.4} (12.8 \cdot 3) - \frac{3 \cdot 12.8}{2} \left( \frac{2.4}{x + 2.4} \right)^2 + \frac{12.8}{3} \left( \frac{2.4}{x + 2.4} \right)^3 + 10.4 \ln(x + 2.4) \right\}, \quad (61)$$

где  $x = (k\theta^*)^2$ .

В низкоэнергетическом пределе  $ka_B \sim 1$  выражение для сечения принимает вид

$$\sigma_{low} [\text{см}^2] = \frac{414\pi}{k^2} \cdot 10^{-14}, \quad (62)$$

где волновой вектор берется в единицах обратного радиуса Бора. В высокоэнергетическом пределе сечение имеем

$$\sigma_{high} [\text{см}^2] = \frac{46\pi}{k^2} \cdot 10^{-14} \times \left\{ (0.06k)^2 + 10.4 \ln \left[ \frac{(0.06k)^2}{2.4} + 1 \right] \right\}, \quad (63)$$

решения сшиты в точке  $k = 10$ .

Полученные результаты для сечения перезарядки лития при столкновении с двухзарядным ионом гелия согласуются с экспериментами [23], проведенными для быстрых столкновений двухзарядных ионов гелия (альфа-частиц) с атомами гелия и атомов гелия с протоном во всем диапазоне энергий столкновений, представленных в таблице. Принимается во внимание тот факт, что потенциал ионизации атома гелия в пять раз превышает ионизационный потенциал атома лития [26]. Сечение захвата в основное состояние при столкновении с двухзарядным ионом гелия было рассчитано в работе [24] при использовании соотношений, полученных для быстрых столкновений электронов с атомами, перенормированных с учетом массы и заряда иона. Для данных расчетов наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментом [21] для высоких энергий,

Таблица. Сравнение значений для сечения перезарядки

$v, 10^6 \text{ см/с}$	$E, \text{ эВ}$	$k,$ ат. ед.	$\sigma, 10^{-15} \text{ см}^2$ (61), (63)	$\sigma, 10^{-15} \text{ см}^2$ [25]	$\sigma, 10^{-16} \text{ см}^2$ [21, 23, 24]
0.25	0.01	5	500	—	—
0.50	0.04	10	130	—	—
0.75	0.09	15	57.8	26	—
1.0	0.16	20	32.5	—	—
1.25	0.25	25	26.4	—	—
2.5	1	50	17	22	—
5.0	4	100	10	—	—
7.5	9	150	8.75	18	—
10	16	200	8	—	—
25	25	500	5.6	—	—
50	400	1000	5.32	—	—
100	1600	2000	5.24	—	5
150	—	3000	5.22	—	3.5
200	—	4000	5.21	—	2.7
250	2500	5000	5.21	—	2
300	—	6000	5.20	—	1

превышающих 39 кэВ [23]. Для низких энергий указанный метод дает слишком большие значения сечений перезарядки. В диапазоне низких энергий сравнение результатов проводилось с теорией столкновений атомных частиц, изложенной в книге [25] (см. таблицу). В данной теории учет обменных эффектов проводился приближенно, путем выделения из полного гамильтониана системы электронов гамильтониана электрона, который совершает переход, и пренебрежения перестановками двух и более электронов. В этом случае потенциал обменного взаимодействия многоэлектронной системы выражается через одноэлектронный потенциал.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построен формализм обменной теории возмущений (ОТВ), разработанный для всех возможных случаев возмущений, стационарных и зависящих от времени, определенных в нерелятивистском преде-

ле с учетом возможности вырождения исходного состояния системы в отсутствие взаимодействия. Принимая во внимание факт наличия обменного вырождения, которое, как было показано в работах [16, 18, 19], является вырождением по полному электронному спину системы, следует особенно подчеркнуть, что правильными волновыми функциями являются именно функции, антисимметризованные по схемам Юнга в соответствии с величиной полного спина системы.

Характерной особенностью разработанного метода является последовательный учет принципа неразличимости электронов в сложных многоцентровых (многоатомных) системах путем нахождения правильной антисимметричной волновой функции методом последовательных приближений в любом порядке теории возмущений. Метод нахождения поправок к волновой функции и энергии (в стационарном случае) не требует дополнительной процедуры антисимметризации и ортогонализации бази-

са. Этот метод последовательно учитывает как парные обменные, так и трехцентровые суперобменные (в молекулярных системах) вклады при однозначно определенном правиле знаков, с которыми каждый из матричных элементов входит в конечное выражение. Как следствие, разработанный метод ОТВ не требует привлечения вариационной процедуры для оптимизации решения. Для задач рассеяния сложных (атомных, молекулярных) частиц последовательным образом введены  $S$ -матрица рассеяния и  $T$ -матрица перехода, которые естественным путем включают в себя обменные и суперобменные вклады, возникающие при учете межцентровых перестановок электронов в сталкивающихся частицах.

Поскольку ряд ОТВ и НОТВ является двухпараметрическим, иерархия вкладов в каждом порядке теории возмущений, определяемая параметром межцентрового перекрытия, здесь очевидна: прямой, обменный, суперобменный. Характерные особенности применения разработанного метода ОТВ продемонстрированы на примере, изложенном в разд. 5 для задачи перезарядки трехэлектронного атома при столкновении с двухзарядным ионом гелия (альфа-частицей). В выражении (58) для матричного элемента перехода из начального состояния в конечное содержатся вклады, обусловленные именно межцентровыми перестановками электронов. Это интегральные вклады второго, третьего и четвертого слагаемых, которые входят с определенными знаками, обусловленными четностью перестановок электронов с учетом межцентровых перестановок, и которые в принципе не могли бы появиться в случае применения алгоритма и графической техники в рамках традиционной инвариантной теории возмущений.

Диаграммная техника, даже при учете всех возможных перестановок электронов с помощью операторов вторичного квантования, автоматически обратила бы в нуль указанные вклады вследствие действия коммутационных соотношений операторов рождения-уничтожения, выведенных только для ортогонального базиса. Для многоцентровой задачи следовало бы вводить другие операторы вторичного квантования, учитывающие факт неортогональности одноэлектронных состояний на разных центрах в условиях коммутации. В литературе, например, в работах [27, 28], предпринимались попытки ввести такой аппарат вторичного квантования и «подправить» коммутационные соотношения операторов рождения-уничтожения с учетом перестановок электронов между неортогональными состояниями, принадлежащими разным центрам. Однако это приве-

ло к сложным унитарным преобразованиям и переводом указанных операторов в некоторое дополнительное представление, что по существу ограничило применение диаграммной техники двухэлектронными системами [28]. Так что на сегодняшний день указанным вкладом в выражении (57) невозможно сопоставить стандартные типы диаграмм Фейнмана. Здесь более подходят диаграммы, феноменологически изображенные в работах [17–19] для описания стационарной многоцентровой системы. Однако для них формализм вторичного квантования не был введен последовательно из первых принципов.

При проведении квантово-химических расчетов, а также при описании столкновений сложных частиц с учетом квантовых переходов необходимость в разработке метода вторичного квантования и диаграммной техники давно назрела [29, 30]. Представленный в настоящей работе формализм НОТВ дает возможность последовательно учитывать и аналитически вычислять обменные вклады при описании столкновений атомных частиц. Так, матричный элемент перехода (58) представляется аналитически с помощью программного пакета «Математика-10» и диаграмм, используемых в [19]. При этом необходимо учитывать, что теоретически обоснованного и аналитически выверенного аппарата вторичного квантования для подобного случая многоцентровой системы не существует. В работах [27, 29] отмечено, что «... применение вторичного квантования облегчает как сами выкладки, так и сравнение химически подобных систем. В то же время перекрытие орбиталей, центрированных на разных атомах, имеет первостепенное химическое значение, поэтому его следует сохранить в формализме явно. Волновые функции таких систем определены в различных гильбертовых пространствах, поэтому сравнивать их в рамках первичного квантования навряд ли возможно. Есть много вещей, которые можно сделать быстро и элегантно, применяя вторичное квантование, тогда как оказываются еле разрешимыми без него. . . ».

В заключение выражаем свою благодарность Иштвану Майеру за проявленное внимание и полезные обсуждения проблемы вторичного квантования.

## 8. ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Свойство полноты не ортогонального набора

Чтобы продемонстрировать свойство полноты, подействуем оператором (2) на произвольный антисимметричный вектор  $|\Psi\rangle$ . Тогда можно записать

$$\begin{aligned} \sum_n |\Psi_n^0\rangle \frac{f_n^P}{P} (\Phi_n^{0(0)}|\Psi) &= \\ &= \sum_n \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{P} |\Phi_n^p\rangle (\Phi_n^{0(0)}|\Psi) = \\ &= \sum_n \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{P} |\Phi_n^p\rangle (\Phi_n^p|\Psi) (-1)^{g_p} = \\ &= \frac{1}{P} \sum_{p=0}^P |\Psi\rangle = |\Psi\rangle. \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**

**Операторное уравнение для  $T$ -матрицы**

Операторное уравнение (25) преобразуется в одно из следующих

$$\begin{aligned} V_0^N &= \left[ \hat{1} - V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} \right] T, \\ V_0^N &= \left[ (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta) \left( \frac{f_0^2}{P} \right) - V_0^N \right] \times \\ &\quad \times \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} T, \\ V_0^N &= (E_i - H + i\eta) \left( \frac{f_0^2}{P} \right) \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} \times \\ &\quad \times (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta)^{-1} T. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Полный гамильтониан

$$\hat{H} = H_{p=0}^0 + V^{p=0} = H_p^0 + V_p$$

остается инвариантным относительно перестановок электронов. Умножая полученное операторное равенство (B.1) слева на

$$\left( \frac{f_0^2}{P} \right) (E_i - H_{p=0}^0 + i\eta) \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - \hat{H} + i\eta)^{-1},$$

получим

$$V_0^N \left( \frac{f_0^2}{P} \right)^{-1} (E_i - \hat{H} + i\eta)^{-1} V_0^N + V_0^N = T. \quad (\text{B.2})$$

Здесь  $\hat{H}$  — полный гамильтониан,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_0^{p=0} + V^{p=0} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + H_i^{p=0}(r_1, r_2, \dots)_i + V^{p=0}. \end{aligned}$$

**9. ПРИЛОЖЕНИЕ С**

**Интегральные вклады в сечение  
перезарядки атома лития**

Приведем точные аналитические выражения интегральных вкладов (56), входящих в окончательные выражения (59), (60) для сечения рассеяния:

$$\begin{aligned} \Delta_{1s^*1s} &= \langle \phi^* | \phi_{1s1} \rangle = \frac{8(\alpha\alpha^*)^{3/2}}{(\alpha + \alpha^*)^3}, \\ \Delta_{1s^*2s} &= \langle \phi^* | \phi_{2s1} \rangle = \frac{8(\alpha\alpha^*/2)^{3/2}}{(\alpha/2 + \alpha^*)^3} \times \\ &\quad \times \left( 1 - \frac{3\alpha}{\alpha + 2\alpha^*} \right), \\ S_{1s'1s} &= \langle \psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}) | \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle = \\ &= \frac{8(\alpha\beta)^{3/2}}{\beta^2 - \alpha^2} \text{sh} \left[ \frac{R}{2}(\alpha - \beta) \right] \times \\ &\quad \times \exp \left[ -\frac{R}{2}(\alpha + \beta) \right] \times \\ &\quad \times \left( \frac{1}{\alpha + \beta} + \frac{\text{cth}[R(\alpha - \beta)/2]}{\alpha - \beta} - \frac{8\alpha\beta}{R(\alpha^2 - \beta^2)^2} \right), \\ S_{1s'2s} &= \langle \Psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}) | \phi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle = \frac{(\alpha\beta)^{3/2}}{\sqrt{2}} \times \\ &\quad \times \frac{R \text{sh} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \exp \left[ -\frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \beta \right) \right]}{\beta^2 - (\alpha/2)^2} \times \\ &\quad \times \left\{ \frac{4}{R(\alpha/2 + \beta)} \frac{8\alpha\beta}{R^2((\alpha/2)^2 - \beta^2)^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4 \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right]}{R(\alpha/2 - \beta)} - \frac{\alpha \left\{ 1 - \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{R(\alpha/2 + \beta)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\alpha \left\{ 3 - \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{R(\alpha/2 + \beta)^2} - \frac{12\alpha}{R^2(\alpha/2 + \beta)^3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{12\alpha}{R^2(\alpha/2 - \beta)^3} + \frac{\alpha \left\{ 1 - \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{R(\alpha/2 - \beta)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2\alpha \left\{ 1 + \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{R[(\alpha/2)^2 - \beta^2]} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\alpha \left\{ 1 - 3 \text{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{R(\alpha/2 - \beta)^2} \right\}, \quad (\text{C.2}) \end{aligned}$$



ЛИТЕРАТУРА

$$K_{1s^*1s} = \langle \phi^* | \frac{1}{r} | \phi_{1s'} \rangle = \frac{4(\alpha\alpha^*)^{3/2}}{(\alpha + \alpha^*)^2} \times \\ \times \operatorname{sh} \left[ \frac{R}{2}(\alpha + \alpha^*) \right] \exp \left[ -\frac{R}{2}(\alpha + \alpha^*) \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{4}{R(\alpha + \alpha^*)} - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2}(\alpha + \alpha^*) \right] \right\}, \quad (C.3)$$

$$A_{1s^*1s} = \langle \psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}) | \frac{1}{r} | \phi_{1s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle = \\ = \frac{4(\alpha\beta^*)^{3/2}}{\alpha^2 - \alpha^2} \operatorname{sh} \left[ \frac{R}{2}(\alpha - \beta) \right] \exp \left[ -\frac{R}{2}(\alpha + \beta) \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{4\alpha}{R(\alpha^2 - \beta^2)} - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2}(\alpha - \beta) \right] \right\}, \quad (C.4)$$

$$K_{1s^*2s} = \langle \phi^* | \frac{1}{r} | \phi_{2s1} \rangle = \frac{\sqrt{2}(\alpha\alpha^*)^{3/2}}{(\alpha/2 + \alpha^*)^2} \times \\ \times \operatorname{sh} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \alpha^* \right) \right] \exp \left[ -\frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \alpha^* \right) \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{4}{R(\alpha/2 + \alpha^*)} - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \alpha^* \right) \right] - \right. \\ \left. - \frac{R\alpha}{2} \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \alpha^* \right) \right] \right\} - \right. \\ \left. - \frac{2\alpha \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \alpha^* \right) \right] \right\}}{\alpha/2 + \alpha^*} - \right. \\ \left. - \frac{6\alpha}{R(\alpha/2 + \alpha^*)^2} \right\}, \quad (C.5)$$

$$A_{1s^*2s} = A_{1s^*1s} = \langle \psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}) | \frac{1}{r} | \phi_{2s}(\mathbf{R} - \mathbf{r}) \rangle = \\ = \frac{\sqrt{2}(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha/\beta)^2 - \beta^2} \operatorname{sh} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \exp \left[ -\frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} + \beta \right) \right] \times \\ \times \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] - \right. \\ \left. - \frac{R\alpha}{2} \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\} - \right. \\ \left. - \frac{\alpha \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{\alpha/2 + \beta} - \right. \\ \left. - \frac{\alpha \left\{ 1 - \operatorname{cth} \left[ \frac{R}{2} \left( \frac{\alpha}{2} - \beta \right) \right] \right\}}{\alpha/2 - \beta} - \frac{2\alpha}{R(\alpha/2 + \beta)^2} - \right. \\ \left. - \frac{2\alpha}{R(\alpha/2 - \beta)^2} \right\}. \quad (C.6)$$

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989); В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва (1989).
2. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).
3. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматлит, Москва (1962).
4. А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва (1981).
5. L. Schäfer, N. Gödecke, O. Ott et al., *Chem. Phys.* **301**, 213 (2004).
6. E. V. Orlenko and V. V. Rumyantsev, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3557 (1995).
7. V. V. Rumyantsev, E. V. Orlenko, and B. N. Libenson, *Z. Phys. B* **103**, 53 (1997).
8. V. V. Rumyantsev, E. V. Orlenko, and B. N. Libenson, *ЖЭТФ* **111**, 1001 (1997).
9. Е. В. Орленко, Б. Г. Матисов, *ЖТФ* **76**, 3 (2006).
10. V. Yu. Lazur, M. V. Khoma, and R. K. Janev, *Phys. Rev. A* **73**, 032723 (2006).
11. M. V. Khoma, M. Imai, O. M. Karbovanets et al., *Chem. Phys.* **352**, 142 (2008).
12. И. Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*, Наука, Москва (1982).
13. А. А. Румянцев, *ЖЭТФ* **65**, 925 (1973).
14. А. А. Румянцев, Е. В. Орленко, *ЖТФ* **60**, 15 (1990).
15. Е. В. Орленко, А. А. Румянцев, *ЖЭТФ* **97**, 439 (1990).
16. Е. В. Орленко, Т. Ю. Латышевская, *ЖЭТФ* **113**, 2129 (1998).
17. Е. В. Орленко, Б. Г. Матисов, *ФТТ* **41**, 2127 (1999).
18. E. V. Orlenko, T. S. Orlova, F. E. Orlenko, and G. G. Zegrya, *Adv. Phys. Chem.* **2011**, 868610 (2011).
19. Е. В. Орленко, Е. В. Ершова, Ф. Е. Орленко, *ЖЭТФ* **144**, 776 (2013).
20. А. В. Кулаков, Е. В. Орленко, А. А. Румянцев, *Квантовые обменные силы в конденсированных средах*, Наука, Москва (1990).
21. Н. Мотт, Г. Месси, *Теория атомных столкновений*, Мир, Москва (1969).

22. И. Г. Каплан, *Симметрия многоэлектронных систем*, Наука, Москва (1969).
23. C. F. Barnett and P. M. Stier, *Phys. Rev.* **109**, 385 (1958).
24. H. Schiff, *Canad. J. Phys.* **32**, 393 (1954).
25. В. М. Галицкий, Е. Е. Никитин, В. М. Смирнов, *Теория столкновений атомных частиц*, Наука, Москва (1981).
26. *Краткий справочник физико-химических величин*, под ред. А. А. Равдель, А. М. Пономаревой, Химия, Ленинград (1983), с. 230.
27. P. R. Surjan and I. Mayer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **232**, 51 (1991).
28. M. Moshinsky and T. H. Seligman, *Ann. Phys.* **66**, 311 (1971).
29. P. R. Surjan, *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry (An Elementary Introduction)*, Springer, Berlin (1989), p. 184.
30. I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 341 (1983).