

**УДК** 539.186, 539.196  
**PACS** 03.65.Ge; 03.65.Sq; 31.15.Gy; 34.50.-s; 34.70.+e  
**DOI** 10.24144/2415-8038.2019.46.118-128

М.Я. Євич, М.І. Карбованець

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54,  
 e-mail: m.karbovanets@gmail.com

## Асимптотики квазікласичного типу для хвильових функцій квазімолекул у задачах іон-молекулярних зіткнень

Методом двоцентрових функцій Гріна обчислено асимптотики квазікласичного типу для електронних хвильових функцій квазімолекулярних систем, що складаються з іонів та двоатомних гомоядерних молекул або дипольно-зв'язаних аніонів. Дипольно-зв'язані аніони розглядаються в моделі точкового диполя. Досліджено двоцентрову границю одержаних представлень для хвильових функцій та з'ясовано можливість їх використання в задачах іон-молекулярних зіткнень з перерозподілом.

**Ключові слова:** асимптотична теорія, двоцентрова функція Гріна, асимптотики квазікласичного типу, повільні іон-молекулярні зіткнення з перерозподілом.

### Вступ

Теоретичне дослідження асимптотичними методами різноманітних багатоелектронних процесів з перерозподілом при повільних іон-молекулярних зіткненнях базується на знанні електронних хвильових функцій відповідних квазімолекулярних систем у конфігураційному просторі задачі [1]. У першу чергу це стосується процесів двоелектронної (резонансної та нерезонансної) перезарядки [2–5], перезарядки з одночасним збудженням чи іонізацією іона мішені [3, 6], а також одноелектронного захоплення у двічі збуджені іонні стани [7]. Ці процеси мають високу ефективність при теплових енергіях зіткнення, тому вони становлять значний інтерес для численних застосувань у астрофізиці, фізиці плазми, квантовій хімії.

Можливість використання асимптотичної теорії для дослідження вказаних іон-молекулярних процесів обумовлена тим, що в них електронні переходи між початковим і кінцевим станами відбуваються переважно при великих відстанях  $R \gg 1$  а.о. між взаємодіючими частинками у порівнянні з їх роз-

мірами. При цьому електрони здійснюють переходи від однієї атомної частинки до іншої в класично забороненій області, під потенціальним бар'єром, який розділяє взаємодіючі молекули та іони вздовж міжцентрової осі.

Спільним для згаданих вище двоелектронних процесів є те, що вони визначаються областями конфігураційного простору, які зосереджені в околах взаємодіючих частинок. Тому для знаходження двоелектронних обмінних матричних елементів, які задають ймовірності процесів, потрібно знати хвильові функції «активних» електронів в околі чужої атомної (молекулярної) частинки. Методика обчислення вказаних асимптотик хвильових функцій використовує апарат багатоцентрових функцій Гріна і була розроблена в працях [4, 5]. Зокрема, при дослідженні в межах асимптотичної теорії процесів одно- та двоелектронного захоплення при повільних іон-молекулярних зіткненнях було отримано квазікласичні вирази для спотворених полем віддаленого багатозарядного іона електронних хвильових функцій полярної молекули, які асимптотично

точно описують поведінку електрона як в підбар'єрній області  $r_a \sim r_b \sim R/2$  [8], так і в околі збуджуючого іона [4] та катіона [5] при  $r_a \sim R, r_b \approx 1$  а.о. ( $r_{a,b}$  — відстань електрона від частинки  $A(B)$  (диви рис. 1)).

У той же час, попри очевидну важливість для численних застосувань, двоелектронні процеси з перерозподілом за участю гомоядерних молекул (зокрема, молекул водню) та дипольно-зв'язаних аніонів (ДЗА), наскільки нам відомо, методами асимптотичної теорії не досліджувалися.

У даній праці асимптотичний метод побудови квазімолекулярних хвильових функцій [4, 5] застосовується до обчислення одноелектронних хвильових функцій двоатомних гомоядерних молекул та дипольно-зв'язаних аніонів в околі збуджуючого багатозарядного іона, які в подальшому будуть використовуватися для дослідження низки двоелектронних іон-молекулярних процесів з перерозподілом.

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

## Одноелектронна хвильова функція двоатомної гомоядерної молекули

Розглянемо взаємодію двоатомної гомоядерної молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  з багатозарядним іоном  $B^{Z_b+}$  (рис. 1). Вибір систем координат — лабораторної  $\{x, y, z\}$  та молекулярної  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$ , які використовуються при побудові хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r})$ , детально описано в працях [4, 9] (диви рис. 1). Метод знаходження правильної асимптотики хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у всій області визначення ( $1 \leq r_a \leq R$ ) полягає у наступному. Перш за все, розіб'ємо конфігураційний простір задачі на три основні області  $\Omega_{ai}$  ( $i = 1, 2, 3$ ), у яких функція  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$  задається різними типами асимптотичної поведінки. Ці області електронних координат  $\Omega_{ai}$  задамо такими умовами:

$$\Omega_{a1} = \{r_a, r_b : 1 \sim r_a \ll r_b \approx R\},$$

$$\Omega_{a2} = \{r_a, r_b : 1 \ll r_a \sim r_b \sim R/2\},$$

$$\Omega_{a3} = \{r_a, r_b : 1 \sim r_b \ll r_a \approx R\}.$$

У кожній із областей  $\Omega_{ai}$  виділимо головні члени відповідного рівняння Шредінгера для електронного руху, відкинемо малі за величиною збурення і розв'яжемо отримане рівняння точно. Зшиваючи розв'язки  $\Psi_a(\vec{r}_a; \Omega_{ai})$  у суміжних областях, знайдемо правильну хвильову функцію нульового наближення багаточислової задачі у всій області визначення ( $1 \leq r_a \leq R$ ).

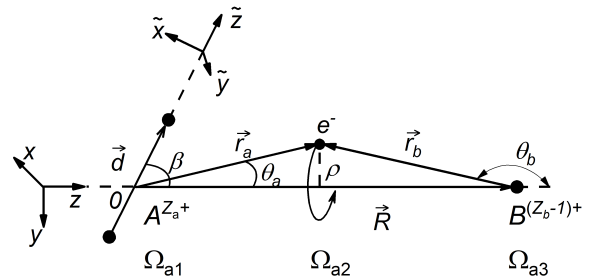


Рис. 1: Геометрія квазімолекули  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ .

Використовуючи метод [4, 5], знайдемо розв'язок  $\Psi(\vec{r}_a)$  рівняння Шредінгера, що описує рух тунелюючого електрона в аксіально-симетричному потенціалі  $V_a$  іона двоатомної молекули  $A^{Z_a+}$  та сферично-симетричному потенціалі  $V_b$  іона  $B^{Z_b+}$ :

$$\left( -\frac{\Delta}{2} + V_a(r_a) + V_b(r_b) - E \right) \Psi(\vec{r}_a) = 0, \quad (1)$$

де  $E$  — енергія активного електрона,  $R$  — відстань від центра мас двоатомної молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  до іона  $B^{Z_b+}$ ;  $\vec{r}_a$  та  $\vec{r}_b = \vec{r}_a - \vec{R}$  — радіус-вектори електрона відносно центра мас молекулярного іона  $A^{Z_a+}$  та атомного іона  $B^{Z_b+}$ ;  $d$  — відстань між однаковими ядрами молекулярного іона  $A^{Z_a+}$ ;  $\beta$  — кут між векторами  $\vec{d}$  і  $\vec{R}$  (рис. 1). Ефективні потенціали  $V_a$  і  $V_b$  мають кулонівські асимптотики:

$$V_{a,b}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{Z_{a,b}}{r}. \quad (2)$$

Позначимо через  $E_a$  збуджені рівні енергії у випадку, коли електрон перебуває у зв'язаному стані молекули  $A^{(Z_a-1)+}$  (квазімолекула  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$ ).

Слідуючи [4, 5], побудову асимптотики трицентрової хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у всьому конфігураційному просторі розпочнемо із знаходження цієї функції у міжцентровій області  $\Omega_{a2}$ , де  $1 \ll r_a \sim r_b \sim R/2$ . Взаємодія електрона з чужим багатозарядним іоном в цій області не є малою і не може розглядатися як збурення. Тому використання відомого методу Ландау-Херрінга (або методу поправкової функції) для знаходження хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  у міжцентровій області не є коректним. У зв'язку з цим, для знаходження правильної асимптотики  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  в області  $\Omega_{a2}$  у праці [10] було застосовано квазікласичний метод, який не пов'язаний з малістю взаємодії і має більш широку область застосовності, ніж метод Ландау-Херрінга. У подальшому квазікласичний метод [10] було поширено і на обчислення асимптотик одноелектронних хвильових функцій квазімолекулярних систем у всьому конфігураційному просторі (диви [2, 4, 5]).

Будемо розглядати випадок, коли стан тунелюючого молекулярного електрона у

полі іонного залишку  $B^{(Z_b-1)+}$  невироджений. Замінивши в області  $\Omega_{a2}$  потенціали  $V_a$  і  $V_b$  їх асимптотиками (2), зведемо рівняння (1) до такого вигляду:

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{Z_a}{r_a} + \frac{Z_b}{r_b} + E_a \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0, \quad (3)$$

де  $E_a = E_a^{(0)} - Z_b/R + O(1/R^2)$ .

Оскільки в області  $\Omega_{a1}$  (при  $r_a \sim 1$ ) розв'язок двоцентрового рівняння Шредінгера (3) повинен переходити у асимптотику хвильової функції незбуреної двоатомної молекули, розв'язуємо рівняння (3) з такою граничною умовою:

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \xrightarrow{2m_a^2 \ll r_a \ll R} \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a), \quad (4)$$

де  $\Psi_a^{(0)}$  — нормована власна функція незбуреної двоатомної молекули  $A^{(Z_a-1)+}$ . Як показано в працях [9, 11], хвильова функція  $\Psi_a^{(0)}$  в області  $\Omega_{a1}$  у системі координат  $\{x, y, z\}$  може бути зображена у вигляді одноцентрової хвильової функції:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \underset{2m_a^2 \ll r_a \ll R}{=} r_a^{Z_a n_a - 1} e^{-\frac{r_a}{n_a}} \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a l_a} D_{k m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) Y_{s+|m_a|}^k(\theta_a, \varphi_a). \quad (5)$$

Тут  $D_{mm'}^j(\alpha, \beta, \gamma)$  — функції Вігнера, що задають перехід від системи координат  $\{\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}\}$  до  $\{x, y, z\}$ ,  $m_a$  — проекція орбітального моменту  $l_a$  електрона на молекулярну вісь  $\vec{d}$ ,  $n_a = (-2E_a^{(0)})^{-1/2}$ , а  $\theta_a, \varphi_a$  — сферичні кути вектора  $\vec{r}_a$  в координатній системі  $\{x, y, z\}$ . Коефіцієнти  $a_s^{m_a l_a}$  можна знайти із порівняння асимптотики хвильової функції (5) з точною електронною хвильовою функцією (диви [9]). Підсумовування в

(5) проводиться за цілими  $s$  тієї ж парності, що і число  $\delta$ :

$$\delta = \begin{cases} 0, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ парне,} \\ 1, & \text{якщо } l_a - |m_a| \text{ непарне.} \end{cases}$$

Квазікласичний розв'язок рівняння (5) для одноелектронної трицентрової хвильової функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  квазімолекули  $A^{(Z_a-1)+} + B^{Z_b+}$  у далекій підбар'єрній області, нормований на  $\Psi_a^{(0)}$ , має вигляд [7, 9, 11]:

$$\begin{aligned} \Psi_a(\vec{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{=} & \frac{1}{2z \sqrt{\pi n_a p(z)}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \exp\left(-\int_{z_1}^z p(z') dz'\right) \times \\ & \sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} a_s^{m_a l_a} \frac{1}{2^{|k|} |k|!} \left[ \frac{[2(s+|m_a|)+1](s+|m_a|+|k|)!}{(s+|m_a|-|k|)!} \right]^{1/2} \times \\ & \left( \frac{\rho}{z} \right)^{|k|} D_{k m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \exp(ik\varphi_a). \end{aligned} \quad (6)$$

Тут  $p(z)$  — квазіімпульс при русі електрона по осі  $\vec{R}$

$$p^2(z) = 2(|E_a| - Z_a/z - Z_b/(R - z)), \quad (7)$$

$z$  — компонента вектора  $\vec{r}_a$  уздовж  $\vec{R}$ ,  $\rho$  — відстань від осі  $\vec{R}$ , а точки повороту  $z_{1,2}$  на між'ядерній осі визначаються із умови:  $p(z_{1,2}) = 0$ .

Хвильові функції  $\Psi_a(\vec{r}_a)$  (6) використовують для обчислення матричних елементів обмінної взаємодії, що відповідають за процеси одноелектронної перезарядки [7, 9]. З іншого боку, ці хвильові функції необхідні

для постановки граничних умов при знаходженні квазімолекулярних хвильових функцій  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  в околі чужого збудуючого центру. До розв'язання цієї, значно складнішої, задачі ми й переходимо.

Для відшукування хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$  у околі багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$  зручно перейти від диференціального рівняння (1) до еквівалентного йому інтегрального рівняння. Ця процедура реалізується за допомогою одноелектронної двоцентрової функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  квазімолекулярної системи  $(AB)^{(Z_a+Z_b-1)+}$ , яка є розв'язком рівняння

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_a(|\vec{R} - \vec{r}_b|) + V_b(r_b) - E_a\right) G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a) = \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b') \quad (8)$$

Щоб одержати інтегральне рівняння на функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$ , помножимо зліва рівняння (8) на  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$ , а (1) — на  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  і проінтегруємо одержані результати по напівпростору, що містить центр  $B^{Z_b+}$ . Після цього від-

німемо одне з одержаних рівнянь від іншого і, використовуючи теорему Гауса, перейдемо від об'ємного інтегралу до поверхневого. У результаті одержимо таке інтегральне рівняння на шукану функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_a)$ :

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) = -\frac{1}{2} \int_{\Sigma} \left[ \Psi_{ab}(\vec{r}_b') \vec{\nabla} G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a) - G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a) \vec{\nabla} \Psi_{ab}(\vec{r}_b') \right] d\vec{\Sigma}. \quad (9)$$

Тут  $d\vec{\Sigma} = \vec{n}_{\Sigma} d\Sigma$ , а  $\vec{n}_{\Sigma}$  — одиничний вектор нормалі до поверхні  $\Sigma$ ; у якості  $\Sigma$  зручно вибрати площину, яка перпендикулярна вектору  $\vec{R}$  і перетинає його в точці  $R/2$ . Якщо поверхня  $\Sigma$  розташована у області між центрами  $A^{(Z_a-1)+}$  і  $B^{Z_b+}$  далеко від кожного з них, то результат інтегрування в (9), як показано в [1], не буде залежати від конкретного положення  $\Sigma$ .

Перш ніж приступити до знаходження розв'язку інтегрального рівняння (9), зауважимо наступне. Оскільки інтегрування в (9) здійснюється по площині  $\Sigma$ , яка розташована у міжцентровій області  $r_a \sim r_b \sim R/2$ , то саме в цій області конфігураційного простору нам потрібно знати функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  під інтегралом. У цій області координат шукана хвильова функція  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  переходить у знайдену вище функцію  $\Psi_a(\vec{r})$  (формула (6)). Тому інтегральне рівняння (9) дозволяє обчислити функцію  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  ітераційним методом, причому вже перша ітерація (вибір у якості функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b')$  під інтегралом функцію  $\Psi_a(\vec{r})$  (6)) приводить до правильного

виразу для головного члена асимптотичного розкладу хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ . Знайдена таким методом квазімолекулярна хвильова функція  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  буде нормована на функцію  $\Psi_a^{(0)}$  (5) в області  $\Omega_{a1}$  автоматично.

Із сказаного слідує, що асимптотика функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  за змінною  $r_a \gg 1$  (або, що те ж саме, при  $r_b \sim 1$ ) в інтегральному рівнянні (9) визначається асимптотикою функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  за змінною  $r_b' \sim R \gg 1$ , тоді як  $r_b \sim 1$ . Процедура обчислення вказаної асимптотики двоцентрової функції Гріна розроблена в наших попередніх працях (диви [4, 5]), де отримано квазікласичне зображення для парціального розкладу двоцентрової функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  за сферичними функціями при  $r_b' \gg r_b \sim 1$ . При цьому умова квазікласичності радіального руху використовувалася там лише за змінною  $r_b'$  зі збереженням квантової постановки задачі за іншою змінною  $\vec{r}_b$ . Запишемо знайдене в працях [4, 5] представлення для асимптотики  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  за змінною  $r_b' \gg r_b \sim 1$ :

$$G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a) \underset{r_b' \gg 1}{=} \frac{n_a}{4\pi} \left( \frac{n_a^2 Z_b}{2e} \right)^{n_a Z_b} \frac{1}{z_b'} \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z_b')}{2z_b'}\right) \exp\left(-\int_z^{z_b'} p(z') dz'\right) \times$$

$$\sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (2l'+1) \frac{(-1)^{|m'|}}{2^{|m'|} |m'|!} \left(\frac{\rho}{z_b'}\right)^{|m'|} \frac{f_{1l'}^{(0)}(r_b)}{r_b} P_{l'}^{|m'|}(\theta_b) e^{im(\varphi_b - \varphi_b')}. \quad (10)$$

Підставивши тепер у рівняння (9) асимптотику функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  (формула (10)) і квазікласичний вираз для  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b) = \Psi_a(\vec{r}_b)$  (формула (6)) та обчислив-

ши поверхневий інтеграл (9) за допомогою багатовимірного методу стаціонарної фази, одержимо шуканий вираз для хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  в околі іона  $B^{Z_b+}$ :

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) \underset{r_b \sim 1}{=} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left( \frac{n_a^2 Z_a}{2e} \right)^{n_a Z_a} \left( \frac{n_a^2 Z_b}{2e} \right)^{n_a Z_b} \exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz\right) \times$$

$$\sum_{s=0,1}^{\infty} \sum_{k=-(s+|m_a|)}^{s+|m_a|} \frac{(-1)^{|k|}}{|k'|!} \left(\frac{n_a}{2}\right)^{|k|+1} \frac{a_s^{m_a l_a}}{R^{|k|+1}} D_{k m_a}^{s+|m_a|}(0, \beta, 0) \times$$

$$\left[ \frac{[2(s+|m_a|)+1](s+|m_a|+|k|)!}{(s+|m_a|-|k|)!} \right]^{1/2} \sum_{l' \geq |k|} (2l'+1) \frac{f_{1l'}^{(0)}(r_b)}{r_b} P_{l'}^{|m'|}(\theta_b) e^{ik\varphi_b}. \quad (11)$$

Як видно з (11), амплітуда трицентрової хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  виражається явно через квазікласичну проникність потенціального бар'єру, який розділяє партнерів по зіткненню вздовж міжцентрової осі  $\vec{R}$  (мно-

жник  $\exp\left(-\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz\right)$  в формулі (11)). Обчисливши бар'єрний інтеграл від квазіімпульсу (7), одержимо (деталі обчислень дивити у праці [12]):

$$\int_{z_1}^{z_2} p(z) dz = \frac{1}{n_a \sqrt{(R-z_1)z_2}} \left\{ [-R^2 + (z_1+z_2)R - z_1 z_2] K(k) + (R-z_1)z_2 E(k) + \right.$$

$$\left. [R^2 - (z_1-2z_2)R + z_1 z_2 + z_2^2] \Pi(\nu, k) \right\}, \quad (12)$$

де  $K(k)$ ,  $E(k)$  і  $\Pi(\nu, k)$  — повні еліптичні інтеграли відповідно першого, другого та третього роду, а

$$\nu = \frac{z_2 - z_1}{R - z_1}, k = \left( \frac{\nu R}{z_2} \right)^{1/2}.$$

Функції  $f_{1l'}^{(0)}(r)$  в одержаному виразі (11) є регулярними в нулі розв'язками рівняння (дивити [4])

$$\frac{d^2 f_{1l'}^{(0)}}{dr^2} + 2 \left( E_a - V_a - \frac{l'(l'+1)}{2r^2} \right) f_{1l'}^{(0)} = 0. \quad (13)$$

Їх явний вигляд залежить від виду потенціалу  $V_b(r_b)$ . Взаємодію електрона з іонним залишком  $B^{Z_b+}$  будемо описувати таким мо-

дельним потенціалом  $V_b(r_b)$  [13]:

$$V_b(r_b) = -\frac{Z_b}{r_b} + \sum_l C_l \frac{1}{r_b^2} \hat{P}_l, \quad (14)$$

де  $\hat{P}_l$  — оператор проектування на підпростір сферичних функцій із заданим значенням орбітального квантового числа  $l$ . Хвильові функції  $f_{1l'}^{(0)}(r_b)$  для модельного потенціалу  $V_b(r_b)$  виражаються через функції Уіттекера  $M_{\alpha;\beta}(z)$  [4, 14]:

$$f_{1l'}^{(0)}(r_b) = \left( \frac{2}{n_a} \right)^{n_a Z_b} \frac{\Gamma(1 + s_{l'} - n_a Z_b)}{\Gamma(2s_{l'} + 2)} \times$$

$$M_{n_a Z_b; s_{l'} + 1/2}(2r_b/n_a), \quad (15)$$

де

$$s\nu = \sqrt{(l' + 1/2)^2 + 2C} - 1/2. \quad (16)$$

### Одноелектронна хвильова функція дипольно-зв'язаного аніона

Застосуємо описаний вище метод знаходження асимптотики хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  для квазімолекулярної системи, до складу якої входить дипольно-зв'язаний аніон, тобто від'ємний молекулярний іон, у якому надлишковий електрон зв'язаний з нейтральною полярною молекулою завдяки її дипольному моменту. У результаті численних досліджень було встановлено [15, 16], що критичне значення дипольного моменту нейтральної полярної молекули, необхідного для утворення ДЗА становить  $d > 2.5D$  ( $1D \approx 0.393$  а.о.). Зазначимо, що в ДЗА зовнішній слабо зв'язаний електрон утримується на дифузній орбіталі великої протяжності (десятки ангстрем) з малою енергією зв'язку (десятки меВ), завдяки чому зарядово-обмінні реакції за участю ДЗА вельми ефективні.

Нижче у цьому розділі під позначенням  $A^{Z_a+}$  на рис. 1 розуміємо нейтральну полярну молекулу  $A$ , а під  $\vec{d}$  — її дипольний

момент  $\vec{d}_a$ . У одноелектронному наближенні вважаємо, що «активний» електрон рухається в полі з аксіально-симетричним потенціалом  $V_a(\vec{r}_a)$  полярної молекули  $A$  та полі зі сферично симетричним потенціалом  $V_b(r_b)$  іона  $B^{Z_b+}$ .

Потенціал  $V_a(\vec{r}_a)$  у рамках моделі точкового диполя дається виразом [17]:

$$V_a(\vec{r}_a) = -\frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3}. \quad (17)$$

Потенціал  $V_b(r_b)$ , як і раніше, має асимптотику (2).

Запишемо рівняння Шредінгера, що описує рух «активного» електрона ДЗА у підбар'єрній області ( $r_a \sim R/2$ ):

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3} + \frac{Z_b}{r_b} + E_a \right) \Psi_a(\vec{r}_a) = 0. \quad (18)$$

Рівняння (18) розв'язуємо з граничною умовою виду (4), де незбурена хвильова функція ДЗА  $\Psi_a^{(0)}$  задовольняє рівняння

$$\left( \frac{\Delta}{2} + \frac{\vec{d}_a \vec{r}_a}{r_a^3} + E_a^{(0)} \right) \Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) = 0. \quad (19)$$

Асимптотика хвильової функції  $\Psi_a^{(0)}$  у системі координат  $\{x, y, z\}$  має вигляд [17]:

$$\Psi_a^{(0)}(\vec{r}_a) \underset{1 \ll r_a \ll R}{\approx} \sqrt{\frac{sh(\pi s)}{n_a}} \frac{e^{-r_a/n_a}}{r_a} \sum_{l=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-l}^l a_{Ll}^{m_a}(d_a) D_{km_a}^l(0, \beta, 0) Y_{lk}(\theta_a, \phi_a). \quad (20)$$

Коефіцієнти  $a_{Ll}^{m_a}(d_a)$  розкладання дипольно-сферичних функцій  $Z_{Lm_a}(\tilde{\theta}_a, \tilde{\phi}_a)$  за повною ортонормованою системою сферичних функцій  $Y_{lk}(\theta_a, \phi_a)$  задовольняють відомі рекурентні співвідношення (диви,

напр., [4, 17]). Використовуючи результат роботи [17], приведемо квазікласичний розв'язок рівняння (19) із граничною умовою (4), (20) у міжцентровій області ( $z \sim R/2$ ):

$$\Psi_a(\vec{r}_a) \underset{r_a \sim R/2}{\approx} \frac{sh^{1/2}(\pi s)}{n_a p^{1/2}(z) z} \exp\left(-\int_{z_1}^z p(z') dz'\right) \exp\left(-\frac{\rho^2 p(z)}{2z}\right) \times \sum_{l=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-l}^l a_{Ll}^{m_a}(d) D_{km_a}^l(0, \beta, 0) Y_{lk}(\theta_a, \phi_a), \quad (21)$$

де  $p^2(z) = 2(|E_a| - Z_b/(R - z))$ , а  $z_1, z_2$  — точки повороту на між'ядерній осі:  $z_1 = 0, z_2 = R - Z_b/|E|$ .

Асимптотику хвильової функції  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  квазімолекули  $A^- + B^{Z_b+}$  у околі іона  $B^{Z_b+}$  шукаємо методом, описаним у попередньому розділі. А саме, підставив-

ши в поверхневий інтеграл (9) хвильову функцію (21) і асимптотику функції Гріна  $G_b(\vec{r}_b, \vec{r}_b'; E_a)$  (10) та обчисливши одержаний інтеграл, одержимо шуканий вираз для хвильової функції ДЗА  $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$  в околі збудованого центру  $B^{Z_b+}$ :

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) \underset{r_b \sim 1}{=} \frac{sh^{1/2}(\pi s)}{2\sqrt{\pi n_a}} \left( \frac{n_a^2 Z_b}{2e} \right) \exp \left( - \int_{z_1}^{z_2} p(z) dz \right) \times$$

$$\sum_{l=|m_a|}^{\infty} \sum_{k=-l}^l \frac{(-1)^{|k|}}{|k|!} \left( \frac{n_a}{2} \right)^{|k|+1} \frac{a_{Ll}^{m_a}(d_a)}{R^{|k|+1}} D_{km_a}^l(0, \beta, 0) \left[ \frac{(2l+1)(l+|k|)!}{(l-|k|)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\sum_{l' \geq |k|} (2l'+1) \frac{f_{1l'}^{(0)}(r_b)}{r_b} P_{l'}^{|k|}(\theta_b) e^{ik\varphi_b}. \quad (22)$$

Обчисливши в (22) бар'єрний інтеграл, одержимо (нагадаємо, що для точок по-

вороту маємо  $z_1 = 0, z_2 = R - Z_b/|E_a|$ ):

$$\int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2 \left( |E_a| - \frac{Z_b}{R-z} \right)} dz = \left( \frac{2}{|E_a|} \right)^{1/2} \left( F_1(R)F_2(R) + \frac{Z_b}{2} \ln \left| \frac{F_2(R) - F_1(R)}{F_2(R) + F_1(R)} \right| \right), \quad (23)$$

де позначено:  $F_1(R) = \sqrt{|E_a|R}, F_2(R) = \sqrt{|E_a|R - Z_b}$ .

## Висновки

У роботі отримано квазікласичні асимптотики для спотворених полем віддаленого багатозарядного іона електронних хвильових функцій двоатомної гомоядерної молекули та дипольно-зв'язаного аніона у конфігураційному просторі досліджуваних квазімолекулярних систем. У знайдених виразах для хвильових функцій (11) і (22) показники експонент містять лише енергії зв'язку  $E_a$  двоатомної молекули або ДЗА, що відповідає фізичній картині підбар'єрного переходу електрона. Кулонівська форма бар'єру, що розділяє партнерів по зіткненню, проявляється

у перед експоненціальних множниках через степінь міжцентрової відстані  $R$ . У випадку асимптотично великих  $R$  і близьких значень зарядів молекулярних та іонного залишків одержані результати (11) і (22) переходять у вирази, які можна одержати методом поправкової функції Ландау-Херрінга. Для сферично-симетричного потенціалу  $V_a$  в границі об'єднаних атомів функція (11) переходить у двоцентрову хвильову функцію зовнішнього атомного електрона в околі багатозарядного іона  $B^{Z_b+}$ . Одержані представлення (11) і (22) для квазікласичних асимптотик хвильових функцій будуть використані в наших наступних працях для обчислення обмінних матричних елементів низькоенергетичних двоелектронних іон-молекулярних процесів з перерозподілом.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Chibisov M. I. Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems / M. I. Chibisov, R. K. Janev // Phys. Rep. — 1988. — Vol. 166. — № 1. — P. 1–87.

- [2] Karbovanets M. I. Nonresonant exchange between two electrons / M. I. Karbovanets, V. Yu. Lazur, M. I. Chibisov // *Sov. Phys. JETP*. – 1984. – Vol. 59. – N. 1. – P. 47–52.
- [3] Khoma M. V. Asymptotic theory of the one- and two-electron processes in slow collisions of atomic ions with diatomic molecules / M. V. Khoma, V. Yu. Lazur, R. K. Janev // *Phys. Rev. A*. – 2009. – Vol. 80. – P. 032706 (1–20).
- [4] Karbovanets O. M. Two-electron exchange interaction between polar molecules and atomic ions. Asymptotic approach / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, M. V. Khoma, V. Yu. Lazur // *European Physical Journal D*. – 2015. – Vol. 69. – P. 94 (1–10).
- [5] Karbovanets O. M. Two-electron exchange interaction in the quasimolecular systems with long-range dipole potential / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, V. Yu. Lazur, M. V. Khoma // *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*. – 2015. – N. 38. – P. 45–55.
- [6] Ивакин И. А. Перезарядка с возбуждением иона: Асимптотическая теория / И. А. Ивакин, М. И. Карбованец, В. Н. Островский // *Оптика и спектроскопия*. – 1987. – Т. 63. – Вып. 3. – С. 494–500.
- [7] Yevych M. Ya. Charge-transfer processes into doubly excited states in a slow ion-molecule collisions / M. Ya. Yevych, M. I. Karbovanets // *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*. – 2019. – N. 45. – P. 104–115.
- [8] Khoma M. V. A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets / M. V. Khoma, M. Imai, O. M. Karbovanets [et. al.] // *Chemical Physics*. – 2008. – V. 352. – P. 142–146.
- [9] Khoma M. V. On the semiclassical approach in the theory of ion-diatom exchange interaction: its application to charge exchange reactions / M. V. Khoma, O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, R. J. Buenker // *Physica Scripta*. – 2008. – Vol. 78. – P. 065201 (10pp).
- [10] Chibisov M. I. Charge exchange of atoms on multiply charged ions / M. I. Chibisov // *JETP*. – 1979. – Vol. 49. – No. 6. – P. 962–966.
- [11] Карбованець О. М. Квазікласичний підхід в теорії обмінної взаємодії багатозарядних іонів з двоатомними молекулами / О. М. Карбованець // *Наук. вісн. Ужг. ун-та. Серія “Фізика”*. – 2008. – № 23. – С. 7–15.
- [12] Карбованець О. М. Метод поверхневих інтегралів в теорії обмінної взаємодії полярних молекул з багатозарядним йоном / О. М. Карбованець, М. І. Карбованець, В. Ю. Лазур, М. В. Хома // *ЖФД*. – 2010. – Т. 14. – № 4. – P. 4301 (11 с.).
- [13] Simons G. New model potential for pseudopotential calculation / G. Simons // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 55. – № 2. – P. 756–761.
- [14] Лендъел В. И. Введение в теорию атомных столкновений / В. И. Лендъел, В. Ю. Лазур, М. И. Карбованец, Р. К. Янев. – Львов : Выща школа, 1989. – 192 с.
- [15] Compton R. N. Multipole-bound molecular anions / R. N. Compton, N. I. Hammer // *In Advances in Gas-Phase Ion Chemistry* / ed. by N. Adams, I. Babcock. – New York : Elsevier Science, 2001. – Vol. 4. – P. 257–291.
- [16] Jordan K. D. Theory of dipole-bound anions / K. D. Jordan, F. Wang // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – Vol. 54. – P. 367–396.



- [17] Karbovanets O. M. The exchange interaction of an ion with a dipole-bound anion / O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, V. Yu. Lazur, M. V. Khoma // Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics. – 2009. – N. 25. – P. 115–121.

Стаття надійшла до редакції 22.11.2019

М.Я. Евич, М.И. Карбованец

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

## Асимптотики квазиклассического типа для волновых функций квазимолекул в задачах ион-молекулярных столкновений

Методом двухцентровых функций Грина вычислены асимптотики квазиклассического типа для электронных волновых функций квазимолекулярных систем, состоящих из ионов и двухатомных гомоядерных молекул или дипольно-связанных анионов. Дипольно-связанные анионы рассматриваются в модели точечного диполя. Исследован двухцентровый предел полученных представлений для волновых функций и выяснена возможность их использования в задачах ион-молекулярных столкновений с перераспределением.

**Ключевые слова:** асимптотическая теория, двухцентровая функция Грина, асимптотики квазиклассического типа, медленные ион-молекулярные столкновения с перераспределением.

М. Ya. Yevych, M. I. Karbovanets

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin, 54

## Asymptotics of a semiclassical type for wave functions of quasimolecules in problems of ion-molecular collisions

**Purpose.** To construct an asymptotics of a quasiclassical type for the two-center wave function of the tunneling electron used for calculating of the two-electron exchange interaction in the problems of ion-molecular collisions with particle rearrangement.

**Methods.** The semiclassical method and the Green's function formalism have been used for construction of the asymptotically correct two-center wave functions of a homonuclear diatomic molecule and a dipole-bound anion in the vicinity of a perturbing multiply charged ion.

**Results.** We have constructed the semiclassical representation for the two-center one-electronic wave function of the quasimolecular system, which consist of the atomic ion and diatomic homonuclear molecule or dipole-bound anion, in the whole region of configuration space at large separation between colliding particles.

**Conclusions.** An analytical study of the asymptotic properties (at large distances between interacting particles) of the quasimolecular systems that consists of an ion and a homonuclear diatomic molecule or dipole-bound anion has been carried out. The new analytical representations for the two-center one-electronic wave functions of the quasimolecular systems in the whole region of configuration space at large separation between colliding particles has been obtained in

the framework of the semiclassical version of the asymptotic approach and the method of Green's function.

**Keywords:** asymptotic theory, Green's function method, two-center electronic wave function, semiclassical asymptotics, two-electron ion-molecular collisions with particle rearrangement.

## REFERENCES

- [1] Chibisov, M.I., Janev, R.K. (1988), "Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems", *Phys. Rep.*, V. 166, pp. 1 – 87.
- [2] Karbovanets, M.I., Lazur, V.Yu., Chibisov, M.I. (1984), "Nonresonant exchange between two electrons", *Sov. Phys. JETP*, V. 59, pp. 47 – 52.
- [3] Khoma, M.V., Lazur, V.Yu., Janev, R.K. (2009) "Asymptotic theory of the one- and two-electron processes in slow collisions of atomic ions with diatomic molecules", *Phys. Rev. A.*, V. 80, pp. 032706-1 – 20.
- [4] Karbovanets, O.M., Karbovanets, M.I., Khoma, M.V., Lazur, V.Yu. (2015), "Two-electron exchange interaction between polar molecules and atomic ions. Asymptotic approach", *European Physical Journal D*, V. 69, pp. 94-1 – 10.
- [5] Karbovanets, O.M., Karbovanets, M.I., Lazur, V.Yu., Khoma, M.V. (2015), "Two-electron exchange interaction in the quasimolecular systems with long-range dipole potential", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*, N. 38, pp. 45 – 55.
- [6] Ivakin, I. A., Karbovanets, M.I., Ostrovsky, V.N. (1987) "Charge exchange with ion excitation: asymptotic theory", *Opt. Spectrosc.*, V. 63, pp. 288 – 292.
- [7] Yevych, M.Ya., Karbovanets, M.I. (2019), "Charge-transfer processes into doubly excited states in a slow ion-molecule collisions", *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*, N. 45, pp. 104 – 115.
- [8] Khoma, M.V., Imai, M., Kikuchi, Y., Saito, M., Haruyama, Y., Karbovanets, M.I., Kretinin, I.Yu., Itoh, A., Buenker, R.J. (2008), "A simple theoretical approach of charge transfer processes in collisions of atomic ions with polar targets", *Chemical Physics*, V. 352, pp. 142 – 146.
- [9] Khoma, M.V., Karbovanets, O.M., Karbovanets, M.I., Buenker, R.J. (2008), "On the semiclassical approach in the theory of ion-diatom exchange interaction: its application to charge exchange reactions", *Physica Scripta*, V. 78, pp. 065201-1 – 10.
- [10] Chibisov, M.I. (1979) "Charge exchange of atoms on multiply charged ions", *JETP*, V. 49, pp. 962 – 966.
- [11] Karbovanets, O.M. (2008), "Quasiclassical approach in the theory of exchange interaction of multiply charged ions with diatomic molecules", ["Kvaziklasychnyi pidkhid v teorii obminnoi vzaiemodii bahatozariadnykh ioniv z dvoatomnyimi molekulyami"], *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, No. 23, pp. 7 – 15.
- [12] Karbovanets, O.M., Karbovanets, M.I., Lazur, V.Yu., Khoma, M.V. (2010), "The method of surface integrals in the theory of exchange interaction of polar molecules with multiply charged ions", ["Metod poverkhnevyykh intehraliv v teorii obminnoi vzaiemodii poliarnykh molekul z bahatozariadnyimi yonamy"], *J. Phys. Studies*, V. 14., pp. 4301.

- [13] Simons G. (1971), "New model potential for pseudopotential calculation", J. Chem. Phys., V. 55, pp. 756–761.
- [14] Lendel V.I., Lazur V.Yu., Karbovanets M.I., Yanev R.K. (1989), Introduction to the theory of atomic collisions [Vvedeniye v teoriyu atomnykh stolknoveniy], Lviv, [L'vov : Vyshcha shkola], 192 p.
- [15] Compton R.N., Hammer N.I. (2001), Multipole-bound molecular anions In Advances in Gas-Phase Ion Chemistry / ed. by N. Adams, I. Babcock, New York : Elsevier Science, V. 4, pp. 257–291.
- [16] Jordan, K.D., Wang, F. (2003), "Theory of dipole-bound anions", Annu. Rev. Phys. Chem., V. 54, pp. 367–396.
- [17] Karbovanets, O.M., Karbovanets, M.I., Lazur, V.Yu., Khoma, M.V. (2009), "The exchange interaction of an ion with a dipole-bound anion", Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics, N. 25, pp. 115–121.

©Ужгородський національний університет