ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 14, № 4 (2010) 4301(11 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 14, No. 4 (2010) 4301(11 p.)

# МЕТОД ПОВЕРХНЕВИХ ІНТЕҐРАЛІВ У ТЕОРІЇ ОБМІННОЇ ВЗАЄМОДІЇ ПОЛЯРНОЇ МОЛЕКУЛИ З БАГАТОЗАРЯДНИМ ЙОНОМ

О. М. Карбованець[1], М. І. Карбованець[1], В. Ю. Лазур[1], М. В. Хома[1,2]
[1] *Ужгородський національний університет, кафедра теоретичної фізики, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна,*
[2] *Університет м. Зіген, кафедра теоретичної хімії, Зіген, 57076, ФРН*
(Отримано 9 листопада 2009 р.)

Досліджено асимптотичні властивості квазімолекулярної системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$, яка складається з полярної молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ та багатозарядного атомного іона $B^{Z_b+}$. Враховано вплив точкового дипольного моменту кістяка полярної молекули на асимптотику одноелектронних хвильових функцій системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ при великих відстанях між взаємодіючими частинками. У межах квазікласичного підходу одержано нове аналітичне зображення для головного члена асимптотики одноелектронної обмінної взаємодії у квазімолекулі $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$.

**Ключові слова**: асимптотична теорія, повільні йон-молекулярні зіткнення, одноелектронна перезарядка, полярні молекули, багатозарядні йони.

PACS number(s): 34.10.+x, 34.20.−b, 34.70.+e

## I. ВСТУП

Процеси одноелектронного захоплення при повільних зіткненнях багатозарядних йонів $B^{Z_b+}$ з полярними молекулами $A_p^{(Z_a-1)+}$ виду

$$A_p^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+} \to A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+} \qquad (1)$$

становлять значний інтерес для астрофізики [1, 2], фізики плазми [3] та хімії дипольно-зв'язаних аніонів [4], тому останніми роками вони стали предметом інтенсивних експериментальних та теоретичних досліджень (див. праці [5–7]). У формулі (1) $Z_a$ і $Z_b$ — ефективні заряди відповідно молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$ та йона $B^{Z_b+}$.

Для теоретичного дослідження процесів йон-молекулярних зіткнень (а також хімічного зв'язку у дво- і триатомних системах [8–12] та магнетизму в багаточастинкових системах [13]) важливими є відомості про обмінну взаємодію $\Delta E(R)$ електронних станів квазімолекулярної системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ [14]. При низькоенерґетичних зіткненнях обмінну взаємодію достатньо знати при великих відстанях $R$ між атомними частинками, оскільки саме такі відстані асоціюються з великими перерізами процесів. Проте точне обчислення $\Delta E(R)$ в асимптотичній області великих $R$ за допомогою традиційних *ab-initio* методів наразі вимагає значних обчислювальних зусиль: обмінна взаємодія $\Delta E(R)$ експоненціально спадає зі збільшенням $R$ і доволі швидко досягає того ж порядку величини, що й похибки, які зумовлені використанням обмеженого базису у варіаційних обчисленнях. Це особливо стосується процесів зіткнень нейтральних молекул із багатозарядними йонами, для яких необхідно враховувати велику кількість високозбуджених квазімолекулярних станів. Тому актуальним є розвиток аналітичних методів для знаходження електронних квазімолекулярних функцій і обмінних матричних елементів у асимптотичній області $R \gg 1$, які б задавали правильні граничні умови для числових розрахунків при скінченних значеннях $R$.

Однією із привабливих альтернатив стандартним *ab-initio* підходам для обчислення асимптотики одноелектронної обмінної взаємодії є метод поверхневих інтеґралів [15–18], у якому $\Delta E(R)$ зображається в термінах інтеґрала по поверхні $S$, що відокремлює області локалізації електрона в початковому $\Psi_a$ та кінцевому $\Psi_b$ станах квазімолекул $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ та $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ відповідно:

$$\Delta E(R) = \int\limits_S d\mathbf{S}(\Psi_a^* \boldsymbol{\nabla}\Psi_b - \Psi_b^* \boldsymbol{\nabla}\Psi_a). \qquad (2)$$

Метод поверхневих інтеґралів дає змогу одержати потенціал обмінної взаємодії $\Delta E(R)$ у замкнутому аналітичному вигляді зі прозорою фізичною інтерпретацією його структури. Докладні огляди застосувань методу поверхневих інтеґралів у теоретичних дослідженнях процесів атомних зіткнень та хімічного зв'язку наведено у працях [14] та [12]. Що ж стосується застосування цього методу до вивчення зарядового обміну в йон-молекулярних зіткненнях, то, наскільки нам відомо, воно обмежується роботами [19–22].

У праці [23] для обчислення інтеґрала (2) запропоновано замінити хвильові функції $\Psi_{a(b)}$ (у всьому конфіґураційному просторі за винятком малих областей в околі збурюючої частинки) наближеними розв'язками $\Psi_{a(b)}^{(0)}\chi_{a(b)}$, де $\Psi_{a(b)}^{(0)}$ — хвильова функція ізольованої частинки $A_p^{(Z_a-1)+}(B^{(Z_b-1)+})$. Збурення хвильової функції $\Psi_a(\Psi_b)$ йоном $B^{Z_b+}(A_p^{Z_a+})$, що перебуває на великих відстанях $R$, враховується за допомогою поправкових функцій $\chi_a = \exp(-S_1^{(a)} - S_2^{(a)} - \ldots)$ та $\chi_b = \exp(-S_1^{(b)} - S_2^{(b)} - \ldots)$, де $S_1^{(a,b)}$, $S_2^{(a,b)}$ і т.д. — величини послідовно вищого порядку малості за

степенями $1/R$, які обчислюються методами теорії збурень Релея–Шредингера [11,16–18,23]. При цьому врахування лише $S_1^{(a,b)}$ приводить до відомого методу Ландау–Херрінґа (або методу поправкової функції) [14]. Зокрема, методом Ландау–Херрінґа в роботі [19] побудовано асимптотики (при великих міжцентрових відстанях $R$) одноелектронних хвильових функцій квазімолекул $eZZ + Z_1$ та $eZ_1 + (Z + Z)$ у міжцентровій області, і за їх допомогою обчислено головний член асимптотики обмінної взаємодії воднеподібного молекулярного йона $eZZ$ з голим ядром $Z_1$.

Якщо ж у міжцентровій області при $r_a \sim r_b \sim R/2$ (див. рис. 1) потенціал $V_b = -Z_b/r_b$ взаємодії молекулярного електрона з багатозарядним йоном $B^{Z_b+}$ швидко змінюється (випадок $Z_b \gg Z_a$), то врахування лише головного члена розкладу $S_1^{(a)}$, як було показано в статті [23], недостатньо для знаходження правильної асимптотики одноелектронної молекулярної хвильової функції $\Psi_a$. У цьому разі поправки другого $S_2^{(a)}$ та вищих порядків у міжцентровій області не малі і їх, поряд із $S_1^{(a)}$, необхідно враховувати у $\Psi_a$.

Коректний квазікласичний метод знаходження правильних асимптотик квазімолекулярних хвильових функцій $\Psi_a$ та $\Psi_b$ при $Z_b \gg Z_a$ у випадку йон-атомних взаємодій був запропонований у праці [24]. Ми розвинули цей метод для одноелектронного обміну за участю двоатомних гомоядерних молекул $A_2^{(Z_a-1)+}$ у роботі [21]. Зокрема у [21] знайдено асимптотику головного члена експоненціально малої одноелектронної обмінної взаємодії між квазімолекулярними конфіґураціями $A_2^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ та $A_2^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$. Одержані обмінні матричні елементи використані в [21] для обчислення методом сильного зв'язку перерізів процесів одноелектронного захоплення в повільних зіткненнях молекул водню $H_2$ з йонами $Ar^{q+}$ $(q = 6, 8, 14, 16)$. У реакціях за участю іонів $Ar^{14+}$ та $Ar^{16+}$ перерізи, обчислені зі квазікласичними виразами для обмінної взаємодії, значно краще узгоджуються з експериментальними даними, ніж перерізи, обчислені з обмінною взаємодією, визначеною методом Ландау–Херрінґа. Ця відмінність особливо помітна для селективного захоплення електрона в певний кінцевий стан, що проявляється навіть при не дуже великих значеннях заряду йона $Ar^{q+}$.

Ця стаття присвячена вивченню взаємодії полярної молекули з багатозарядним атомним йоном. На відміну від процесів за участю неполярних молекул, тут необхідно враховувати вплив дипольного моменту кістяка на асимптотику хвильової функції тунелюючого електрона вже в головному порядку відповідного асимптотичного розкладу. Справді, головний член асимптотики обмінної взаємодії (2) визначається переважно міжцентровою областю конфіґураційного простору, коли тунелюючий електрон знаходиться на великих відстанях $(r \sim R/2)$ від молекули та йона [14]. Тому збурення сферично симетричного кулонівського поля, в основному, пов'язане з повільно затухаючими мультипольними моментами молекулярного кістяка $A_p^{Z_a+}$. У полярних молекулах найбільш повільно на великих відстанях затухає дипольний момент, тому саме він визначає збурення кулонівських рівнів.

У спільній з групою експериментаторів публікації [22] ми, використовуючи модель точкового диполя, поширили квазікласичний метод [21] на реакції типу (1) і застосували його для розрахунку повних перерізів одноелектронного захоплення в зіткненні атомних йонів з полярними молекулами CO та $C_3H_8$. Проте в короткому повідомленні [22] подано лише остаточний результат для матричного елемента одноелектронного обміну з використанням асимптотичного розкладу для бар'єрного інтеґрала. У цій праці докладно описано запропонований метод і встановлено сферу його застосування. Крім цього, тут одержано нове аналітичне зображення для асимптотики обмінної взаємодії полярної молекули з багатозарядним йоном у термінах повних еліптичних інтеґралів. Також модифіковано потенціал обмінної взаємодії, що дає змогу враховувати ефекти трансляції імпульсу електрона в реакціях типу (1).

Робота має таку структуру. У наступному розділі в межах квазікласичного наближення обчислено асимптотики одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ у міжцентровій області при $r_a \sim r_b \sim R/2$. Аксіально-симетричне поле полярної молекули моделюється ефективним потенціалом, що включає взаємодію з кулонівським полем залишкового молекулярного йона та точковим диполем. Розроблений підхід дав змогу аналітично розв'язати задачу про вплив точкового дипольного моменту кістяка полярної молекули на асимптотику одноелектронних квазімолекулярних хвильових функцій. У третьому розділі одержано аналітичний вираз для головного члена розкладу експоненціально малої одноелектронної обмінної взаємодії між квазімолекулярними конфіґураціями $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ та $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$, а також досліджено його асимптотичні межі. У розділі 4 в межах концепції „динамічного“потенціалу обмінної взаємодії враховано ефекти переносу імпульсу електрона в реакції (1), що дозволяє розширити діапазон застосовності розвиненого методу в бік значно вищих енерґій зіткнення. Основні результати роботи проаналізовано в заключних зауваженнях.

У роботі використано атомну систему одиниць $(e^2 = \hbar = m_e = 1)$.

## II. ХВИЛЬОВА ФУНКЦІЯ КВАЗІМОЛЕКУЛЯРНОЇ СИСТЕМИ $(A_PB)^{(Z_A+Z_B-1)+}$

Електронний гамільтоніан системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ залежить від трьох параметрів: відстані $R$ від центра мас $A_p^{Z_a+}$ до йона $B^{Z_b+}$, дипольного моменту $\mathbf{d}$ молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$ та кута $\beta$ між векторами $\mathbf{d}$ і $\mathbf{R}$ (рис. 1).

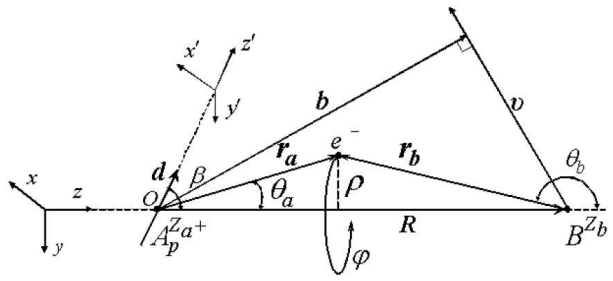


Рис. 1. Геометрія квазімолекули.

Розгляньмо рівняння Шрединґера, що описує рух електрона в аксіально-симетричному потенціалі $V_a(r_a)$ йона полярної молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ та сферично симетричному потенціалі $V_b(r_b)$ атомного йона $B^{Z_b+}$,

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V_a(r_a)+V_b(r_b)-E\right)\Psi_a(\mathbf{r}_a)=0, \qquad (3)$$

$\mathbf{r}_b=\mathbf{r}_a-\mathbf{R}$, $R$ — між'ядерна відстань.

У межах моделі точкового диполя потенціал $V_a(r_a)$ дано виразом [25]

$$V_a(r_a)=-\frac{Z_a}{r_a}-\frac{\mathbf{d}\mathbf{r}_a}{r_a^3}. \qquad (4)$$

У подальших розрахунках для потенціалу $V_b(r_b)$ використовуємо його асимптотичну форму:

$$V_b(r_b)\ \xrightarrow[r\to\infty]{}\ -\frac{Z_b}{r_b}. \qquad (5)$$

Знайдемо асимптотичний розв'язок $\Psi_a(\mathbf{r}_a)$ рівняння (3) в далекій підбар'єрній області ($r_a\sim R/2$), застосовуючи метод, розроблений у роботах [21, 24] (див. також [22]). Припустимо, що стан електрона в полі йонного залишку $B^{Z_b+}$ не вироджений. У границі, коли $R\to\infty$, спектр власних значень енергії рівняння (3) збігається з власними значеннями $E_a^{(0)}$ або $E_b^{(0)}$ відповідно ізольованих молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ та йона $B^{(Z_b-1)+}$. Позначимо через $E_a$ збурені рівні енергії у випадку, коли електрон перебуває у зв'язаному стані полярної молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ (квазімолекула $A_p^{(Z_a-1)+}+B^{Z_b+}$) та $E_b$, якщо електрон зв'язаний з йоном $B^{Z_b+}$ (квазімолекула $A_p^{Z_a+}+B^{(Z_b-1)+}$). Запровадимо системи координат $\{x,y,z\}$ та $\{x',y',z'\}$ зі спільним центром $O$ у центрі мас полярної молекули так, щоб вісь $z$ була направлена уздовж вектора $\mathbf{R}$, а вісь $z'$ — уздовж напрямку дипольного моменту $\mathbf{d}$ (див. рис. 1). Перехід від $\{x',y',z'\}$ до $\{x,y,z\}$ визначається трьома кутами Ейлера $\alpha,\beta,\gamma$ [26]. Оскільки взаємна орієнтація координатних осей $(x',x)$ та $(y',y)$ заздалегідь не фіксована, зручно вибрати їх так, щоб $Oy'||Oy$. У цьому випадку $\alpha=\gamma=0$ і перехід від $\{x',y',z'\}$ до $\{x,y,z\}$ можна здійснити одним поворотом навколо осі $Oy'$ (або $Oy$) на кут $\beta$.

Використовуючи в рівнянні (3) у вказаній області конфіґураційного простору асимптотики потенціалів $V_a$ і $V_b$ (див. (4), (5)), одержимо

$$\left(\frac{\Delta}{2}+\frac{Z_a}{r_a}+\frac{Z_b}{r_b}+E_a\right)\Psi_a(\mathbf{r}_a)=0, \qquad (6)$$

де $E_a=E_a^{(0)}-Z_b/R+O(1/R^2)$. Рівняння (6) розв'язуємо з такою граничною умовою:

$$\Psi_a(\mathbf{r}_a)\ \xrightarrow[1<r_a\ll R]{}\ \Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}_a). \qquad (7)$$

Тут $\Psi_a^{(0)}$ — нормована власна функція ізольованої полярної молекули, яка в моделі точкового диполя задовольняє рівняння Шрединґера (у системі координат $\{x',y',z'\}$):

$$\frac{1}{r_a^2}\frac{\partial}{\partial r_a}\left(r_a^2\frac{\partial\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}'_a)}{\partial r_a}\right)+\frac{1}{r_a^2}\left[\frac{1}{\sin\theta'_a}\frac{\partial}{\partial\theta'_a}\left(\sin\theta'_a\frac{\partial}{\partial\theta'_a}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta'_a}\frac{\partial^2}{\partial\varphi'^2_a}+2d\cos\theta'_a\right]$$
$$\times\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}'_a)+2\left(E_a+\frac{Z_a}{r_a}\right)\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}'_a)=0. \qquad (8)$$

В одночастинковому наближенні хвильову функцію $\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}'_a)$ можна записати у вигляді

$$\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}'_a)=R^{(0)}(r_a)Z(\theta'_a,\varphi'_a). \qquad (9)$$

Запроваджені в (9) диполь-сферичні функції $Z(\theta'_a,\varphi'_a)$ задовольняють рівняння [25]

$$\left[-\frac{1}{\sin\theta'_a}\frac{\partial}{\partial\theta'_a}\left(\sin\theta'_a\frac{\partial}{\partial\theta'_a}\right)-\frac{1}{\sin^2\theta'_a}\frac{\partial^2}{\partial\varphi'^2_a}-2d\cos\theta'_a\right]$$
$$\times Z(\theta'_a,\varphi'_a)=\lambda(\lambda+1)Z(\theta'_a,\varphi'_a) \qquad (10)$$

і стандартні крайові умови: $2\pi$-періодичність за азимутальним кутом та регулярність при $\theta'_a=0,\ \pi$. При $d=0$ диполь-сферичні функції $Z(\theta'_a,\varphi'_a)$ зводяться до звичайних сферичних функцій $Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta'_a,\varphi'_a)$, причому $\lambda=\ell_a$, $\ell_a\geqslant|m_a|$, де $m_a$ — проекція орбітального моменту $\ell_a$.

Використовуючи функції $Z(\theta'_a,\varphi'_a)$, відокремимо змінні в рівнянні (8) і запишемо рівняння для радіальних функцій $R^{(0)}$:

$$\frac{1}{r_a^2}\frac{d}{dr_a}\left(r_a^2\frac{dR^{(0)}}{dr_a}\right)+2\left(E_a+\frac{Z_a}{r_a}-\frac{\lambda(\lambda+1)}{2r_a^2}\right)R^{(0)}=0. \qquad (11)$$

Розв'язок рівняння (11) формально не відрізняється від розв'язку відповідної кулонівської задачі, коли

$d = 0$, що дозволяє записати асимптотику радіальної функції $R^{(0)}$ так:

$$R^{(0)}(\mathbf{r}_a) \underset{1<r_a\ll R}{\approx} \left(\frac{2}{n_a}\right)^{n_a Z_a+1} \frac{r_a^{n_a Z_a-1} e^{-r_a/n_a}}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)}, \quad (12)$$

де $n_a = (2|E_a|)^{-1/2}$; $\Gamma(x)$ — гамма-функція.

Розкладаючи диполь-сферичні функції $Z(\theta'_a, \varphi'_a)$ за повною ортонормованою системою сферичних функцій $Y_\ell^{m_a}(\theta'_a, \varphi'_a)$

$$Z(\theta'_a, \varphi'_a) = \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_\ell^{m_a} Y_\ell^{m_a}(\theta'_a, \varphi'_a), \quad (13)$$

зобразимо асимптотику повної хвильової функції (9) у вигляді:

$$\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r'}_a) \underset{1<r_a\ll R}{\approx} \frac{(2/n_a)^{n_a Z_a+1}}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} r_a^{n_a Z_a-1} e^{-r_a/n_a} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_\ell^{m_a} Y_\ell^{m_a}(\theta'_a, \varphi'_a). \quad (14)$$

Коефіцієнти $a_\ell^{m_a}$ розкладу (13) є розв'язками системи рекурентних співвідношень

$$2d\left[\frac{\ell^2-m_a^2}{4\ell^2-1}\right]^{1/2} a_{\ell-1}^{m_a} + [\ell(\ell+1)-\lambda(\lambda+1)]a_\ell^{m_a} + 2d\left[\frac{(\ell+1)^2-m_a^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2} a_{\ell+1}^{m_a} = 0. \quad (15)$$

Нетривіальні розв'язки системи (15) існують тільки тоді, коли її визначник дорівнює нулеві.

Здійснимо в (14) перехід від системи $\{x', y', z'\}$ до $\{x, y, z\}$ [26]:

$$\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}_a) \underset{1<r_a\ll R}{\approx} \frac{(2/n_a)^{n_a Z_a+1} r_a^{n_a Z_a-1}}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} e^{-r_a/n_a} \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_\ell^{m_a} D_{km_a}^{\ell}(0,\beta,0) Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a), \quad (16)$$

де $D_{km}^{\ell}(\alpha,\beta,\gamma)$ — функції Віґнера.

Розв'язок рівняння (6) із граничною умовою (7), (16) у міжцентровій області ($z \sim R/2$) шукаємо у вигляді:

$$\Psi_a(\mathbf{r}_a) \underset{r_a\sim R/2}{\approx} \frac{Q_a(\mathbf{r}_a)}{r_a} \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_\ell^{m_a} D_{km_a}^{\ell}(0,\beta,0) Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a), \quad (17)$$

де сферичні гармоніки $Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a)$ визначають основну залежність функції $\Psi_a(\mathbf{r}_a)$ від кутів $\theta_a, \varphi_a$. Водночас залежність функції $Q_a(\mathbf{r}_a)$ від напрямку $\mathbf{r}_a$ слабка і зумовлена наявністю йона $B^{Z_b+}$ на асимптотично великій відстані $R$.

Підставивши вираз (17) у рівняння (6) і використавши співвідношення

$$\Delta_\Omega Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a) = -\ell(\ell+1) Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a),$$

де $\Delta_\Omega$ — кутова частина оператора $\Delta$, та врахувавши, що $a_\ell^{m_a} \neq 0$, $D_{kma}^{\ell}(0,\beta,0) \neq 0$, одержимо:

$$Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a)\left[\frac{\partial^2 Q_a(\mathbf{r}_a)}{\partial r_a^2} + 2\left(\frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}|} + E_a\right) Q_a(\mathbf{r}_a)\right] + Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a)\left[\frac{\Delta_\Omega Q_a(\mathbf{r}_a)}{r_a^2} - \frac{1}{r_a^2}\ell(\ell+1) Q_a(\mathbf{r}_a)\right] + \frac{2}{r_a^2}\boldsymbol{\nabla} Q_a(\mathbf{r}_a)\boldsymbol{\nabla} Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a) = 0. \quad (18)$$

Знехтувавши в (18) членами вищого порядку малості, ніж $R^{-1}$, які малі при $R \gg 1$, отримаємо таке рівняння для функції $Q_a(\mathbf{r}_a)$ в області $r_a \sim R/2$:

$$\frac{d^2 Q_a(\mathbf{r}_a)}{dr_a^2} - p^2(\mathbf{r}_a) Q_a(\mathbf{r_a}) = 0, \quad (19)$$

де квазіімпульс $p(\mathbf{r}_a)$ визначається співвідношенням:

$$p^2(\mathbf{r}_a) = 2\left(|E_a| - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{R}|}\right). \quad (20)$$

Одержане рівняння (19) є одновимірним, а функція $Q_a(\mathbf{r}_a)$ залежить від кутів $\theta_a, \varphi_a$ параметрично. При

$2n_a^2 \ll r_a \ll R$ розв'язок рівняння (19) (точніше — хвильова функція (17)) повинен збігатися з асимптотикою (16) незбуреної хвильової функції $\Psi_a^{(0)}$.

Оскільки тунелювання електрона через потенціальний бар'єр, що розділяє центри $A_p^{Z_a+}$ і $B^{Z_b+}$, відбувається, в основному, уздовж осі $\mathbf{R}$, зобразимо квазіімпульс $p(\mathbf{r}_a)$ у вигляді:

$$p^2(\mathbf{r}_a) \approx p^2(z) + O(\rho^2/R^2), \tag{21}$$

де $p(z)$ — квазіімпульс при русі електрона в напрямку осі $\mathbf{R}$:

$$p^2(z) = 2\left(|E_a| - \frac{Z_a}{z} - \frac{Z_b}{R-z}\right). \tag{22}$$

У формулах (21) і (22) $z$ — компонента вектора $\mathbf{r}_a$ уздовж $\mathbf{R}$, а $\rho$ — відстань від осі $\mathbf{R}$: $r_a \approx z + \frac{\rho^2}{2z} + \ldots$, $\rho^2 = x^2 + y^2, \rho \ll R,\ z \sim R$.

Оскільки $z = \text{const}$, маємо $dr_a \approx d(\rho^2/2z)$, що дозволяє записати розв'язок рівняння (19) так:

$$Q_a(\mathbf{r}_a) \approx Q_a(z) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right), \tag{23}$$

де $Q_a(z)$ – розв'язок рівняння

$$\frac{d^2 Q_a(z)}{dz^2} - p^2(z) Q_a(z) = 0. \tag{24}$$

Загальний розв'язок рівняння (24), що відповідає фізичній постановці задачі, у квазікласичному наближенні має стандартний вигляд

$$Q_a(z) = \frac{C}{\sqrt{p(z)}} \exp\left(-\int\limits_{z_1}^{z} |p(z')| dz'\right), \tag{25}$$

де $z_1, z_2$ – точки повороту на між'ядерній осі:

$$z_{1,2} = \frac{1}{2}\left(R - \frac{Z_b - Z_a}{|E_a|}\right) \pm \frac{1}{2}\left[\left(R - \frac{Z_b - Z_a}{|E_a|}\right)^2 - \frac{4 Z_a R}{|E_a|}\right]^{1/2}. \tag{26}$$

Константу нормування $C$ в (25) знайдемо, підставивши вирази (23), (25) у хвильову функцію (17) і "зшиваючи" одержаний розв'язок із граничною умовою (16) при $2n_a^2 \ll r_a \ll R$. Результат такий:

$$C = \frac{1}{n_a^{3/2} Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2 n_a Z_a)} \left(\frac{n_a Z_a}{e}\right)^{n_a Z_a}, \quad e = 2.718\ldots \tag{27}$$

Використовуючи результати (17), (23), (25) та (27), одержимо остаточний вираз для асимптотики одноелектронної хвильової функції $\Psi_a(\mathbf{r}_a)$ квазімолекули $A_p^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ у далекій підбар'єрній області у квазікласичному наближенні [22]:

$$\Psi_a(\mathbf{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{\approx} \frac{Q_a(z)}{z} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_\ell^{m_a} D_{k m_a}^{\ell}(0, \beta, 0) Y_\ell^k(\theta_a, \varphi_a), \tag{28}$$

де

$$Q_a(z) = \frac{1}{n^{3/2} Z_a^{1/2} \Gamma^{1/2}(2 n_a Z_a)} \left(\frac{n_a Z_a}{e}\right)^{n_a Z_a} \frac{1}{p^{1/2}(z)} \exp\left(-\int\limits_{z_1}^{z} p(z') dz'\right). \tag{29}$$

Розгляньмо тепер отримані вирази (28), (29) для $\Psi_a(\mathbf{r}_a)$ у границі об'єднаних атомів полярної молекули. У цьому випадку $\beta = 0$ і отже, $D_{k m_a}^{\ell}(0,0,0) = \delta_{k m_a}$, а також $d = 0$ і $\{r, \theta', \varphi'\} \equiv \{r, \theta, \varphi\}$. Тому вирази (28) і (29) приводять у границі об'єднаних атомів до такої асимптотики квазікласичної одноелектронної двоцентрової хвильової функції системи "атом + багатозарядний йон":

$$\Psi_a(\mathbf{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{\approx} \frac{A_0 Q_a(z)}{z} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta_a, \varphi_a), \tag{30}$$

де $A_0$ — асимптотичний коефіцієнт хвильової функції валентного електрона в об'єднаному йоні $A^{(Z_a-1)+}$:

$$\Psi_a^{(0)}(\mathbf{r}_a) \underset{r_a \gg 2n_a^2}{=} A_0 r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-r_a/n_a} Y_{\ell_a}^{m_a}(\theta_a, \varphi_a).$$

Використовуючи (30), легко одержати вираз для асимптотики одноелектронної хвильової функції $\Psi_b(\mathbf{r}_b)$ квазімолекули $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-1)+}$ у міжцентровій області. Для цього достатньо у виразах (29) та (30) виконати такі заміни: $Z_a \to Z_b$, $A_0 \to B_0$, $n_a \to n_b$, $\ell_a \to \ell_b$, $m_a \to m_b$, $z_1 \to z_2$, $z \to z' = R - z$, $\theta_a \to \pi - \theta_b$,

$\varphi_a \to \varphi_b$. Результат такий:

$$\Psi_b(\mathbf{r}_b) \underset{r_b \sim R/2}{\approx} \frac{(-1)^{l_b} Q_b(z')}{z'} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z')}{2z'}\right) Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi_b), \tag{31}$$

де

$$Q_b(z') = \frac{B_0}{\sqrt{n_b p(z')}} \left(\frac{n_b^2 Z_b}{2e}\right)^{n_b Z_b} \exp\left(\int_{z_2}^{z'} p(z'')dz''\right). \tag{32}$$

Тут $n_b = (-2E_b^{(0)})^{-1/2}$, а $B_0$ — асимптотичний коефіцієнт хвильової функції валентного електрона в багатозарядному йоні $B^{(Z_b-1)+}$:

$$\Psi_b^{(0)}(\mathbf{r}_a) \underset{r_b \gg 2n_b^2}{=} (-1)^{\ell_b} B_0 r_b^{Z_b n_b - 1} e^{-r_b/n_b} Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b, \varphi_b).$$

Зазначимо, що двоцентрові хвильові функції (30), (31) були одержані у праці [24] і використовувалися для дослідження процесів одно- (робота [24]) та двоелектронної (робота [27]) перезарядки в повільних йон-атомних зіткненнях.

## III. ОДНОЕЛЕКТРОННА ОБМІННА ВЗАЄМОДІЯ

Обчислення поверхневого інтеґрала (2) з отриманими хвильовими функціями $\Psi_a$ (вирази (28), (29)) та $\Psi_b$ (вирази (31), (32)) зручно виконувати в циліндричних координатах $\{\rho, z, \varphi \equiv \varphi_a \equiv \varphi_b\}$:

$$\Delta E(R) = \frac{(-1)^{\ell_b}\omega_{ab}}{zz'} \int_0^\infty d\rho\, \rho \exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2}\frac{(z+z')}{zz'}\right] \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-\ell}^{\ell} a_\ell^{m_a} D_{km_a}^{\ell}(0,\beta,0) \int_0^{2\pi} d\varphi Y_\ell^{k^*}(\theta_a,\varphi) Y_{\ell_b}^{m_b}(\theta_b,\varphi), \tag{33}$$

де

$$\omega_{ab} = Q_a(z)\frac{dQ_b(z)}{dz} - Q_b(z)\frac{dQ_a(z)}{dz} = \frac{2B_0}{(n_a^3 n_b Z_a)^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} \left(\frac{n_a Z_a}{e}\right)^{n_a Z_a} \left(\frac{n_b^2 Z_b}{2e}\right)^{n_b Z_b} \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z)dz\right). \tag{34}$$

Оскільки близько до осі $\mathbf{R}$ справедливі розклади [18]

$$Y_\ell^m(\theta,\varphi) \approx B_\ell^m \left(\frac{\rho}{z}\right)^{|m|} \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad B_\ell^m = \frac{1}{2^{|m|}m!}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell+|m|)!}{2(\ell-|m|)!}\right]^{1/2},$$

то, після інтеґрування за змінними $\varphi$ та $\rho$ і врахування позначення (34) для $\omega_{ab}$, вираз для обмінної взаємодії (33) прийме вид:

$$\begin{aligned}\Delta E(R) = {} & \frac{(-1)^{\ell_b} B_0}{|m_b|!(n_a n_b Z_a)^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_a Z_a)} \left(\frac{n_a Z_a}{e}\right)^{n_a Z_a} \\ & \times \left(\frac{n_b^2 Z_b}{2e}\right)^{n_b Z_b} \left(\frac{n_a}{2}\right)^{|m_b|} R^{-|m_b|-1} \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z)dz\right) \\ & \times \sum_{\ell=|m_a|}^{\infty} a_\ell^{m_a} D_{m_b m_a}^{\ell}(0,\beta,0) \sqrt{(2\ell_b+1)(2\ell+1)\frac{(\ell_b+|m_b|)!(\ell+|m_b|)!}{(\ell_b-|m_b|)!(\ell-|m_b|)!}}.\end{aligned} \tag{35}$$

Як видно з одержаного результату (35), обмінна взаємодія $\Delta E(R)$ виражається через квантову проникливість потенціального бар'єра, що розділяє взаємодіючі частинки. Цей результат є тривимірним узагальненням відомого одновимірного результату [18]. Квантова проникливість бар'єра у тривимірному випадку (як і в одновимірному) визначається, в основному, напрямком уздовж осі $\mathbf{R}$. Тоді як проникливість бар'єра в напрямку, перпендикулярному до осі $\mathbf{R}$, експоненціально зменшується зі збільшенням відстані $\rho$ від $\mathbf{R}$. Отриманий результат (35) справедливий за умови, що відстань $R$ між взаємодіючими частинками набагато більша від тієї відстані $R_0$, при якій зникає потенціальний бар'єр уздовж осі між частинками (тобто, коли точки повороту $z_{1,2}$ збігаються):

$$R \gg R_0 = (2\sqrt{Z_a Z_b} + Z_a + Z_b)|E_a|^{-1}. \tag{36}$$

При виконанні цієї умови поляризаційне зміщення енерґії електрона мале порівняно з $E_a$.

Обчисливши бар'єрний інтеґрал в (35), одержимо (див. Додаток):

$$I=\int_{z_1}^{z_2}p(z)dz=\frac{1}{n_a\sqrt{(R-z_1)z_2}} \tag{37}$$
$$\times\left\{[-R^2+(z_1+z_2)R-z_1z_2]F(\zeta)+(R-z_1)z_2E(\zeta)+[R^2-(z_1+2z_2)R+z_1z_2]\Pi(\nu,\zeta)\right\}.$$

Тут $F(\zeta)$, $E(\zeta)$, $\Pi(\nu,\zeta)$ — повні еліптичні інтеґрали відповідно першого, другого та третього роду. Параметри $\nu$ та $\zeta$ визначаються співвідношеннями:

$$\nu=(z_2-z_1)/(R-z_1),\quad \zeta=\sqrt{\nu R/z_2}. \tag{38}$$

Використовуючи результат (37), запишемо вираз (35) для розщеплення термів у вигляді:

$$\Delta E(R)=\frac{(-1)^{\ell_b}B_0(n_bZ_a)^{-1/2}}{|m_b|!n_a^{3/2}\Gamma^{1/2}(2n_aZ_a)}\left(\frac{n_b^2Z_b}{2e}\right)^{n_bZ_b}J_1(n_a,Z_a,Z_b;R)$$
$$\times\sum_{\ell=|m_a|}^{\infty}a_\ell^{m_a}D^\ell_{m_bm_a}(0,\beta,0)\sqrt{(2\ell_b+1)(2\ell+1)\frac{(\ell_b+|m_b|)!(\ell+|m_b|)!}{(\ell_b-|m_b|)!(\ell-|m_b|)!}}, \tag{39}$$

де

$$J_1(n_a,Z_a,Z_b;R)=\frac{2}{n_a^{3/2}}\left(\frac{n_aZ_a}{e}\right)^{n_aZ_a}\left(\frac{2R}{n_a}\right)^{-|m_b|-1}$$
$$\times\exp\left\{\frac{-1}{n_a\sqrt{(R-z_1)z_2}}\big\{[-R^2+(z_1+z_2)R-z_1z_2]F(\zeta)+(R-z_1)z_2E(\zeta)\right.$$
$$\left.+\left[R^2-(z_1+2z_2)R+z_1z_2\right]\Pi(\nu,\zeta)\big\}\right\}. \tag{40}$$

Одержані формули (39), (40) є остаточним результатом для обмінної взаємодії у випадку перезарядки полярних молекул на багатозарядних йонах у квазікласичному варіанті асимптотичного методу теорії атомних зіткнень. Зазначимо, що обмінну взаємодію (35) можна наближено виразити в термінах елементарних функцій, якщо для бар'єрного інтеґрала використати отриманий у роботі [28] наближений розклад

$$\int_{z_1}^{z_2}p(z)dz\cong\frac{R}{n_a}-n_aZ_a\ln\left(\frac{4eR^2}{n_a^4Z_aZ_b}\right)-\frac{2(Z_b-Z_a)}{\sqrt{\frac{1}{n_a^2}+\frac{2Z_b}{R}}}\ln\left(\sqrt{\frac{R}{2n_a^2Z_b}}+\sqrt{\frac{R}{2n_a^2Z_b}+1}\right).$$

У цьому випадку із (35) одержимо такий вираз для розщеплення термів [22]:

$$\Delta E(R)=\frac{(-1)^{\ell_b}B_0(n_bZ_a)^{-1/2}}{|m_b|!n_a^{3/2}\Gamma^{1/2}(2n_aZ_a)}\left(\frac{n_b^2Z_b}{2e}\right)^{n_bZ_b}J_2(n_a,Z_a,Z_b;R)$$
$$\times\sum_{\ell=|m_a|}^{\infty}a_\ell^{m_a}D^\ell_{m_bm_a}(0,\beta,0)\sqrt{(2\ell_b+1)(2\ell+1)\frac{(\ell_b+|m_b|)!(\ell+|m_b|)!}{(\ell_b-|m_b|)!(\ell-|m_b|)!}}, \tag{41}$$

де

$$J_2(n_a,Z_a,Z_b;R)=(n_aZ_b)^{-n_aZ_a}\left(\frac{2R}{n_a}\right)^{n_aZ_a-|m_b|-1}\exp(-R/n_a)\left(\sqrt{\frac{R}{2n_a^2Z_b}}+\sqrt{\frac{R}{2n_a^2Z_b}+1}\right)^{\frac{2(Z_b-Z_a)}{\sqrt{n_a^{-2}+2Z_b/R}}}. \tag{42}$$

У границі об'єднаних атомів молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ вираз (41) збігається з відповідним результатом роботи [28] для двоцентрової задачі. При додатковому припущенні $Z_a=0$ наш результат відтворює вираз для обмінної взаємодії йона з від'ємним атомним йоном [24].

Дослідимо асимптотичну границю виразу (41). При взаємодії полярної молекули з багатозарядним йоном, коли $Z_b\gg Z_a$, величина $S_2^{(a)}\ll 1$ лише для міжцентрових відстаней $R\gg n_a^3Z_b^2$ [28]. При цьому із (41), (42) одержимо такий вираз:

$$\Delta E(R)=\frac{(-1)^{\ell_b}B_0(n_bZ_a)^{-1/2}}{|m_b|!n_a^{3/2}\Gamma^{1/2}(2n_aZ_a)}\left(\frac{n_b^2Z_b}{2e}\right)^{n_bZ_b}J_3(n_a,Z_a,Z_b;R)$$
$$\times\sum_{\ell=|m_a|}^{\infty}a_\ell^{m_a}D^\ell_{m_bm_a}(0,\beta,0)\sqrt{(2\ell_b+1)(2\ell+1)\frac{(\ell_b+|m_b|)!(\ell+|m_b|)!}{(\ell_b-|m_b|)!(\ell-|m_b|)!}}, \tag{43}$$

де

$$J_3(n_a, Z_a, Z_b; R) = (n_a Z_b)^{-n_a Z_b} \left(\frac{2R}{n_a}\right)^{n_a(Z_a+Z_b)-|m_b|-1} \exp(-R/n_a). \tag{44}$$

У границі об'єднаних атомів молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ вираз (44) зводиться до результату роботи [29], який був отриманий методом Ландау–Геррінґа.

## IV. УРАХУВАННЯ ПЕРЕНОСУ ІМПУЛЬСУ ЕЛЕКТРОНА

Вираз (35) для обмінної взаємодії $\Delta E(R)$ ми одержали у припущенні про адіабатичний характер процесу перезарядки, тобто для малих відносних швидкостей зіткнення $v$. Унаслідок цього він не враховує ефектів переносу імпульсу електрона в реакції (1), які стають особливо відчутними при швидкостях зіткнення $v > 1$ а.о. (див., наприклад, [30]). Для врахування таких ефектів використаємо концепцію "динамічного" потенціалу обмінної взаємодії $\Delta\widetilde{E}(R; v)$, що параметрично залежить від швидкості зіткнення [31, 32].

Спираючись на роботу [33], запишемо рівняння Шредингґера для хвильової функції електрона, що перебуває в полі молекулярного $A_p^{Z_a+}$ та атомарного $B^{Z_b+}$ йонів, які рухаються з відносною швидкістю $v$ (див. рис. 1):

$$\left(-\frac{\Delta_{\mathbf{r}_c}}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} + V_S \pm \frac{i}{2}\mathbf{v}\boldsymbol{\nabla} + \frac{v^2}{8}\right) \times \Psi_a(\mathbf{r}_a) = E\Psi_a(\mathbf{r}_a), \tag{45}$$

$$V_S = \frac{Z_a}{r_a} + V_a.$$

У рівнянні (45) вектор $\mathbf{r}_c$ визначає положення електрона щодо центра мас йонів, а знак $\pm$ у лівій частині (45) залежить від локалізації електрона біля одного з йонів $A_p^{Z_a+}$ або $B^{Z_p+}$. Уведемо хвильові функції $\Phi_a$ та $\Phi_b$, які є точними розв'язками рівняння Шредингґера (45), але задовольняють різні умови при $R \to \infty$ [31]:

$$\Phi_a = \Psi_a(\mathbf{r}_a)F_a \equiv \Psi_a(\mathbf{r}_a)\exp(i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}_c/2), \tag{46}$$

$$\Phi_b = \Psi_b(\mathbf{r}_b)F_b \equiv \Psi_b(\mathbf{r}_b)\exp(-i\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}_c/2). \tag{47}$$

Функції $\Psi_a$ та $\Psi_b$, що задовольняють рівняння Шредінґера (3) для нерухомих ядер, ми визначили вище (формули (28), (29) та (31), (32)). Для знаходження "динамічної" обмінної взаємодії $\Delta\widetilde{E}(R; v)$ обчислимо, як і раніше, поверхневий інтеґрал (2), але цього разу з функціями $\Phi_{a,b}$ [31]:

$$\Delta\widetilde{E}(R; v) = \int\limits_S d\mathbf{S}(\Phi_a^*\boldsymbol{\nabla}\Phi_b - \Phi_b^*\Phi_a). \tag{48}$$

Запроваджуючи стандартні позначення для танґенціальної $v_\tau$ та нормальної $v_r$ компонент відносної швидкості зіткнення $v$ ($b$ - прицільний параметр): $v_\tau = vb(b^2 + v^2t^2)^{-1/2}$, $v_r = v^2t(b^2 + v^2t^2)^{-1/2}$, запишемо трансляційні фактори $F_{a,b}$ у формулах (46) і (47) так:

$$F_{a,b} = \exp\left[\pm\frac{1}{2}\left(iv_\tau\rho_c\sin\varphi_c + iv_r\frac{\mathbf{r}_c\mathbf{R}}{R}\right)\right], \tag{49}$$

де $\rho_c, \varphi_c$ — відповідно полярні радіус і кут у площині інтеґрування $S$. За допомогою (49) вираз (48) для $\Delta\widetilde{E}(R; v)$ можна записати у вигляді

$$\Delta\widetilde{E}(R; v) = \frac{(-1)^{\ell_b}}{2\pi}\frac{\omega_{ab}}{zz'}\sum_{\ell=|m_a|}^{\infty}\sum_{k=-\ell}^{\ell} a_\ell^{m_a} D_{km_a}^{\ell}(0, \beta, 0) \times B_{\ell_b}^{m_b} B_\ell^k \int\limits_0^\infty d\rho\,\rho\exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2}\frac{R}{zz'}\right]\left(\frac{\rho}{z'}\right)^{|m_b|}\left(\frac{\rho}{z}\right)^{|k|} \times \int\limits_0^{2\pi}\exp[i(m_b - k)\varphi - iv_\tau\rho\sin\varphi]d\varphi. \tag{50}$$

Інтеґруючи за $\varphi$, зведемо вираз (50) до такого:

$$\Delta\widetilde{E}(R; v) = (-1)^{\ell_b}\frac{\omega_{ab}}{z'^{|m_b|+1}}\sum_{\ell=|m_a|}^{\infty}\sum_{k=-\ell}^{\ell}(-1)^{(m_b-k)} a_\ell^{m_a} D_{km_a}^{\ell}(0, \beta, 0) \times \frac{1}{z^{|k|+1}} B_{\ell_b}^{m_b} B_\ell^k \int\limits_0^\infty d\rho\rho^{|m_b|+|k|+1}\exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2}\frac{R}{zz'}\right] J_{m_b-k}(v_\tau\rho), \tag{51}$$

де $J_\nu(c\rho)$ — функція Бесселя.

Обчисливши інтеґрал за $\rho$ у (51), одержимо [34]:

$$\int\limits_0^\infty d\rho\rho^{|m_b|+|k|+1}\cdot\exp\left[-\frac{\rho^2 p(z)}{2}\frac{R}{zz'}\right]J_{m_b-k}(v_\tau\rho)$$
$$=v_\tau^{|m_b|-|k|}2^{|k|}R^{-|m_b|-1}\left(\frac{p(z)}{zz'}\right)^{-|m_b|-1}\frac{\Gamma(|m_b|+1)}{\Gamma(|m_b|-|k|+1)}{}_1F_1\left(|m_b|+1;|m_b|-|k|+1;-\frac{v_\tau^2 Rn_a}{8}\right), \quad (52)$$

де ${}_1F_1(\alpha,\beta,z)$ — вироджена гіпергеометрична функція.

Підставивши (52) у вираз для $\Delta\widetilde{E}(R;v)$ (50) і врахувавши, що зі збереження проекції моменту електрона на між'ядерну вісь $\mathbf{R}$ випливає рівність $m_b=k$, отримаємо:

$$\Delta\widetilde{E}(R;v)=\Delta E(R){}_1F_1\left(|m_b|+1;1;-\frac{v_\tau^2 Rn_a}{8}\right), \quad (53)$$

де обмінна взаємодія $\Delta E(R)$ визначається виразом (35). Якщо $v_\tau=0$, то ${}_1F_1(|m_b|+1;1;0)=1$ і (53) переходить у попередній результат (35).

Одержаний результат для $\Delta\widetilde{E}(R;v)$ (53) враховує ефекти, пов'язані з поступальним рухом ядерної підсистеми частинок, що дає змогу, при обчисленні повних та парціальних перерізів значно розширити діапазон енерґій зіткнення.

## ЗАКЛЮЧНІ ЗАУВАЖЕННЯ

У статті розроблено квазікласичну версію асимптотичної теорії атомних зіткнень для дослідження асимптотичних властивостей квазімолекулярної системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$, яка складається з полярної молекули $A_p^{(Z_a-1)+}$ та багатозарядного атомного йона $B^{Z_b+}$. Одержані аналітичні представлення (39) та (41) для головного члена розкладу (за малими степенями $1/R$) асимптотики обмінної взаємодії багатозарядного йона з полярною молекулою є відносно простими і зручними для проведення систематичних обчислень перерізів процесів із перерозподілом виду (1) (див. [22]). Зазначимо, що квазікласичні вирази (39) та (41) справедливі за умови, що енерґетичний рівень $E_a$ є значно нижче вершини потенціального бар'єра, яка локалізована при $R=R_0$ (36). З іншого боку, метод Ландау–Геррінґа застосовний, якщо між'ядерна відстань $R$ набагато більша від радіусів електронних орбіт на обох центрах, тобто при $R\gg Z_a n_a^2\sim 1$ та $R\gg Z_b n_b^2\gg 1$. Оскільки в області квазіперетину термів $n_b^{-2}\approx n_a^{-2}+2Z_b/R$, то область застосування квазікласичних виразів (39), (41) набагато ширша, ніж у випадку результату (43), який може бути одержаний безпосередньо методом Ландау–Геррінґа.

На завершення скажемо кілька слів щодо процесів двоелектронної перезарядки

$$A_p^{(Z_a-2)+}(e_1,e_2)+B^{Z_b+}\to A_p^{Z_a+}+B^{(Z_b-2)+}(e_1,e_2)$$

та інших двоелектронних процесів із перерозподілом. Їхнє теоретичне вивчення ґрунтується на використанні потенціалів двоелектронної обмінної взаємодії, для визначення яких необхідно знати асимптотики двоелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ у всьому конфіґураційному просторі електронних координат [14]. Розвиненню запропонованого в цій праці підходу на випадок двоелектронних процесів, а також обчисленню повних та парціальних перерізів одно- та двоелектронних процесів у повільних зіткненнях багатозарядних йонів з полярними молекулами присвячені наші подальші дослідження.

## ДОДАТОК

Для обчислення бар'єрного інтеґрала в (35) квазіімпульс (22) зручно записати в такому еквівалентому вигляді:

$$p(z)=(2|E_a|)^{1/2}\frac{-z^2+(z_1+z_2)z-z_1z_2}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}}.$$

При цьому бар'єрний інтеґрал $I=\int\limits_{z_1}^{z_2}p(z)dz$ зведеться до суми інтеґралів

$$I=(2|E_a|)^{1/2}[-z_1z_2I_0+(z_1+z_2)I_1-I_2],$$

де

$$I_n=\int\limits_{z_1}^{z_2}\frac{z^n}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}}dz,\quad n=0,1,2.$$

Перевага цієї форми запису інтеґралів $I_n$ полягає в тім, що їх вдається виразити через відомі спеціальні функції (повні еліптичні інтеґрали). Справді, після стандартної [35] заміни змінної інтеґрування

$$z=\frac{z_2(R-z_1)-R(z_2-z_1)\sin^2\varphi}{(R-z_1)-(z_2-z_1)\sin^2\varphi}$$

інтеґрали $I_n$ виражаються через повні еліптичні інтеґрали першого, другого та третього роду, які в загальноприйнятих позначеннях [34] записуються так:

$$F(\zeta)=\int\limits_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{\Delta},\ E(\zeta)=\int\limits_0^{\pi/2}\Delta d\varphi,\ \Pi(\nu,\zeta)=\int\limits_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{(1-\nu\sin^2\varphi)\Delta},$$

$$\Delta=\sqrt{1-\zeta^2\sin^2\varphi},\ \nu=\frac{z_2-z_1}{R-z_1},\ \zeta=\sqrt{R\nu/z_2}.$$

Тоді маємо

$$I_0=\int\limits_{z_1}^{z_2}\frac{1}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}}dz=\frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}}F(\zeta),$$

$$I_1=\int\limits_{z_1}^{z_2}\frac{z}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}}dz=\frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}}\times[RF(\zeta)-(R-z_2)\Pi(\nu,\zeta)].$$

При обчисленні $I_2$ виникають інтеґрали типу

$$T_n(\varphi,\nu,\zeta)=\int\limits_0^{\varphi}\frac{d\varphi}{(1-\nu\sin^2\varphi)^n\Delta},\ n=2,$$

які визначаємо за допомогою рекурентної формули

$$T_{n-3}=\frac{1}{(2n-5)\zeta^2}\Bigg\{\frac{-\nu^2\sin\varphi\cos\varphi\Delta}{(1-\nu\sin^2\varphi)^{n-1}}+2(n-2)[3\zeta^2-\nu(1+\zeta^2)]T_{n-2}$$
$$-(2n-3)[\zeta^2(3-2\nu)+\nu(\nu-2)]T_{n-1}+2(n-1)(\zeta^2-\nu)(1-\nu)T_n\Bigg\}.$$

У результаті для $I_2$ остаточно одержимо:

$$I_2=\int\limits_{z_1}^{z_2}\frac{z^2}{[(R-z)(z_2-z)(z-z_1)z]^{1/2}}dz=\frac{2}{\sqrt{(R-z_1)z_2}}\Bigg\{\left[R^2-\frac{(R-z_2)^2}{2(1-\nu)}\right]F(\zeta)-\frac{(R-z_2)^2\nu}{2(1-\nu)(\zeta^2-\nu)}E(\zeta)$$
$$+\left[-2R(R-z_2)+\frac{(R-z_2)^2(\nu^2-2\nu(1-\zeta^2)+3\zeta^2)}{2(1-\nu)(\zeta^2-\nu)}\right]\Pi(\nu,\zeta)\Bigg\}.$$


[1] T. E. Cravens, Science 296, 1042 (2002).
[2] V. Kharchenko, M. Rigazio, A. Dalgarno, V. A. Krasnopolsky, Astrophys. J. Lett. **585**, L73 (2003).
[3] R. K. Janev, J. G. Wang, T. Kato, Mat. Interact. Data for Fusion **10**, 129 (2002).
[4] Y. Liu, M. Cannon, L. Suess, F. B. Dunning, V. E. Chernov, B. A. Zon, Chem. Phys. Lett. **433**, 1 (2006).
[5] S. Otranto, R. E. Olson, Phys. Rev. A **77**, 022709 (2008).
[6] D. Bodewits, R. Hoekstra, Phys. Rev. A **76**, 032703 (2007).
[7] D. Bodewits, R. Hoekstra, B. Seredyuk, R. W. McCullough, G. H. Jones, A. Tielens, Astrophys. J. **642**, 593 (2006).
[8] T. C. Scott, M. Aubert-Frecon, G. Hadinger, D. Andrae, J. Grotendorst, J. D. Morgan, J. Phys. B **37**, 4451 (2004).
[9] W. T. Zemke, W. C. Stwalley, J. Chem. Phys. **111**, 4962 (1999).
[10] U. Kleinekathoefer, K. T. Tang, J. P. Toennies, C. I. Yiu, J. Chem. Phys. **107**, 9502 (1997).
[11] K. T. Tang, J. P. Toennies, C. I. Yiu, J. Chem. Phys. **94**, 7266 (1991).
[12] U. Kleinekathoefer, T. I. Sachse, K. T. Tang, J. P. Toennies, C. I. Yiu, J. Chem. Phys. **113**, 948 (2000).
[13] C. Herring, *Magnetism* (Academic, New York, 1966).
[14] M. I. Chibisov, R. K. Janev, Phys. Rep. **166**, 1 (1988).
[15] О. Б. Фирсов, Журн. эксп. теор. физ. **21**, 1001 (1951).
[16] T. Holstein, J. Phys. Chem. **56**, 83 (1952).
[17] C. Herring, Rev. Mod. Phys. **34**, 631 (1962).
[18] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика* (Наука, Москва, 1974).

[19] V. Yu. Lazur, M. V. Khoma, R. K. Janev, Phys. Rev. A **73**, 032723 (2006).
[20] Т. М. Кереселидзе, Сообщения АН СССР. **140**, 53 (1990).
[21] M. V. Khoma, O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, R. J. Buenker, Phys. Scr. **78**, 065201 (2008).
[22] M. V. Khoma, M. Imai, O. M. Karbovanets, Y. Kikuchi, M. Saito, Y. Haruyama, M. I. Karbovanets, I. Yu. Kretinin, A. Itoh, R. J. Buenker, Chem. Phys. **352**, 142 (2008).
[23] J. N. Bardsley, T. Holstein, B. R. Junker, S. Sinha, Phys. Rev. A **11**, 1911 (1975).
[24] М. И. Чибисов, Журн. эксп. теор. физ. **76**, 1898 (1979).
[25] Б. А. Зон, Журн. эксп. теор. физ. **102**, 36 (1992).
[26] Д. А. Варшалович, А. М. Москалёв, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента* (Наука, Ленинград, 1975).
[27] М. И. Карбованец, В. Ю. Лазур, М. И. Чибисов, Журн. эксп. теор. физ. **86**, 84 (1984).
[28] М. И. Чибисов, Журн. тех. физ. **51**, 470 (1981).
[29] Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме* (Атомиздат, Москва, 1968).
[30] Л. П. Пресняков, В. П. Шевелько, Р. К. Янев, *Элементарные процессы с участием многозарядных ионов* (Энергоатомиздат, Москва, 1986).
[31] Е. Л. Думан, Н. П. Тищенко, И. П. Шматов, Докл. АН СССР **305**, 1365 (1989).
[32] В. Ю. Лазур, П. П. Горват, Хим. физ. **11**, 326 (1992).
[33] J. B. Delos, W. R. Thorson, J. Chem. Phys. **70**, 1774 (1979).
[34] А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев, *Интегралы и ряды. Специальные функции* (Наука, Москва, 1983).
[35] Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции. Функции Ламе и Матье* (Наука, Москва, 1967).

## THE SURFACE INTEGRAL METHOD IN THE THEORY OF EXCHANGE INTERACTION OF A POLAR MOLECULE WITH A HIGHLY CHARGED ION

O. M. Karbovanets[1], M. I. Karbovanets[1], V. Yu. Lazur[1], M. V. Khoma[1,2]
[1] *Uzhgorod National University, Department of Theoretical Physics, 54 Voloshyna St., Uzhgorod, UA–88000, Ukraine*
[2] *Universität Siegen, Theoretische Chemie, D–57076 Siegen, Germany*
*e-mail: mkarbovanets@univ.uzhgorod.ua*

An analytical study of the asymptotic properties of the quasimolecular system $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ consisting of the polar molecule $(A_p)^{(Z_a-1)+}$ and the highly charged atomic ion $B^{Z_b+}$ was carried out. The influence of point dipole of the polar molecule core on the asymptotic of the one-electron wave functions of the $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ system for large distances between interacting particles was taken into account. The new analytical expression for the leading term of the asymptotic of one-electron exchange interaction in the quasimolecule $(A_pB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ was obtained in the framework of the semiclassical approach.