

УДК 539.186

В.Ю. Лазур, В.В. Поп, О.К. Рейтій, С.І. Мигалина

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

e-mail: lazur@univ.uzhgorod.ua

## ВПЛИВ СИМЕТРІЇ НА ОБМІН ОДНИМ І ДВОМА ЕЛЕКТРОНАМИ ПРИ ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ ВІД'ЄМНОГО ІОНА ВОДНЮ З ПРОТОНОМ

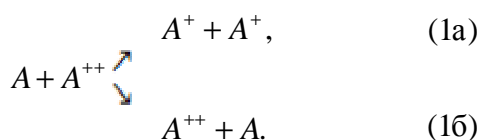
Досліджується одно- та двоелектронна перезарядка при зіткненні атома з таким же іоном, що має на два електрони менше. Показано, що ймовірність одноелектронного обміну при перетині початкового терму з основним кінцевим термом в два рази менше звичайної внаслідок симетрії – однаковості атома та іона. Наявність перетинів термів в даній системі змінює фізичну картину резонансного двоелектронного обміну. Відкривається канал постадійного обміну двома електронами: при першому проході псевдоперетину виходить перший електрон, а при другому – другий. Для перетинів з термами збуджених станів для такого обміну необхідно, щоб за час руху між двома проходами одного і того ж псевдоперетину відбувся процес передачі збудження. Показано, що експериментально вимірний переріз обміну двома електронами при зіткненні від'ємного іона водню з протоном повністю визначається цим новим каналом.

**Ключові слова:** одно- та двоелектронна перезарядка, міжелектронна взаємодія, ефекти запізнювання, повільні атомні зіткнення, від'ємні іони.

### Вступ

Останнім часом при вивченні процесів зіткнення простих атомних систем ( $H^+, H^-, H_2^+$ ) отримано вагомі свідчення про роль кореляційної взаємодії електронів [1]. Як правило, природу таких кореляцій пов'язують з миттєвою кулонівською взаємодією електронів, ускладненою процедурою симетризації хвильових функцій. Проте ця симетризація є наслідком існування у електронів магнітних моментів спінів. Спроба прямого врахування вкладу спін-спінової та запізнюючої взаємодій активних електронів в переріз двоелектронної перезарядки при повільному зіткненні від'ємного іона водню з протоном здійснена в даній праці.

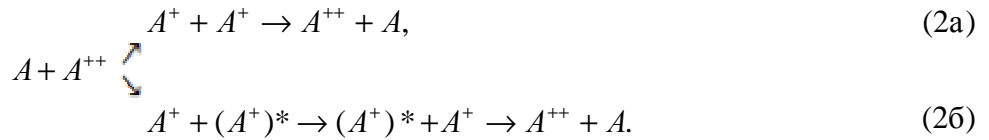
Крім того, ми дослідимо взаємний вплив один на одного процесів одно- і двоелектронної перезарядки при зіткненні нейтрального атома  $A$  з двократним іоном  $A^{++}$ :



Наявність симетрії, що має місце, коли атомні частинки  $A$  і  $A^{++}$  належать до одного і того ж хімічного елемента, істотно позначається на фізичній картині і на величинах ефективних перерізів цих процесів.

Обмін одним електроном – процес (1a) має нерезонансний характер і зумовлений перетином енергетичних термів. Обмін двома електронами (1b) резонансний, його ймовірність за відсутності перетинів одноелектронних термів вивчалася раніше [2, 3]. Наявність таких перетинів в області між'ядерних відстаней, в якій відбувається двоелектронний обмін (1b) (а також при великих  $R$ ), приводить до конкуренції двох процесів (1a), (1b), яка, здавалося б, повинна привести до зменшення перерізу двоелектронного обміну, оскільки матричний елемент одноелектронного обміну більший, ніж двоелектронного.

Насправді це не так. У цих випадках з'являються інші шляхи, що приводять до двоелектронного обміну. Це – шляхи по чергового переходу електронів від одного атома до іншого, що відбуваються за час одного зіткнення:



Перший з цих шляхів (2a) відповідає перетину початкового стану з термом основного електронного стану двозарядного молекулярного іона  $A_2^{++} = A^+ + A^+$ , а другий – із збудженим станом  $(A_2^{++})^* = A^+ + (A^+)^*$ .

Нехай в процесі (2б) ймовірність неадиабатичного переходу при псевдоперетині одноелектронних термів мала. Тоді після першого проходу атомами цього псевдоперетину електрон з великою (~ 1) ймовірністю переходить до іона. Якщо при русі до другого проходу нічого не відбудеться, то з такою ж великою ймовірністю електрон при другому псевдоперетині повернеться до атома, і ймовірність одноелектронної перезарядки буде мала. Якщо ж між двома проходженнями одного квазіперетину відбудеться обмін збудженням, то перший електрон вже не зможе повернутися до атома, оскільки він знаходиться в основному стані. Другий електрон з тією ж великою ймовірністю залишається в кінці процесу на тому ж адиабатичному термі, тобто переходить до нового атома. Це й приводить до обміну двома електронами.

Вже з цих міркувань видно, що при малих швидкостях зіткнення ефективний переріз обміну двома електронами по каналу (2б) може бути більшим і за переріз одноелектронної перезарядки, і за переріз по каналу (1). Це превалювання пояснюється відносно великим розщепленням термів, що відповідає за передачу збудження. Наприклад, у разі, коли дозволений дипольний перехід  $(A^+)^* \rightarrow A^+$  це розщеплення спадає пропорційно  $R^{-3}$ , тоді як розщеплення, що відповідає за обмін двома електронами, спадає експоненціально [2,3].

### 1. Двоелектронна перезарядка по прямому каналу

Розглянемо спочатку випадок (2a) перетину термів системи  $A + A^{++}$  з основним термом  $A^+ + A^+$ , коли обидва атоми  $A^+$  знаходяться в основному стані. Необхідно розглянути взаємодію трьох

термів: двох термів  $A + A^{++}$  – парного  $E_g(R)$  і непарного  $E_u(R)$  щодо інверсії координат двох електронів в центрі квазімолекули, тобто в точці, що ділить навпіл між'ядерну вісь, і одного терму  $E_0(R)$  системи  $A^+ + A^+$ , що має певну парність, – або  $g$ , або  $u$  (припускаємо, що основний стан іона  $A^+$  не вироджений). Потрібно розглядати тільки такий стан  $A^+ + A^+$ , повний спін якого рівний спіну атома  $A$ , оскільки в нерелятивістському наближенні повний спін електронів зберігається. Наприклад, для частинок  $A$  з двома електронами понад заповнені оболонки спін двох електронів рівний або нулю, або одиниці. Відповідно і у  $A^+ + A^+$  потрібно розглядати або синглетний, або триплетний стани, причому синглетний стан парний відносно інверсії в центрі квазімолекули, а триплетний – непарний.

Останнє твердження необхідно обговорити детально. Хвильова функція атома  $A$  з певним повним спіном двох електронів вважається симетризованою належним чином за перестановками електронів. При побудові двоцентрової молекулярної функції початкового стану  $A + A^{++}$  ми повинні отримати парну або непарну функції стосовно ще однієї операції – інверсії координат електронів в центрі квазімолекули. Це досягається побудовою лінійної комбінації

$$\Psi_{g,u} = [\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \pm \Psi_b(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] / \sqrt{2} \tag{3}$$

хвильових функцій окремих атомів  $\Psi_{a,b}$ . Отже, для початкового стану  $A + A^{++}$ , крім побудови атомних функцій з належною перестановочною симетрією необхідна додаткова симетризація за перестановками атомних станів, так як хвильова функція окремого атома  $\Psi_a$  або  $\Psi_b$  не володіє жодною симетрією відносно інверсії в центрі квазімолекули. При інверсії ми маємо  $\Psi_a \leftrightarrow \Psi_b$ .

Для кінцевого стану  $A^+ + A^+$ , коли біля кожного атома електрони знаходяться в однакових станах, ситуація в цьому відношенні цілком протилежна. А саме, для цієї конфігурації хвильова функція, симетризована за перестановками електронів, виявляється автоматично симетризованою і відносно операції інверсії координат електронів в центрі квазімолекули. Тому, якщо в початковому каналі  $A + A^{++}$  при заданому повному спінові електронів є два квазімолекулярні стани, парний і непарний відносно інверсії, то в кінцевому стані  $A^+ + A^+$  значення повного спіну однозначно задає парність стану і відносно інверсії: парний за перестановкою електронів стан (повний спін рівний нулю) є парним і відносно інверсії, і навпаки.

Якщо ж біля іонів електрони знаходяться в різних станах:  $A^+(n_1) + A^+(n_2)$  і  $n_1 \neq n_2$ , то для цього кінцевого стану ситуація аналогічна початковому стану. Після симетризації за перестановками

електронів кожен із станів – синглетний і триплетний – потрібно додатково симетризувати за перестановкою станів. Таким чином, в цьому випадку будуть чотири стани: як синглетний, так і триплетний стани розщепляться на парні і непарні відносно інверсії координат електронів у центрі квазімолекули. Звідси випливає, наприклад, що в стаціонарному квазімолекулярному стані  $A^+(n_1) + A^+(n_2)$  кожен з іонів знаходиться в комбінованому (змішаному) стані  $C_1 |n_1\rangle + C_2 |n_2\rangle$ . Цей факт впливає на ймовірність процесу резонансної передачі збудження і детально розглядатиметься у розділі, присвяченому передачі збудження при зіткненні двох нейтральних «одноелектронних» атомів:  $A(n_1) + A(n_2)$ .

Початкова умова для процесів (1), (2) має вигляд

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i \int_{-\infty}^t E_g dt'} + \Psi_u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i \int_{-\infty}^t E_u dt'} \right]. \quad (4)$$

Парність щодо інверсії є інтегралом руху, так що стани «g» не змішуються зі станами «u». Для кінцевої конфігурації  $A^+ + A^+$  індекси «g», «u» відносяться також і до різних повних спінів двох електронів. У нашому випадку повний спін може змінюватися тільки в результаті магнітної, наприклад, спін-орбітальної взаємодії, яка для не дуже великих атомних номерів  $Z$  нехтовно мала. Тому ми можемо вважати,

що триплетний стан  $A^+ + A^+$  не взаємодіє з іншими розглядуваними станами. Отже, взаємодіючими є тільки два стани: синглетний  $A^+ + A^+$  і парний  $A + A^{++}$ . Тоді, якщо ймовірність неадиабатичного переходу рівна  $\omega$ , то після першого проходження квазіперетину хвильова функція (4) перейде у функцію:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \xrightarrow{-t_1(t+t_1)} \left(\frac{\omega}{2}\right)^{1/2} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i \int_{-\infty}^t E_g dt'} + \left(\frac{1-\omega}{2}\right)^{1/2} \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i \int_{-\infty}^t E_g dt' - i \int_{-t_1}^t E_0 dt'} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_u(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{-i \int_{-\infty}^t E_u dt'}. \quad (5)$$

Тут  $\pm t_1$  – моменти першого і другого проходження псевдоперетину термів;  $E_0$  і  $\Psi_0$  – енергія і хвильова функція синглетного стану системи  $A^+ + A^+$ .

Розглядаючи аналогічно друге проходження системою псевдоперетину при розлітанні (у момент  $+t_1$ ), отримуємо ймовірність обміну двома електронам  $P_2$  за все зіткнення:

$$P_2 = \sin^2\left(\frac{\chi_1 - \chi_2}{2}\right) + \omega^2 \sin^2 \frac{\chi_1}{2} + \omega \left[ \sin\left(\frac{\chi_1 + \chi_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\chi_1 - \chi_2}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\chi_1 - \chi_2}{2}\right) \right], \quad (6)$$

де фази  $\chi_{1,2}$  рівні

$$\chi_1 = \int_{-t_1}^{+t_1} (E_0 - E_g) dt', \quad \chi_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (E_u - E_g) dt'. \quad (7)$$

Фаза  $\chi_2$  визначає внесок одночасного стрибка двох електронів. Якщо ця фаза мала, то формула (6) набуває вигляду

$$P_2 \approx (1 + \omega^2) \sin^2\left(\frac{\chi_1}{2}\right); \quad \chi_2 \ll \chi_1. \quad (8)$$

Інтерференційна фаза  $\chi_1$  велика, вона визначається кулонівським зміщенням терму  $E_0$ :  $E_0 - E_g \sim R^{-1}$ , якщо перетин відбувається в асимптотичній області великих міжатомних відстаней. Тому, усереднивши (8) за малим інтервалом прицільних параметрів  $\Delta\rho$ , знайдемо

$$\bar{P}_2 \approx (1 + \omega^2)/2. \quad (9)$$

У випадку, коли ймовірність неадіабатичного переходу  $\omega \rightarrow 0$ , формули (8) і (9) переходять в

$$P_2 \approx \sin^2\left(\frac{\chi_1}{2}\right), \quad (10)$$

$$\bar{P}_2 \approx \frac{1}{2}. \quad (11)$$

При  $\omega \rightarrow 0$  парна компонента системи  $A + A^{++}$  з превалюючою ймовірністю розвивається по адіабатичному терму  $E_g \rightarrow E_0 \rightarrow E_g$ . В цьому випадку розфазування квазімолекулярних станів  $g$  і  $u$  та обмін двома електронами визначаються тільки різницею фаз  $E_0 - E_g$ , що і відображено у формулі (10).

Ймовірність одноелектронної перезарядки за все зіткнення  $P_1$  дорівнює

$$P_1 = \omega(1 - \omega)[1 + \cos \chi_1] \quad (12)$$

Усереднивши цей вираз за малим інтервалом  $\Delta\rho$ , отримаємо

$$\bar{P}_1 = \omega(1 - \omega). \quad (13)$$

Ця величина вдвічі менше звичайної, оскільки в симетричному випадку  $A + A^{++}$  половина атомів, що стикаються, знаходиться у невзаємодіючому стані  $\Psi_u$ .

Якщо  $\omega \rightarrow 1$  – система проскакує псевдоперетин не помічаючи його, то ймовірність двохелектронної перезарядки (6) прямує до попередньої величини [2, 3]:

$$P_2 \xrightarrow{\omega \rightarrow 1} \sin^2\left(\frac{\chi_2}{2}\right). \quad (14)$$

Із формул (10) і (11) випливає, що при адіабатично малих швидкостях зіткнення, коли  $\omega \rightarrow 0$ , ефективний переріз обміну двома електронами  $\sigma_2 \rightarrow \pi R_1^2/2$  (де  $R_1$  – радіус псевдоперетину) і більший навіть максимального перерізу одноелектронної перезарядки в основний стан незалежно від величини розщеплення термів  $\Delta E_1 = E_g - E_u$ , що відповідає за обмін двома електронами.

Таким чином, видно, що симетрія квазімолекул, які утворюються при зіткненні, істотно впливає на ймовірність обміну як одним, так і двома електронами.

При виведенні отриманих результатів припускалося, що закони зміни фаз адіабатичних станів (тобто функції  $E(t)$ ) змінюються точно в моменти псевдоперетинів  $\pm t_1$ . Це справедливо, якщо розмір області, в якій точні адіабатичні терми істотно відрізняються від незбурених, малий у порівнянні з  $R_1$ . Це виконується, якщо розщеплення термів при псевдоперетині мале у порівнянні з  $E_0 - E_{g,u}$  при  $\rho < R_1$ , що, мабуть, завжди справджується, бо  $E_0 - E_{g,u} \sim R^{-1}$ , а розщеплення термів  $E_g - E_u$  експоненціально мале при великих  $R_1$ .

## 2. Двохелектронна перезарядка через передачу збудження

Розглянемо тепер випадок (2б), коли терми початкової системи перетинаються з

термами збуджених станів  $A^+ + (A^+)^*$ . У останньому випадку атомні частинки знаходяться в різних станах, і тому квазімолекулярні стани завжди вироджені щодо інверсії, тобто завжди є як парні, так і непарні стани з тією ж енергією при  $R \rightarrow \infty$

$$P_2^{(*)} = \omega^2 \sin^2 \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta E_1 dt' \right) + (1 - \omega^2) \sin^2 \left[ \int_{-\infty}^{-t_1} \Delta E_1 dt' + \frac{1}{2} \int_{-t_1}^{t_1} \Delta E_2 dt' \right], \quad (15)$$

де  $\Delta E_2$  – розщеплення термів, яке відповідає за передачу збудження  $A^+ + (A^+)^* \rightarrow (A^+)^* + A^+$ , що відбувається при русі частинок між моментами псевдоперетину  $\pm t_1$ . Вважається, що розщеплення  $E_g - E_u$  набагато менше обмінного одноелектронного матричного елемента, так що

$$P_2^N = \omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_N^2 \sin^2 \left( \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta E_1 dt' \right) + \sum_{k=1}^N \omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_{k-1}^2 (1 - \omega_k)^2 \sin^2 \left[ \int_{-\infty}^{-t_1} \Delta E_1 dt' + \frac{1}{2} \int_{-t_1}^{t_1} \Delta E_2 dt' \right]. \quad (16)$$

Обговоримо отриманий вираз. Перший доданок в (16) є ймовірністю перезарядки по прямому каналу (1). Вона зменшена в  $\omega^2$  раз у порівнянні зі звичайною із-за наявності каналу одноелектронної перезарядки. В області адіабатично малих швидкостей  $\omega \rightarrow 0$  і прямий канал закривається. При цьому відкривається другий канал – важливішим стає другий доданок в (16). Другий канал суттєвий також і при  $\omega \sim 1 - \omega$  через те, що розщеплення термів, що приводить до передачі збудження, як правило, більше розщеплення при двоелектронному обміні:  $|\Delta E_2| > |\Delta E_1|$ .

### 3. Матричний елемент двоелектронної обмінної взаємодії атома $A$ з додатнім іоном $A^{++}$

Розглянемо двоелектронний атом  $A$ , на відстані  $R$  від якого знаходиться двічі іонізований додатній іон  $A^{++}$ . Електронний гамільтоніан такої системи має вигляд ( $\hbar = |e| = m_e = 1$ )

$$\hat{H} = -\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} - \frac{Z}{r_{1a}} - \frac{Z}{r_{2a}} - \frac{Z}{r_{2b}} - \frac{Z}{r_{1b}} + \hat{V}. \quad (17)$$

(навіть якщо атомний збуджений стан  $(A^+)^*$  сам по собі не вироджений).

Нехай збуджений атомний стан  $(A^+)^*$  не вироджений. В той же спосіб, що і вище, отримаємо ймовірність обміну двома електронами:

як розщеплення термів, так і ймовірність одноелектронного переходу  $\omega$  однакові для станів  $g$  та  $u$ . У формулі (15) вже виконано усереднення інтерференційних членів.

У загальному випадку перетину з  $N$  термами системи  $A + A^{++}$  формула (15) набуває вигляду:

Тут  $\vec{r}_{ia}, \vec{r}_{ib}$  – радіус-вектори  $i$ -го електрона відносно ядер  $a$  і  $b$  відповідно;  $Z$  – заряд ядер,  $\hat{V}$  – оператор міжелектронної взаємодії.

Ймовірність обміну двома електронами по прямому шляху (16), як і обмін одним електроном, відбувається за рахунок розфазування парного  $\Psi_g$  і непарного  $\Psi_u$  квазімолекулярних станів, яка визначається різницею їх енергій [4]:

$$\Delta E_1 = E_g - E_u = \int [\Psi_g \hat{H} \Psi_g - \Psi_u \hat{H} \Psi_u] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (18)$$

де хвильові функції стаціонарних станів  $\Psi_{u,g}$  можна записати у вигляді лінійної комбінації атомних функцій (3). Підставляючи (3) в (16), отримуємо:

$$\Delta E_1 = 2 \int \Psi_b \hat{H} \Psi_a d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (19)$$

Двоелектронні атомні хвильові функції  $\Psi_{a,b}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  в свою чергу можна представити у вигляді комбінації добутків одноелектронних функцій (орбіталей)  $\varphi(\vec{r})$  [4]:

$$\Psi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1a}(\vec{r}_1) \varphi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_2) + \varphi_{1a}(\vec{r}_2) \varphi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_1)] \quad (20)$$

де  $\varphi_{1a}$  – зовнішня орбіталь атома  $A$ , потенціал іонізації електрона з якої дорівнює  $I_1$ ,  $\varphi_{2a}^{(0)}$  – внутрішня орбіталь ( $I_2$ ) атома  $A$ . Знак  $+$  в формулі відповідає стану двох електронів в гелієподібному атомі  $A$  з повним спіном, рівним нулю.

У праці [2] було показано, що на асимптотиці при великих між'ядерних відстанях  $R \rightarrow \infty$  різниця енергій  $\Delta E_1(R)$  спадає  $\sim e^{-2\alpha R}$ , де  $\alpha = (2I_1)^{1/2}$ . Підкреслимо, що в показник цієї експоненти не входить другий потенціал іонізації  $I_2$ , хоча мова йде про обмін двома електронами. Ця залежність дається перехресними переходами електронів зі зміною енергії кожного з них [3] (але незмінною їх повною енергією). Тому в даній праці ми обчислимо вклад в розщеплення термів  $\Delta E_1(R)$  лише від перехресних переходів: електрон 1 із зовнішньої орбіти  $\varphi_{1a}$  атома  $a$  переходить на внутрішню орбіту  $\varphi_{2b}^{(0)}$  атома  $b$ , а електрон 2 із внутрішньої орбіти  $\varphi_{2a}^{(0)}$  атома  $a$  переходить на внутрішню орбіту  $\varphi_{1b}$  атома  $b$ .

Використовуючи функцію (20) і аналогічний вираз для функції  $\Psi_b$ , ми можемо записати для вкладу в розщеплення  $\Delta E_1(R)$  від перехресних переходів наступний вираз через одноелектронні орбіталі:

$$\Delta E_1 = 4 \int \left[ \varphi_{1a}(\vec{r}_1) \varphi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_2) \hat{H} \varphi_{2b}^{(0)}(\vec{r}_1) \varphi_{1b}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (21)$$

Для розрахунку розщеплення термів  $\Delta E_1(R)$  необхідно знати хвильову функцію зовнішнього електрона атома  $\varphi_{1a}(\vec{r}_1)$  поблизу чужого ядра (що не має зв'язаних електронів). Така хвильова функція була побудована (в параболічних координатах) у праці [5]. Використовуючи результати цієї

праці, запишемо функцію  $\varphi_{1a}(\vec{r}_1)$  для стану електронів атома  $A$  з  $l = m = 0$ :

$$\varphi_{1a}(\vec{r}_1) = \frac{D(\alpha, R)}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\alpha(\mu+\nu)}{2}} F\left(1 - \frac{Z}{\alpha}, 1; \alpha\nu\right), \quad (22)$$

$$D(\alpha, R) = \frac{a_1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2\alpha}{e}\right)^{\frac{Z}{\alpha}} \Gamma\left(1 - \frac{Z}{\alpha}\right) R^{\frac{2Z}{\alpha}-1} e^{-\alpha R}. \quad (23)$$

Тут  $\mu = r_{1b} + \vec{n}_R \vec{r}_{1b}$  і  $\nu = r_{1b} - \vec{n}_R \vec{r}_{1b}$  – параболічні координати електрона з центром в ядрі атома  $b$ , а  $\vec{n}_R$  – одиничний вектор в напрямку  $\vec{R}$ . Асимптотичний коефіцієнт  $a_1$  визначається тут зшиванням з чисельними хвильовими функціями атома  $A$  при  $r_{1a} \sim 1$  [4].

Для хвильової функції  $\varphi_{2b}^{(0)}(r_{2a})$  основного стану водневоподібного іона  $A^+$  використаємо відомий [6] вираз:

$$\varphi_{2a}^{(0)}(r_{2a}) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_{2a}}. \quad (24)$$

Оскільки двоцентрова хвильова функція  $\varphi_{1a}$  ортогональна до  $\varphi_{2b}^{(0)}$ , то вклад в інтеграл (21) дає лише оператор міжелектронної взаємодії:

$$\Delta E_1 = 4 \int \left[ \varphi_{1a}(\vec{r}_1) \varphi_{2a}^{(0)}(\vec{r}_2) \hat{V} \varphi_{2b}^{(0)}(\vec{r}_1) \varphi_{1b}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (25)$$

Для електронів, розведених по різним атомам, поряд з миттєвою кулонівською взаємодією  $r_{12}^{-1}$  необхідно враховувати також запізнюючу взаємодію, залежну від швидкості світла  $c$  і зникаючу при  $c \rightarrow \infty$ . Тому у наших працях [7,8] в рамках ефектів 2-го порядку квантової електродинаміки з урахуванням лише орбітальних степеней вільності було виведено наступний оператор електричної дипольної взаємодії двох атомних електронів, що знаходяться на довільній відстані один від одного:

$$\hat{V}_{\text{dun}}^{(\pm)} = \exp\left(\frac{i}{c} \omega_0 R\right) \left\{ \frac{\vec{d}_{1b} \vec{d}_{2a} - 3(\vec{n}_R \vec{d}_{1b})(\vec{n}_R \vec{d}_{2a})}{R^3} \pm \frac{e}{2mc} \left[ \frac{\vec{d}_{1b} \hat{p}_2 - 3(\vec{n}_R \vec{d}_{1b})(\vec{n}_R \hat{p}_2)}{R^2} - \frac{\vec{d}_{2a} \hat{p}_1 - 3(\vec{n}_R \vec{d}_{2a})(\vec{n}_R \hat{p}_1)}{R^2} \right] - \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{\hat{p}_1 \hat{p}_2 - (\vec{n}_R \hat{p}_1)(\vec{n}_R \hat{p}_2)}{R} \right\}, \quad (26)$$

де  $\omega_0 = (I_1 - I_2)/\hbar$  – власна частота в спектрі взаємодіючих атомів,  $\vec{d}_{1b} = e\vec{r}_{1b}$  і  $\vec{d}_{2a} = e\vec{r}_{2a}$  – оператори електричних дипольних моментів, а  $\hat{p}_1$  і  $\hat{p}_2$  – оператори імпульсу окремих електронів.

$$\Delta E_1 = BR \frac{4Z-2}{\alpha^5} e^{-2\alpha R} \left( \cos \frac{\omega_0 R}{c} - \frac{\omega_0 R}{c} \sin \frac{\omega_0 R}{c} \right), \quad (27)$$

$$B = \frac{a_1^2}{2} \Gamma^2 \left( 1 - \frac{Z}{\alpha} \right) \left( \frac{2\alpha}{e} \right)^{\frac{2Z}{\alpha}} \left( \frac{2\sqrt{Z}}{Z+\alpha} \right)^{10} \left( \frac{Z-\alpha}{Z+\alpha} \right)^{\frac{2Z}{\alpha}-4}. \quad (28)$$

Для пари  $H^+ + H^-$  в цій формулі необхідно враховувати зміну першого потенціалу іонізації із-за кулонівського притягання іонів, тобто замінити  $\alpha$  на

$$\tilde{\alpha} = (\alpha^2 + 2/R)^{1/2}, \quad \alpha = 0.235. \quad (29)$$

На малих відстанях  $R$ , коли  $\omega_0 R/c \ll 1$ , формула (27) збігається з відомою формулою [2, 3] для розщеплення парного і непарного термів системи  $A(1s^2) + A^{++}$ .

#### 4. Матричний елемент передачі збудження

В цьому розділі будемо досліджувати асимптотику (при  $R \rightarrow \infty$ ) матричного елемента обмінної взаємодії  $\Delta E_2$ , що відповідає за процес передачі збудження

$$A^+ + (A^+)^* \rightarrow (A^+)^* + A^+. \quad (30)$$

Якщо із збудженого стану  $(A^+)^*$  дозволений дипольний перехід в основний стан  $A$ , то до переходу збудження приводить диполь-дипольна взаємодія атомів (26). Процес (30) для цього випадку досліджувався в

$$\Delta E_2(R) = 2 \operatorname{Re} \Delta E_{s,a} = 2 |d_{12}|^2 \left[ \left( \frac{\Phi(1,2)}{R^3} - \frac{\omega_0^2 \Phi'(1,2)}{c^2 R} \right) \cos \frac{\omega_0 R}{c} + \frac{\omega_0 \Phi(1,2)}{c R^2} \sin \frac{\omega_0 R}{c} \right], \quad (34)$$

$$\Phi(1,2) \equiv \cos \theta_1^x \cos \theta_2^x + \cos \theta_1^y \cos \theta_2^y - 2 \cos \theta_1^z \cos \theta_2^z, \quad \Phi'(1,2) \equiv \cos \theta_1^x \cos \theta_2^x + \cos \theta_1^y \cos \theta_2^y, \quad (35)$$

де  $\Phi(1,2)$ ,  $\Phi'(1,2)$  – геометричні фактори, що залежать від орієнтації дипольних переходів в обох атомах. При цьому  $\theta_1^x$ ,  $\theta_1^y$ ,  $\theta_1^z$  – кути, утворені з осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  напрямом дипольного моменту переходу в

низці праць [10, 11]. Запропонована в цих працях теорія процесу передачі збудження недосконала у тому відношенні, що не враховує ефекти запізнювання у взаємодії атомів.

Для зіткнення однакових атомів ефективний переріз процесу (30) великий і визначається переходами на великих міжатомних відстанях, при яких суттєві ефекти запізнювання. Тому в даній праці врахуємо взаємодію атомів через поле віртуальних фотонів, не нехтуючи ефектами запізнювання.

Так як повний гамільтоніан двоатомної системи (17) (і зокрема взаємодія (26)) симетричний відносно перестановки ядер, то найбільш природним для випадку однакових атомів є представлення, що використовує симетризований базис

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_s(\vec{r}_2) + \varphi_s(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2)], \quad (31)$$

$$\Phi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_n(\vec{r}_1) \varphi_s(\vec{r}_2) - \varphi_s(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2)], \quad (32)$$

в якому матриця енергії приводиться до діагонального вигляду.

Для одержання матричного елемента передачі збудження у першому порядку теорії збурень необхідно обчислити дійсні частини середніх значень оператора збурення  $\hat{V}_{\text{dun}}^{(\pm)}$  (26) в симетричному (31) і антисиметричному (32) станах системи двох резонансних атомів, тобто

$$\Delta E_s = \langle \Phi_s | \hat{V}_{\text{dun}}^{(\pm)} | \Phi_s \rangle, \quad \Delta E_a = \langle \Phi_a | \hat{V}_{\text{dun}}^{(\pm)} | \Phi_a \rangle. \quad (33)$$

Обчислюючи дійсні частини комплексних зсувів енергії (33), отримуємо:

першому атомі  $A(1)$ ;  $\theta_2^x$ ,  $\theta_2^y$ ,  $\theta_2^z$  – відповідні кути для другого атома  $A(2)$ ,  $|d_{12}|^2$  – квадрат матричного елемента дипольного моменту.

**5. Двохелектронний обмін між протоном і від’ємним іоном водню**

Розглянемо випадок зіткнення від’ємного іона водню з протоном  $H^- + H^+$ , для якого переріз двоелектронної перезарядки вимірювався експериментально [1] в області відносної енергії 50-190 еВ або відносній швидкості  $v \approx 1.5 - 2.5 \cdot 10^7$  см/с ( $\approx 0.07 - 0.12$  а.о.). Для цього випадку розщеплення термів для прямого каналу (16), згідно формули (27), дорівнює

$$\Delta E_1 \approx 7.9 \cdot 10^{-7} R^{3.49} e^{-0.47R} (1 - 1.78 \cdot 10^{-5} R^2). \quad (36)$$

Цей вираз максимальний при  $R \approx 7.4$  а.о. і рівний  $\Delta E_1(7.4) = 2.7 \cdot 10^{-5}$  а.о. Така мала величина розщеплення означає, що пряма перезарядка якщо і відбувається, то не в асимптотичній області міжатомних відстаней.

Оцінимо тепер добуток ймовірностей  $\omega_1^2 \omega_2^2 \dots \omega_N^2$ , що стоїть у першому доданку формули (16), який дає ймовірність розвитку системи по каналу (1). Знайдемо ймовірності  $\omega_n$   $n = 1, 2, \dots, N$  по моделі Ландау-Зінера:

$$\omega_n = \exp\left[-\frac{\pi R_n^2 \delta E_n^2}{2 v}\right]. \quad (37)$$

Іонний терм  $H^- + H^+$  перетинає три рівні системи  $H(1s) + H^*(n)$  з  $n = 4, 3$  і  $2$ . Згідно моделі  $\delta$ -потенціалу для від’ємного іона перезарядка відбувається тільки на один з  $n^2$  вироджених станів [5]. Розщеплення термів  $\delta E_n(R_n)$  в точках квазіперетину  $R_n = Z/(\epsilon_0 - E_n)$  визначається виразом [9]

$$\begin{aligned} \delta E_n(R) &= 4\pi N_0 \sqrt{Q_n(R)}, \quad N_0 = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}}, \\ \epsilon_0 &= -\frac{\gamma^2}{2}, \quad E_n = -Z^2/2n^2, \\ Q_n &= \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-1}^l |\psi_{nlm}(R)|^2 = (\phi'_{n0}(R))^2 + 2\left(E_n + \frac{Z}{R}\right) \phi_{n0}^2(R), \end{aligned} \quad (38)$$

де  $\epsilon_0$  – енергія зв’язку зовнішнього електрона в незбуреному від’ємному іоні, а  $E_n$  – кулонівські рівні енергії воднево-

подібного іона із зарядом ядра  $Z$ . Зв’язок розщеплення термів  $\delta E_n(R_n)$  в квазіперетинах  $R_n$  з сумою добутоків  $Q_n$  кулонівських функцій  $\psi_{nlm}(r)$  за виродженими станами було знайдено в праці [9]. Функцію  $\phi_{n0}$  можна виразити через вироджену гіпергеометричну функцію [6]:

$$\phi_{n0}(\tau) = \sqrt{\frac{Z}{4\pi i}} \tau \exp\left(-\frac{\tau}{2}\right) F(-n+1, 2, \tau). \quad (39)$$

Значення розщеплень термів  $\delta E_n(R_n)$  для системи  $H^- + H^+$  приведено в табл. 1. Як видно з цієї таблиці, перетином іонного терму  $H^- + H^+$  з ковалентним термом  $H(1s) + H^*(n)$  з  $n = 4$  можна знехтувати як дуже далеким,  $R_4 = 283.005$  а.о.

Таблиця 1

**Розміри кулонівських орбіт  $r_n = 2n^2/Z$ , положення квазіперетинів  $R_n$  і розщеплення термів  $\delta E_n(R_n)$  для системи  $H^- + H^+$**

$n$	$r_n$ , а.о.	$R_n$ , а.о.	$\delta E_n(R_n)$ , а.о.
1	2.0	2.117	$1.652 \cdot 10^{-1}$
2	8.0	10.279	$1.876 \cdot 10^{-2}$
3	18.0	35.921	$2.318 \cdot 10^{-4}$
4	32.0	283.005	$7.123 \cdot 10^{-27}$

Використовуючи подані в табл. 1 параметри  $R_n$  і  $\delta E_n$ , отримаємо

$$\omega_3 = 0.993, \quad \omega_2 = 0.074$$

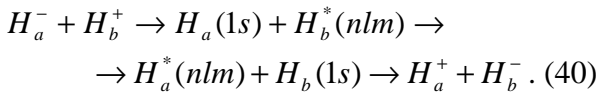
при радіальній швидкості  $v_{рад} \approx v = 0.1$  а.о.

Якщо необхідна для прямої перезарядки різниця фаз набирається при прицільних параметрах  $\rho \sim 1$  а.о. (або  $\sim a_0$  – борівського радіусу), то тоді при врахуванні ослаблення в  $\omega_2^2 \omega_3^2 = 5.5 \cdot 10^{-3}$  слід оцінити внесок прямого каналу (16) в повний переріз двоелектронної перезарядки величиною  $\sigma_1(v = 0.1) < 5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>, що на два порядки менше експериментального перетину:  $\sigma_{1експ}(v = 0.1) \approx (4 \pm 2) \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Отже, весь переріз в цьому випадку визначається другим каналом.

При енергіях, менших 1 кеВ, потрібно



враховувати ланцюжок переходів (2б), який приводить до реакції:



Перший крок в цьому ланцюжку – одноелектронне захоплення, ймовірність якого не мала; другий крок – резонансний обмін збудженням, ефективний при малих швидкостях зіткнення; третій крок – зворотній до одноелектронного захоплення процес, ймовірність якого не мала. В результаті це приводить до обміну двома електронами. Такий шлях реакції (2б) ми детально дослідимо нижче.

Оцінимо величину перетину двохелектронного обміну  $H^- + H^+ \rightarrow H^+ + H^-$  по другому каналу (2б) при  $v=0.1$ , використовуючи другий доданок формули (14). Вкладом стану  $H^*(n=3, \omega_3 \approx 0.993)$  можна нехтувати і враховувати перетин тільки з рівнем  $H^*(n=2)$ , для якого  $(1-\omega)^2 \approx 1$ . Тоді видно, що ймовірність двохелектронного обміну буде просто рівна ймовірності обміну збудженням за час від  $-t_1$  до  $+t_1$ :

$$P_2^{(*)} \approx \sin^2 \left( \frac{1}{2} \int_{-t_1}^{t_1} \Delta E_2 dt \right) \quad (41)$$

Застосування формули (14) до даного випадку вимагає додаткових зауважень, бо збуджені стани  $H^*(n)$  вироджені. Це застосування можливе, якщо немає перемішування вироджених станів, що ми і припускаємо. Ймовірність (41) стає  $\sim 1$  при прицільних параметрах  $\rho < R_2 = 10.279$  (траєкторію вважаємо прямолінійною), так що

$$\Delta E_2 = \frac{2|d_{12}|^2}{R^3}, \quad (42)$$

$$\frac{1}{2} \int_{-t_1}^{t_1} \Delta E_2 dt \approx \frac{|d_{12}|^2}{v\rho^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{d\xi(1+\xi)^{3/2}} = \frac{2|d_{12}|^2}{v\rho^2}, \quad (43)$$

де  $|d_{12}|^2$  – квадрат матричного елементу дипольного моменту:  $|d_{12}|^2 = |\langle \Psi_{1s} | r \cos \theta | \Psi_{2p0} \rangle|^2 = 0.551$  для  $2p_0 \rightarrow 1s$  в атомі водню. Оцінюючи перебіг рівний  $\sigma \approx \pi\rho_0^2/2$ , де  $\rho_0$  – прицільний параметр, при якому фаза (20) стає рівною  $\pi/2$ , отримуємо  $\sigma(v=0.1) \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  ( $\rho_0 \approx 2.6$ ). При  $\rho \sim \rho_0$  вироджені стани швидше за все перемішуються, так що ймовірність перезарядки слід зменшити в  $n^2$  раз. Тоді отримуємо  $\sigma \leq 7.5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ , що вже близько до експериментального значення  $(4 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ . Ці оцінки показують, що обмін двома електронами  $H^- + H^+ \rightarrow H^+ + H^-$  дійсно відбувається по каналу (2б).

Виконані в цьому параграфі оцінки дозволяють зробити тільки якісні висновки. Точніший підхід, який дозволив би отримати певні кількісні результати, повинен, напевно, ґрунтуватися на методі сильного зв'язку. Проте із всього вище наведеного виходить, що число станів, які слід розглядати в цьому методі, повинне бути велике, так що реалізація цього методу вельми складна. Проте такі розрахунки необхідно провести, оскільки обговорюване питання представляє великий інтерес і для застосувань, і для фізики атомних зіткнень. Поза сумнівом, що проведення додаткових і ретельніших експериментів також бажано.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Brauning H., Helm H., Briggs J.S., Salzborn E. Double-electron transfer in  $H+H^+$  collisions // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99, No 17. – 173202 (4 pp.).
2. Комаров И.В., Янев Р.К. Расщепление молекулярных термов при двух-електронном обмене // ЖЭТФ. – 1966. – Т. 51, №6. – С. 1712-1721.

3. Чиби́сов М.И. Резонансная двух-электронная перезарядка // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 70, №5. – С. 1687-1696.
4. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interaction in ion-atom systems // Phys. Rep. – 1988. – Vol. 166, No. 1. – P. 1-87.
5. Чиби́сов М.И. Ион-атомное взаимодействие в квазиклассическом приближении // ЖЭТФ. – 1975. – Т. 69, №2. – С. 457-466.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1974. – 760 с.
7. Лазур В.Ю., Мигалина С.И., Рейтий А.К. К квантово-электродинамической проблеме двух электронов // ТМФ. – 2009. – Т. 158, №3. – С. 391-404.
8. Lazur V.Yu., Myhalyna S.I., Reity O.K. Interaction of two quasimolecular electrons via the field of virtual photons as a second-order effect of quantum electrodynamics // Phys. Rev. A. – 2010. – V. 81, Issue 6. – 062707 (10 pp).
9. Чиби́сов М.И. Захват электрона при столкновении отрицательного и положительного ионов // ЖЭТФ. – 2001. – Т. 120, № 2. – С. 291-314.
10. Чиби́сов М.И. К теории процесса передачи возбуждения при медленных столкновениях одинаковых атомов // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75, № 1. – С. 46-55.
11. Чиби́сов М.И. Влияние симметрии на обмен одним и двумя электронами при атомных столкновениях // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75, № 4. – С. 1222-1230.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

V.Yu. Lazur, V.V. Pop, O.K. Reity, S.I. Myhalyna  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyna Str., 54

## INFLUENCE OF SYMMETRY ON THE EXCHANGE OF ONE AND TWO ELECTRONS IN SLOW COLLISIONS OF A NEGATIVE HYDROGEN ION WITH A PROTON

A theoretical investigation is made of one- and two-electron charge exchange in collisions between an atom and an ion of the same element, the latter with two missing electrons. It is shown that the probability of one-electron exchange in the case when the initial term crosses the final ground-state term is half the usual probability for reasons of symmetry: the atom and ion are identical. The occurrence of term crossing in this system alters the physical nature of resonant two-electron exchange. There is a new channel for two-stage exchange of two electrons. The first electron is released on the first pseudocrossing of terms and the second on the second pseudocrossing. In the case of crossing with terms of the excited state, this exchange occurs if the excitation is transferred during the time between the two pseudocrossings. The experimental cross section for the exchange of two electrons in a collision of a negative hydrogen atom with a proton can be ascribed completely to this new channel.

**Key words:** one- and two-electron charge exchange, interelectron interaction, retardation effects, slow atomic collisions, negative ions.

В.Ю. Лазур, В.В. Поп, А.К. Рейтий, С.И. Мигалина

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

## **ВЛИЯНИЕ СИММЕТРИИ НА ОБМЕН ОДНИМ И ДВУМЯ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА ВОДОРОДА С ПРОТОНОМ**

Исследуется одно- и двухэлектронная перезарядка при столкновении атома с таким же ионом, имеющим на два электрона меньше. Показано, что вероятность одноэлектронного обмена при пересечении начального терма с основным конечным термом в два раза меньше обычной вследствие симметрии – одинаковости атома и иона. Наличие пересечений термов в рассматриваемой системе меняет физическую картину резонансного двухэлектронного обмена. Открывается канал постадийного обмена двумя электронами: при первом проходе псевдопересечения выходит первый электрон, а при втором – второй. Для пересечений с термами возбужденных состояний для такого обмена необходимо, чтобы за время движения между двумя проходами одного и того же псевдопересечения произошел процесс передачи возбуждения. Показано, что экспериментально измеренное сечение обмена двумя электронами при столкновении отрицательного иона водорода с протоном полностью определяется этим новым каналом.

**Ключевые слова:** одно- и двухэлектронная перезарядка, межэлектронное взаимодействие, эффекты запаздывания, медленные атомные столкновения, отрицательные ионы.