УДК 539.186

О.М. Карбованець, М.І. Карбованець, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ДВОЕЛЕКТРОННИЙ ОБМІН ПРИ ПОВІЛЬНИХ ЗІТКНЕННЯХ ІОНІВ З ПОЛЯРНИМИ МОЛЕКУЛАМИ

У рамках асимптотичної теорії одержано аналітичне представлення для матричного елемента обмінної взаємодії, що визначає процес прямого двоелектронного захоплення у повільних зіткненнях іонів з полярними молекулами.

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

Вступ

Процеси обміну двома електронами при повільних зіткненнях іонів B^{Z_b+} з полярними молекулами $A_p^{(Z_a-2)+}$ виду

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

становлять значний інтерес для астрофізики, фізики плазми та квантової хімії [1-4] (Z_a і Z_b – ефективні заряди $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_b+}).

У даній роботі одержано аналітичне представлення для головного члена розкладу за степенями $R^{-1} << 1$ асимптотики матричного елемента H_{ab} двоелектронної обмінної взаємодії полярних молекул з іонами (R - міжцентрова відстань). Зазначимо, що для обчислення H_{ab} необхідні правильні асимптотики двоелектронних хвильових функцій квазімолекулярної системи $\left(A_p B\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ у всьому конфігураційному просторі електронних координат [5]. Ця задача розв'язана нами аналітично для модельного ефективного потенціалу полярної молекули, що включає взаємодію з кулонівським полем залишкового молекулярного іона та точковим диполем.

Вважаючи, що молекулярний та іонний залишки мають замкнуті електронні оболонки і не змінюють свого стану в процесі зіткнення, зведемо задачу до розгляду руху двох активних електронів у полі двох іонів: $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_b+}. У двоелектронному наближенні електронний гамільтоніан квазімолекули $\left(A_p B\right)^{(Z_a+Z_b-2)+}$ має вид:

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

де $\vec{r}_{ia(b)}$ – радіус-вектор i-го електрона відносно центра мас $A_p^{Z_a+}$ (B^{Z_B+}); r_{12} – відстань між електронами (рис. 1). Потенціали $V_{a(b)}$ взаємодії електрона з іонними залишками $A_p^{Z_a+}$ і B^{Z_B+} мають наступну асимптотичну поведінку:

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

Задамо системи координат $\{x, y, z\}$ та $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ зі спільним початком O у центрі мас полярної молекули так, щоб вісь z була направлена уздовж вектора $\vec{R}$, а вісь $\tilde{z}$ – уздовж напрямку дипольного моменту $\vec{d}_1$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$ [3, 4].

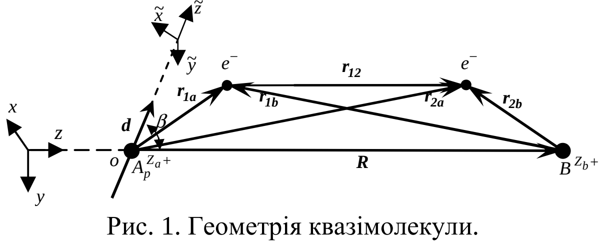

Рис. 1. Геометрія квазімолекули.

Нехай m_{1a} і m_{2a} – проекції на вісь $O\tilde{z}$ орбітальних моментів двох активних електронів у початковому стані, коли вони центровані на іоні $A_p^{(Z_a-2)+}$. Позначимо через $\ell_{1b}m_{1b}$, $\ell_{2b}m_{2b}$ орбітальні моменти і їх проекції на вісь $\vec{R}$ електронів у кінцевому стані, коли вони центровані на B^{Z_b+}. Нехай L_b, S_b – їх повний орбітальний і спіновий моменти, M_{L_b} – проекція орбітального моменту L_b на $\vec{R}$.

Як показано в [5, 6], для асимптотики H_{ab} можна одержати наступне представлення через одноелектронні орбіталі:

$$H_{ab} \underset{R\to\infty}{\cong} (-1)^{S_b} \sum_{m_{1b},m_{2b}} C^{L_b M_{L_b}}_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}} \times$$
$$\times < \tilde{\varphi}_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})\left|r_{12}^{-1}\right|\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})\tilde{\varphi}_a^{(0)}(\vec{r}_{2a}) >, \quad (4)$$

$C^{L_b M_{L_b}}_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}}$ - коефіцієнти Клебша-Гордона; φ_{ab} – хвильова функція “зовнішнього” електрона молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$ у околі іона B^{Z_b+}, $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ – хвильова функція основного електронного стану молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$. Аналогічно, φ_{ba} - хвильова функція “зовнішнього” електрона іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$, а $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ – хвильова функція основного стану іона $B^{(Z_b-1)+}$. Функції $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ і $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ вважаємо відомими, як незбурені хвильові функції основних станів іонів $A_p^{(Z_a-1)+}$ і $B^{(Z_b-1)+}$.

Перейдемо до знаходження асимптотик хвильових функцій $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ і $\varphi_{ba}(\vec{r}_{2a})$ квазімолекулярних систем $A_p^{(Z_a-2)+}+B^{Z_b+}$ і $A_p^{Z_a+}+B^{(Z_b-2)+}$ у областях конфігураційного простору двоелектронних координат, що дають основний внесок у асимптотику обмінного матричного елемента (4) – відповідно в околах іонів B^{Z_b+} і A^{Z_a+}.

1. Одноелектронна хвильова функція квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-2)+}+B^{Z_b+}$

Знайдемо асимптотику хвильової функції φ_{ab} полярної молекули у околі іона, де взаємодія тунелюючого електрона з чужим центром B^{Z_b+} є великою, а зі своїм центром $A_p^{(Z_a-1)+}$ – малим збуренням. Хвильова функція $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$ задовольняє двоцентрове рівняння Шредінґера:

$$\left(-\Delta/2+U_a(r_a)+V_b(r_b)-E_{1a}\right)\varphi_{ab}(\vec{r}_b)=0\,, \quad (5)$$

де $\vec{r}_b=\vec{r}_a-\vec{R}$; $U_a(r_a)$ і $V_b(r_b)$ - потенціали взаємодії електрона з іонами $A_p^{(Z_a-1)+}$ і B^{Z_b+}.

Електронна енергія E_{1a} квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-2)+}+B^{Z_b+}$ при $R\to\infty$ збігається до енергії зв’язку $E_{1a}^{(0)}=-1/2n_{1a}^2$ незбуреної молекули $A_p^{(Z_a-2)+}$. У рамках моделі точкового диполя вважаємо, що “зовнішній” електрон полярної молекули рухається в ефективному полі з аксіально-симетричним потенціалом, що включає взаємодію з кулонівським полем молекулярного залишку та дипольним моментом $\vec{d}_1$ молекулярного іона $A_p^{(Z_a-1)+}$:

$$U_a(r_a)=-(Z_a-1)/r_a-\vec{d}_1\vec{\tilde{r}}_a/r_a^3\,. \quad (6)$$

Розв’язок рівняння Шредінґера (5) при $r_a\sim 1$ повинен переходити у асимптотику незбуреної хвильової функції полярної молекули $\varphi_a^{(0)}(\vec{r}_a)$, яка у моделі точкового диполя (6) в координатах $\{\tilde{x},\tilde{y},\tilde{z}\}$ має вид [3, 4]:

$$\varphi_{ab}\left(\vec{\tilde{r}}_a\right)\xrightarrow[1<r_a<<R]{}\varphi_a^{(0)}\left(\vec{\tilde{r}}_a\right)=\frac{\left(2/n_{1a}\right)^{n_{1a}(Z_a-1)+1}}{2(Z_a-1)^{1/2}\Gamma^{1/2}\left(2n_{1a}(Z_a-1)\right)}r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1}e^{-r_a/n_{1a}}Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right), \quad (7)$$

$\Gamma(t)$ – гамма функція. Дипольно-сферичні функції $Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ задовольняють рівняння

$$\left[-\frac{1}{\sin\tilde{\theta}_a}\frac{\partial}{\partial\tilde{\theta}_a}\left(\sin\tilde{\theta}_a\frac{\partial}{\partial\tilde{\theta}_a}\right)-\frac{1}{\sin^2\tilde{\theta}_a}\frac{\partial^2}{\partial\tilde{\phi}_a^2}-2d_1\cos\tilde{\theta}_a\right]Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)=\eta_{Lm_{1a}}Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right). \quad (8)$$

Розкладаючи функції $Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$ за повною ортонормованою системою сферичних функцій $Y^{m_{1a}}_{\ell}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)$

$$Z^{(1)}_{Lm_{1a}}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)=\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)Y^{m_{1a}}_{\ell}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right), \quad (9)$$

зобразимо $\varphi^{(0)}_a(\vec{r}_a)$ в (7) у виді (у системі координат $\{x,y,z\}$) [3, 4]:

$$\varphi^{(0)}_a(\vec{r}_a)\underset{1<r_a<<R}{\approx}\frac{(2/n_{1a})^{n_{1a}(Z_a-1)+1}r_a^{n_{1a}(Z_a-1)-1}}{2(Z_a-1)^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1))}e^{-r_a/n_{1a}}\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}\sum_{k=-\ell}^{\ell}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)D^{\ell}_{km_{1a}}(0,\beta,0)Y^{k}_{\ell}(\theta_a,\phi_a). \quad (10)$$

$D^{\ell}_{km_{1a}}(\alpha,\beta,\gamma)$ - функції Віґнера. Коефіцієнти розкладу $a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)$ задовольняють рекурентну систему:

$$2d_1\left[\frac{\ell^2-m^2_{1a}}{4\ell^2-1}\right]^{1/2}a^{m_{1a}}_{L\ell-1}+\left[\ell(\ell+1)-\eta_{Lm_{1a}}\right]a^{m_{1a}}_{L\ell}+2d_1\left[\frac{(\ell+1)^2-m^2_{1a}}{(2\ell+1)(2\ell+3)}\right]^{1/2}a^{m_{1a}}_{L\ell+1}=0. \quad (11)$$

У міжцентровій області електронних координат, де потенціали $U_a(r_a)$ і $V_b(r_b)$ можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, розв'язок рівняння (5) при $\theta_a\approx 0$ (тобто близько до осі $\vec{R}$) був одержаний нами у роботах [3,4]:

$$\varphi_a(\vec{r}_a)\underset{r_a\sim R/2}{\approx}\frac{1}{n_{1a}\pi^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)}\left(\frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e}\right)^{n_{1a}(Z_a-1)}\frac{1}{z_a|p_a(z_a)|^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1a}}^{z_a}|p_a(z)|dz\right)\times$$

$$\times\exp\left(-\frac{\rho^2p_a(z_a)}{2z_a}\right)\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}\sum_{k=-\ell}^{\ell}a^{m_{1a}}_{L\ell}(d_1)D^{\ell}_{km_{1a}}(0,\beta,0)\frac{1}{2^{|k|}|k|!}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{2(\ell-|k|)!}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho}{z_a}\right)^{|k|}e^{ik\phi_a}, \quad (12)$$

де z_a - проекція $\vec{r}_a$ на вісь $\vec{R}$, ρ - відстань від осі $\vec{R}$, $p_a(z)$ - квазіімпульс при русі електрона уздовж $\vec{R}$:

$$p^2_a(z_a)=2\left(-|E_{1a}|+(Z_a-1)/z_a+Z_b/(R-z_a)\right).$$

Точки повороту z_{1a},z_{2a} на між'ядерній осі визначаються співвідношенням $p_a(z_{1a})=$ $=p_a(z_{2a})=0$. При $r_a\sim 1$ розв'язок (12) переходить у асимптотику незбуреної хвильової функції полярної молекули (10).

Для знаходження хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$ у околі B^{Z_b+} перейдемо від диференціального рівняння (5) до еквівалентного інтегрального рівняння. Запровадимо одноелектронну двоцентрову функцію Гріна $G_b(\vec{r}_b,\vec{r}\,'_b;E_{1a})$ квазімолекулярної системи $A_p^{(Z_a-1)+}+B^{Z_b+}$, яка є розв'язком рівняння

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+U_a\left(\left|\vec{R}-\vec{r}_b\right|\right)+V_b(r_b)-E_{1a}\right)G_b(\vec{r}_b,\vec{r}\,'_b;E_{1a})=$$
$$=\delta(\vec{r}_b-\vec{r}\,'_b). \quad (13)$$

Щоб одержати інтегральне рівняння на функцію $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$, помножимо зліва рівняння (13) на $\varphi_{ab}(\vec{r}_a)$, а (5) - на $G_b(\vec{r}_b,\vec{r}\,'_b;E_{1a})$ і проінтегруємо по напівпростору, що містить центр B^{Z_b+}. Віднімаючи потім одне рівняння від іншого і перетворюючи за теоремою Гауса об'ємний інтеграл у інтеграл поверхневий, прийдемо до рівняння

$$\varphi_{ab}(\vec{r}_b)=-\frac{1}{2}\int_{\Sigma}\left[\varphi_{ab}(\vec{r}\,'_b)\vec{\nabla}G_b(\vec{r}_b,\vec{r}\,'_b;E_{1a})-G_b(\vec{r}_b,\vec{r}\,'_b;E_{1a})\vec{\nabla}\varphi_{ab}(\vec{r}\,'_b)\right]d\vec{\Sigma}. \quad (14)$$

У якості поверхні Σ можна вибрати площину, розташовану у асимптотичній області $r_b \sim R/2$ перпендикулярно $\vec{R}$. Інтегральне рівняння (14) дозволяє обчислити $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$ за допомогою ітераційної процедури, причому вже перша ітерація (вибір у якості функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_b')$ під інтегралом в (14) функцію (12)) приводить до правильного виразу для головного члена асимптотичного розкладу хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_b)$. Розкладемо функцію Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ та дельта-функцію $\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b')$ в (13) за повною ортонормованою системою сферичних функцій $Y_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b)$:

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) = -\frac{2}{r_b r_b'} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) Y_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b) Y_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b'), \tag{15}$$

$$\delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b') = \frac{1}{r_b r_b'} \delta(r_b - r_b') \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} Y_{\ell'}^{m'}(\theta_b, \phi_b) Y_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b'),$$

де $g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a})$ – функція Гріна радіального руху. Підставивши розклади (15) у (13), одержимо рівняння на радіальну функцію Гріна:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr_b^2} + 2\left[E_{1a} - U_a\left(\left|\vec{R} - \vec{r}_b\right|\right) - V_b(r_b) - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r_b^2} \right] \right\} g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) = \delta(r_b - r_b'). \tag{16}$$

Функцію $g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a})$ можна представити у виді [5]:

$$g_{\ell'}(r_b, r_b'; E_{1a}) = W_b^{-1} f_{1\ell'}(r_<) f_{2\ell'}(r_>), \tag{17}$$

$$W_b = f_{1\ell'} f_{2\ell'}' - f_{2\ell'} f_{1\ell'}' = -2/n_{1a},$$

$$r_< = \min(r_b, r_b'), \quad r_> = \max(r_b, r_b'),$$

де $f_{1\ell', 2\ell'}(r)$ - лінійно незалежні розв'язки однорідного рівняння

$$\frac{d^2 f_{i\ell'}(r)}{dr^2} + 2\left[E_{1a} - U_a\left(\left|\vec{R} - \vec{r}\right|\right) - V_b(r) - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right] f_{i\ell'}(r) = 0, \quad i = 1, 2, \tag{18}$$

$$f_{1\ell'}(r) \underset{r\to\infty}{=} r^{-n_{1a}Z_b} e^{r/n_{1a}}, \quad f_{2\ell'}(r) \underset{r\to\infty}{=} r^{n_{1a}Z_b} e^{-r/n_{1a}}. \tag{19}$$

Як видно із (14), асимптотика φ_{ab} за змінною r_a визначається асимптотикою функції Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ при $r_b' \sim R >> 1$, $r_b \sim 1$, тому $r_< = r_b$ і $r_> = r_b'$. У цій області конфігураційного простору електронних координат членом $\left|U_a\right| \underset{r_b \sim 1}{\approx} (Z_a - 1)/R << 1$ в рівнянні (18) можна знехтувати, а в якості $f_{1\ell'}(r_b)$ взяти розв'язок $f_{1\ell'}^{(0)}(r_b)$ рівняння (18) без цього потенціалу, тобто

$$\frac{d^2 f_{1\ell'}^{(0)}}{dr^2} + 2\left(E_{1a} - V_b - \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} \right) f_{1\ell'}^{(0)} = 0. \tag{20}$$

Знайдемо розв'язок $f_{2\ell'}(r_b')$ рівняння (18) у асимптотичній області $r_b' >> 1$, де потенціали U_a, V_b можна замінити їх кулонівськими асимптотиками, а також знехтувавти малим членом $\sim r_b'^{-2}$. У результаті одержимо наступний розв'язок рівняння (16) у квазікласичному наближенні, нормований на асимптотику функції $f_{2\ell'}(r_b')$ (19):

$$f_{2\ell'}(r_b') = \frac{1}{n_{1a}^{1/2}}\left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b}\frac{1}{\left|p(z_b')\right|^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1b}}^{z_b'}\left|p(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2 p(z_b')}{2z_b'}\right), \tag{21}$$

$$p^2(z_b') = 2\left(-\left|E_{1a}\right| + \frac{Z_a - 1}{R - z_b'} + \frac{Z_b}{z_b'}\right), \qquad z_a' + z_b' = R. \tag{22}$$

Тут z_b' - проекція вектора $\vec{r}_b'$ на вісь $\vec{R}$; $p(z_{1b}') = p(z_{2b}') = 0$, $z_{1b,2b}' = R - z_{2a,1a}'$.

Використовуючи (17), (21) і розклад $Y_{\ell'}^{m'*}(\theta_b', \phi_b')$ при малих кутах $\theta_b' \approx 0$, запишемо остаточний вираз для асимптотики функції Гріна $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a})$ за змінною $r_b' \sim R >> 1$ (при цьому $r_b \approx 1$):

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_{1a}) \underset{1\approx r_b << r_b' \sim R}{\approx} \frac{n_{1a}}{4\pi}\left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b}\exp\left(-\int_{z_a'}^{z_{2a}}\left|p_a(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2 p(z_b')}{2z_b'}\right)\frac{1}{z_b'}\times$$
$$\times\sum_{\ell'=0}^{\infty}\sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'}\frac{(-1)^{|m'|}(2\ell'+1)}{2^{|m'|}|m'|}\frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_b)}{r_b}P_{\ell'}^{|m'|}(\theta_b)\left(\frac{\rho}{z_b'}\right)^{|m'|}e^{im'(\phi_b - \phi_b')}. \tag{23}$$

Підставивши (12) і (23) у (14) та обчисливши одержаний інтеграл, знайдемо асимптотику хвильової функції $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$ полярної молекули у околі іона B^{Z_b+}:

$$\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b}) \underset{r_{1b}\approx 1}{\approx} D_a(R)\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}(2\ell+1)^{1/2}a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_1)\sum_{k=-\ell}^{+\ell}\frac{(-1)^{|k|}}{|k|!}D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0)\left[\frac{(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times(n_{1a}/2)^{|k|+1/2}R^{-|k|-1}\sum_{\ell'\geq|k|}(2\ell'+1)\frac{f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})}{r_{1b}}P_{\ell'}^{|k|}(\theta_{1b})e^{ik\phi_{1b}}, \tag{24}$$

$$D_a(R) = -\frac{1}{2\pi^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{1a}(Z_a-1)+1)}\left(\frac{n_{1a}^2 Z_b}{2e}\right)^{n_{1a}Z_b}\left(\frac{n_{1a}(Z_a-1)}{e}\right)^{n_{1a}(Z_a-1)}\exp(-\mathrm{I}_a(R)), \tag{25}$$

$$\mathrm{I}_a(R) = \int_{z_{1a}}^{z_{2a}}\left|p_a(z)\right|dz = \frac{1}{n_{1a}\left[(R - z_{1a})z_{2a}\right]^{1/2}}\left\{\left[-R^2 + (z_{1a}+z_{2a})R - z_{1a}z_{2a}\right]K(k_a) + \right.$$
$$\left. + (R - z_{1a})z_{2a}E(k_a) + \left[R^2 - (z_{1a} + 2z_{2a})R + z_{1a}z_{2a} + z_{2a}^2\right]\Pi(\nu_a, k_a)\right\}, \tag{26}$$
$$\nu_a = (z_{2a} - z_{1a})/(R - z_{1a}), \quad k_a = (\nu_a R / z_{2a})^{1/2},$$

$K(k)$, $E(k)$ і $\Pi(\nu,k)$ - повні еліптичні інтеграли першого, другого та третього роду.

2. Одноелектронна хвильова функція квазімолекулярної системи $A_p^{Z_a+} + B^{(Z_b-2)+}$

Для обчислення обмінного матричного елемента (4) необхідна і асимптотика хвильової функції $\varphi_{ba}(\vec{\tilde{r}}_{2a})$ іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного іона $A_p^{Z_a+}$. Метод знаходження φ_{ba}, в цілому, повторює описану вище процедуру одержання $\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})$. Зокрема, для обчислення φ_{ba} можна одержати наступне інтегральне рівняння (у координат $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$):

$$\varphi_{ba}\left(\vec{\tilde r}_a\right)=-\frac{1}{2}\int_{\Sigma'}\left[\varphi_{ba}\left(\vec{\tilde r}'_a\right)\vec\nabla G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)-G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)\vec\nabla\varphi_{ba}\left(\vec{\tilde r}'_a\right)\right]d\vec\Sigma'. \qquad (27)$$

Одноелектронна двоцентрова функція Гріна $G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)$ квазімолекулярної системи $A_p^{Z_a+}+B^{(Z_b-1)+}$ задовольняє рівняння

$$\left(-\frac{\Delta}{2}+V_a\left(r_a\right)+U_b\left(\left|\vec R-\vec{\tilde r}_a\right|\right)-E_{1b}\right)G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)=\delta\left(\vec{\tilde r}_a-\vec{\tilde r}'_a\right). \qquad (28)$$

Потенціал $U_b\left(r_b\right)$ взаємодії електрона з полем іона $B^{(Z_b-1)+}$ має асимптотику: $U_b\left(r_b\right)\xrightarrow[r_b\to\infty]{}-\left(Z_b-1\right)/r_b$, а $V_a\left(r_a\right)$ у рамках моделі точкового диполя має вид:

$$V_a\left(r_a\right)=-Z_a/r_a-\vec d_2\vec{\tilde r}_a/r_a^3, \qquad (29)$$

де $\vec d_2$ - дипольний момент молекулярного залишку $A_p^{Z_a+}$.

Розкладемо функцію Гріна $G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)$ за повною ортонормованою системою дипольно-сферичних функцій $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde\ell\tilde m}\left(\tilde\theta_a,\tilde\phi_a\right)$:

$$G_a\left(\vec{\tilde r}_a,\vec{\tilde r}'_a;E_{1b}\right)=-\frac{2}{r_a r'_a}\sum_{\tilde\ell=0}^{\infty}\sum_{\tilde m=-\tilde\ell}^{+\tilde\ell}\tilde g_{\tilde\ell\tilde m}\left(r_a,r'_a;E_{1b}\right)\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde\ell\tilde m}\left(\tilde\theta_a,\tilde\phi_a\right)\mathrm{Z}^{(2)*}_{\tilde\ell\tilde m}\left(\tilde\theta'_a,\tilde\phi'_a\right). \qquad (30)$$

Функції $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde\ell\tilde m}\left(\tilde\theta_a,\tilde\phi_a\right)$ є розв'язками рівняння (8), у якому виконано заміни: $\vec d_1\to\vec d_2$ і $\eta_{Lm_{1a}}\to s_{\tilde\ell\tilde m}\left(s_{\tilde\ell\tilde m}+1\right)$.

Функція Гріна радіального руху $\tilde g_{\tilde\ell\tilde m}\left(r_a,r'_a;E_{1b}\right)$ в (30) задовольняє рівняння

$$\left\{\frac{d^2}{dr_a^2}+2\left(E_{1b}-U_b\left(\left|\vec R-\vec{\tilde r}_a\right|\right)+\frac{Z_a}{r_a}-\frac{s_{\tilde\ell\tilde m}\left(s_{\tilde\ell\tilde m}+1\right)}{2r_a^2}\right)\right\}\tilde g_{\tilde\ell\tilde m}\left(r_a,r'_a;E_{1b}\right)=\delta\left(r_a-r'_a\right)$$

і може бути представлена у вигляді:

$$\tilde g_{\tilde\ell\tilde m}\left(r_a,r'_a;E_{1b}\right)=W_a^{-1}\tilde f_{1\tilde\ell\tilde m}\left(r_<\right)\tilde f_{2\tilde\ell\tilde m}\left(r_>\right), \qquad (31)$$

$$r_<=\min\left(r_a,r'_a\right),\quad r_>=\max\left(r_a,r'_a\right).$$

Тут $\tilde f_{i\tilde\ell\tilde m}(r)$ $(i=1,2)$ - лінійно незалежні розв'язки однорідного рівняння:

$$\frac{d^2\tilde f_{i\tilde\ell\tilde m}(r)}{dr^2}+2\left(E_{1b}-U_b\left(\left|\vec R-\vec{\tilde r}\right|\right)+\frac{Z_a}{r}-\frac{s_{\tilde\ell\tilde m}\left(s_{\tilde\ell\tilde m}+1\right)}{2r^2}\right)\tilde f_{i\tilde\ell\tilde m}(r)=0, \qquad (32)$$

$$\tilde f_{1\tilde\ell\tilde m}(r)\underset{r\to\infty}{=}r^{-n_{1b}Z_a}e^{r/n_{1b}},\quad \tilde f_{2\tilde\ell\tilde m}(r)\underset{r\to\infty}{=}r^{n_{1b}Z_a}e^{-r/n_{1b}},\quad W_a=\tilde f_{1\tilde\ell\tilde m}\tilde f'_{2\tilde\ell\tilde m}-\tilde f_{2\tilde\ell\tilde m}\tilde f'_{1\tilde\ell\tilde m}=-2/n_{1b}. \qquad (33)$$

Розкладаючи в (30) дипольно-сферичні функції $\mathrm{Z}^{(2)}_{\tilde\ell\tilde m}\left(\tilde\theta_a,\tilde\phi_a\right)$ за сферичними функціями $\mathrm{Y}^{\tilde m}_{\lambda(\mu)}\left(\tilde\theta_a,\tilde\phi_a\right)$ (див. (9)), перейшовши у $\mathrm{Y}^{\tilde m*}_{\mu}\left(\tilde\theta'_a,\tilde\phi'_a\right)$ від координат $\{\tilde x,\tilde y,\tilde z\}$ до $\{x,y,z\}$:

$$\mathrm{Y}^{\tilde m*}_{\mu}\left(\tilde\theta'_a,\tilde\phi'_a\right)=\sum_{s=-\mu}^{\mu}D^{\mu}_{s\tilde m}(0,\beta,0)\mathrm{Y}^{s*}_{\mu}\left(\theta'_a,\phi'_a\right),$$

та використавши (31) і (33), одержимо:

$$G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)=\frac{n_{1b}}{r_a r_a'}\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_<)\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_>)\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}a^{\tilde{m}}_{\tilde{\ell}\lambda}(d_2)a^{\tilde{m}}_{\tilde{\ell}\mu}(d_2)\mathrm{Y}^{\tilde{m}}_{\lambda}\left(\tilde{\theta}_a,\tilde{\phi}_a\right)\sum_{s=-\mu}^{\mu}D^{\mu}_{s\tilde{m}}(0,\beta,0)\mathrm{Y}^{s*}_{\mu}\left(\theta_a',\phi_a'\right). \quad (34)$$

Коефіцієнти $a^{\tilde{m}}_{\tilde{\ell}\lambda(\mu)}(d_2)$ задовольняють рекурентну систему (11), у якій зроблено заміни: $\vec{d}_1\to\vec{d}_2$ і $\eta_{Lm_{1a}}\to s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)$.

Для визначення асимптотики $G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)$ за змінною $r_a'\sim R>>1$ застосуємо метод, описаний у попередньому розділі при побудові асимптотики $G_b\left(\vec{r}_b,\vec{r}_b';E_{1a}\right)$. Для $\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a')$ одержимо:

$$\tilde{f}_{2\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a')=\frac{1}{n_{1b}^{1/2}}\left(\frac{n_{1b}^2Z_a}{2e}\right)^{n_{1b}Z_a}\frac{1}{\left|\bar{p}(z_a')\right|^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1a}'}^{z_a'}\left|\bar{p}(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2\bar{p}(z_a')}{2z_a'}\right), \quad (35)$$

$$\bar{p}^2(z_a')=2\left(-|E_{1b}|+\frac{Z_a}{z_a'}+\frac{Z_b-1}{R-z_a'}\right),\qquad \bar{p}(z_{1a}')=0\,.$$

Використовуючи (35), асимптотику $\mathrm{Y}^{s*}_{\mu}(\theta_a',\phi_a')$ при $\theta_a'\approx 0$, а також зв'язок сферичних функцій з приєднаними функціями Лежандра, одержимо остаточний вираз для асимптотики функції Гріна $G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)$ за змінною $r_a'\sim R>>1$ у моделі точкового диполя:

$$G_a\left(\vec{\tilde{r}}_a,\vec{r}_a';E_{1b}\right)\underset{1\approx r_a<<r_a'\sim R}{\approx}\frac{n_{1b}}{4\pi}\left(\frac{n_{1b}^2Z_a}{2e}\right)^{n_{1b}Z_a}\exp\left(-\int_{z_b'}^{z_{2b}}\left|p_b(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2\bar{p}(z_a')}{2z_a'}\right)\frac{1}{z_a z_a'}\times$$
$$\times\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}(-1)^{\lambda+|\tilde{m}|}a^{\tilde{m}}_{\tilde{\ell}\lambda}(d_2)a^{\tilde{m}}_{\tilde{\ell}\mu}(d_2)\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a)P^{|\tilde{m}|}_{\lambda}\left(\tilde{\theta}_a\right)e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_a}\sum_{s=-\mu}^{\mu}D^{\mu}_{s\tilde{m}}(0,\beta,0)\frac{1}{2^{|s|}|s|!}\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|s|)!}{(\mu-|s|)!}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho}{z_a'}\right)^{|s|}e^{-is\phi_a'}\,. \quad (36)$$

Функції $\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r_a)$ задовольняють рівняння

$$\frac{d^2\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)}{dr^2}+2\left(E_{1b}+\frac{Z_a}{r}-\frac{s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}\left(s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1\right)}{2r^2}\right)\tilde{f}^{(0)}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}(r)=0\,. \quad (37)$$

Для обчислення інтеграла в (27), необхідна також асимптотика хвильової функції іона $B^{(Z_b-2)+}$ у міжцентровій області. Її одержимо, перейшовши у формулі (12) до границі об'єднаних атомів полярної молекули і виконавши заміни: $Z_a\to Z_b$, $n_{1a}\to n_{1b}$. Результат має вид:

$$\varphi_b(\vec{r}_b')\underset{r_b\sim R/2}{\approx}\frac{(-1)^{\ell_{1b}}B_1}{2^{|m_{1b}|}|m_{1b}|!\,z_b'}\left(\frac{n_{1b}^2(Z_b-1)}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_b-1)}\left[\frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{2(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\times$$
$$\times\left(\frac{\rho}{z_b'}\right)^{|m_{1b}|}\frac{e^{im_{1b}\phi_b'}}{(2\pi)^{1/2}}\exp\left(-\int_{z_{1b}}^{z_b'}\left|p_b(z)\right|dz\right)\exp\left(-\frac{\rho^2p_b(z_b')}{2z_b'}\right), \quad (38)$$
$$p_b^2(z_b')=2\left(-|E_{1b}|+\frac{Z_a}{R-z_b'}+\frac{Z_b-1}{z_b'}\right),\quad p_b(z_{1b})=p_b(z_{2b})=0\,.$$

де z_b' - проекція вектора $\vec{r}_b'$ на вісь $\vec{R}$.

Використовуючи (36) і (38) та обчислюючи інтеграл (27), знайдемо асимптотику хвильової функції $\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)$ іона $B^{(Z_b-2)+}$ у околі молекулярного іона $A_p^{Z_a+}$:

$$\varphi_{ba}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)\underset{r_{2a}\approx 1}{\approx} D_b(R)\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}(-1)^{\lambda+|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0;\beta;0)\times$$

$$\times\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\left[\frac{(2\lambda+1)(\lambda-|\tilde{m}|)!}{(\lambda+|\tilde{m}|)!}\right]^{1/2}\frac{\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})}{r_{2a}}P_{\lambda}^{|\tilde{m}|}\left(\tilde{\theta}_{2a}\right)e^{i\tilde{m}\tilde{\phi}_{2a}}, \tag{39}$$

$$D_b(R)=\frac{(-1)^{\ell_{1b}}B_1}{2\pi^{1/2}|m_{1b}|!}\left(\frac{n_{1b}}{2}\right)^{|m_{1b}|+1}\left(\frac{n_{1b}^2}{2e}\right)^{n_{1b}(Z_a+Z_b-1)}Z_a^{n_{1b}Z_a}(Z_b-1)^{n_{1b}(Z_b-1)}\left[\frac{(2\ell_{1b}+1)(\ell_{1b}+|m_{1b}|)!}{(\ell_{1b}-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\frac{\exp\left(-\mathrm{I}_b(R)\right)}{R^{|m_{1b}|+1}}, \tag{40}$$

$$\mathrm{I}_b(R)=\int_{z_{1b}}^{z_{2b}}|p_b(z)|\,dz=\frac{1}{n_{1b}\left[(R-z_{1b})z_{2b}\right]^{1/2}}\left\{\left[-R^2+(z_{1b}+z_{2b})R-z_{1b}z_{2b}\right]K(k_b)+\right.$$

$$\left.+(R-z_{1b})z_{2b}E(k_b)+\left[R^2-(z_{1b}+2z_{2b})R+z_{1b}z_{2b}+z_{2b}^2\right]\Pi(\nu_b,k_b)\right\}, \tag{41}$$

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

3. Обмінний матричний елемент для прямого двоелектронного захоплення

Для обчислення H_{ab} в (4) необхідно визначити функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ та $\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})$, що є розв’язками відповідно рівнянь (20) та (37). У якості потенціалу $V_b(r_b)$ візьмемо модельний потенціал виду:

$$V_b(r_b)=-Z_b/r_b+C/r_b^2. \tag{42}$$

Функції $f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})$ виражаються у цьому випадку через функції Уіттекера [5]:

$$f_{1\ell'}^{(0)}(r_{1b})=\left(\frac{2}{n_{1a}}\right)^{n_{1a}Z_b}\frac{\Gamma(1+s_{\ell'}-n_{1a}Z_b)}{\Gamma(2s_{\ell'}+2)}\mathrm{M}_{n_{1a}Z_b;s_{\ell'}+1/2}\left(\frac{2r_{1b}}{n_{1a}}\right),\quad s_{\ell'}=\sqrt{(\ell'+1/2)^2+2C}-1/2. \tag{43}$$

Нормована хвильова функція $\tilde{\varphi}_b^{(0)}$ для модельного потенціалу (42) має вид [5]:

$$\tilde{\varphi}_b^{(0)}(\vec{r}_{1b})=B_2 r_{1b}^{s_{\ell_{2b}}}e^{-r_{1b}/n_{2b}}\mathrm{Y}_{\ell_{2b}}^{m_{2b}}(\theta_{1b},\phi_{1b}), \tag{44}$$

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

Запишемо також розв’язок рівняння (37):

$$\tilde{f}_{1\tilde{\ell}\tilde{m}}^{(0)}(r_{2a})=\left(\frac{2}{n_{1b}}\right)^{n_{1b}Z_a}\frac{\Gamma(1+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}-n_{1b}Z_a)}{\Gamma(2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+2)}\mathrm{M}_{n_{1b}Z_a;s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1/2}\left(\frac{2r_{2a}}{n_{1b}}\right), \tag{45}$$

та хвильову функцію $\tilde{\varphi}_a^{(0)}$ [3]:

$$\tilde{\varphi}_a^{(0)}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)=A_2 r_{2a}^{n_{2a}Z_a-1}e^{-r_{2a}/n_{2a}}\sum_{n\geq|m_{2a}|}b_{L'n}^{m_{2a}}(d_2)Y_n^{m_{2a}}\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right),\quad A_2=\frac{1}{2Z_a^{1/2}\Gamma^{1/2}(2n_{2a}Z_a)}\left(\frac{2}{n_{2b}}\right)^{n_{2a}Z_a+1}. \tag{46}$$

Представивши потенціал міжелектронної взаємодії r_{12}^{-1} в (4) в дипольному наближенні:

$$\frac{1}{r_{12}}=-\frac{8\pi}{3R^3}\sum_{q=-1}^{+1}\sum_{j=-1}^{+1}\frac{r_{2a}\mathrm{Y}_1^j\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right)D_{qj}^1(0,\beta,0)r_{1b}\mathrm{Y}_1^{-q}(\theta_{1b},\phi_{1b})}{(1+q)!(1-q)!},$$

одержимо наступний вираз для H_{ab}:

$$H_{ab}=\frac{8\pi(-1)^{S+1}}{3R^3}\sum_{m_{1b},m_{2b}}C_{\ell_{1b}m_{1b},\ell_{2b}m_{2b}}^{L_bM_{L_b}}\sum_{q=-1}^{+1}\sum_{j=-1}^{+1}\frac{D_{qj}^1(0,\beta,0)}{(1+q)!\,(1-q)!}H_{1b}H_{2a}, \tag{47}$$

$$H_{1b}=\int\varphi_{ab}(\vec{r}_{1b})\tilde{\varphi}_b^{(0)*}(\vec{r}_{1b})r_{1b}\mathrm{Y}_1^{-q}(\theta_{1b},\phi_{1b})d\vec{r}_{1b}, \tag{48}$$

$$H_{2a}=\int\varphi_{ba}^*\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)\tilde{\varphi}_a^{(0)}\left(\tilde{\vec{r}}_{2a}\right)r_{2a}Y_1^j\left(\tilde{\theta}_{2a},\tilde{\phi}_{2a}\right)d\tilde{\vec{r}}_{2a}. \tag{49}$$

Обчисливши інтеграл (48) з одержаними виразами для хвильових функцій (24), (43) та (44), знайдемо H_{1b}:

$$H_{1b}=3^{1/2}B_2D_a(R)(2\ell_{2b}+1)^{1/2}\sum_{\ell\geq|m_{1a}|}a_{L\ell}^{m_{1a}}(d_1)\sum_{k=-\ell}^{+\ell}\frac{1}{|k|!}(n_{1a}/2)^{|k|+1/2}\left[\frac{(2\ell+1)(\ell+|k|)!}{(\ell-|k|)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times D_{km_{1a}}^{\ell}(0;\beta;0)\sum_{\ell'\geq|k|}(-1)^{-\ell'}(2\ell'+1)\left[\frac{(\ell'+|k|)!}{(\ell'-|k|)!}\right]^{1/2}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\ell' & \ell_{2b} & 1\\ k & m_{2b} & -q\end{pmatrix}R^{-|k|-1}J_b(n_{2b},s_{\ell'}), \tag{50}$$

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

$$\times{}_2F_1\left(-n_{1a}Z_b+s_{\ell'}+1,s_{\ell_{2b}}+s_{\ell'}+4;2s_{\ell'}+2;\frac{2n_{2b}}{n_{1a}+n_{2b}}\right), \tag{51}$$

де ${}_2F_1(\ldots)$ – гіпергеометрична функція, а $(:::)$ - 3j – символи Віґнера. Аналогічно обчислюється інтеграл (49) з функціями (39), (45) та (46). Результат має вид:

$$H_{2a}=3^{1/2}A_2D_b(R)\sum_{\tilde{\ell}=0}^{\infty}\sum_{\tilde{m}=-\tilde{\ell}}^{+\tilde{\ell}}\sum_{\lambda\geq|\tilde{m}|}\sum_{\mu\geq|\tilde{m}|}a_{\tilde{\ell}\lambda}^{\tilde{m}}(d_2)a_{\tilde{\ell}\mu}^{\tilde{m}}(d_2)\left[\frac{(2\mu+1)(\mu+|m_{1b}|)!}{(\mu-|m_{1b}|)!}\right]^{1/2}\times$$

$$\times D_{m_{1b}\tilde{m}}^{\mu}(0;\beta;0)\sum_{n\geq|m_{2a}|}b_{L'n}^{m_{2a}}(d_2)(2n+1)^{1/2}(2\lambda+1)^{1/2}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\lambda & n & 1\\ \tilde{m} & m_{2a} & j\end{pmatrix}J_a(n_{2a},s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}), \tag{52}$$

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

$$\times{}_2F_1\left(-n_{1b}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+1,n_{2a}Z_a+s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+3;2s_{\tilde{\ell}\tilde{m}}+2;\frac{2n_{2a}}{n_{2a}+n_{1b}}\right). \tag{53}$$

Висновки

У даній роботі одержано аналітичне представлення у термінах повних еліптичних інтегралів для головного члена розкладу експоненціально малої двоелектронної обмінної взаємодії полярної молекули з іоном у квазікласичному варіанті асимптотичної теорії. Одержані результати дозволяють проводити систематичні розрахунки перерізів непружних двоелектронних процесів з перерозподілом частинок при повільних іон-молекулярних зіткненнях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Otranto S., Olson R.E. Charge exchange and X-ray emission cross sections for multiply charged ions colliding with H_2O // Phys. Rev. A. - 2008. - Vol.77. - 022709.
2. Kharchenko V. *et al*. Charge Abundances of the solar wind ions inferred from cometary X-ray spectra // Astrophys. J. Lett. - 2003. - Vol. 585. - P. L73-L75.
3. Khoma M.V. *et al.* A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets // Chem. Phys. - 2008. - Vol.352. - P. 142-146.
4. Карбованець О.М. *et al.* Метод поверхневих інтегралів в теорії обмінної взаємодії полярної молекули з багатозарядним іоном // ЖФД. - 2010. – Т.14. – № 4. – 4301 (11 с.).
5. Chibisov M.I., Janev R.K. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems // Physics Peports. – 1988. – Vol.166. – №1. – P. 1-87.
6. Карбованець О.М., Карбованець М.І. Двоелектронна обмінна взаємодія полярних молекул з іонами // Наук. вісник. Ужг. ун-ту. Серія Фізика. – 2010. – № 28. – С. 107-116.

Стаття надійшла до редакції 29.08.2013

O.M. Karbovanets, M.I. Karbovanets, V.Yu. Lazur, M.V. Khoma
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

TWO-ELECTRON EXCHANGE IN SLOW COLLISIONS OF IONS AND POLAR MOLECULES

The closed analytic expression for matrix element of exchange interaction responsible for direct two-electron capture in slow collision of ions with polar molecules has been obtained in the framework of asymptotic theory.

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

А.М. Карбованец, М.И. Карбованец, В.Ю. Лазур, М.В. Хома
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ИОНОВ С ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

В рамках асимптотической теории получено аналитическое представление для матричного элемента двухэлектронного обменного взаимодействия, ответственного за процесс прямого двухэлектронного захвата при медленных столкновениях ионов с полярными молекулами.

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