

# ПЕРЕЗАРЯДКА ПОЛЯРНОЙ МОЛЕКУЛЫ НА СОБСТВЕННОМ КАТИОНЕ

*Е. Ю. Буслов<sup>a,\*</sup>, Б. А. Зон<sup>a,b,\*\*</sup>*

*<sup>a</sup> Воронежский государственный университет  
394006, Воронеж, Россия*

*<sup>b</sup> Белгородский государственный университет  
308015, Белгород, Россия*

Поступила в редакцию 15 июня 2010 г.

С использованием метода Ландау–Херринга получено аналитическое выражение для потенциала одноэлектронного обменного взаимодействия полярной молекулы с собственным положительно заряженным ионом, обусловленное  $\sigma$ -электроном. По аналогии с классическим методом Ван дер Поля проведено усреднение потенциала обменного взаимодействия по вращательным состояниям сталкивающихся частиц. Вычислено сечение резонансной перезарядки и проанализировано влияние дипольных моментов остова на величину сечения. Показано, что учет зависимости обменного потенциала от ориентации дипольных моментов относительно межмолекулярной оси может изменить характерную для резонансной перезарядки зависимость сечения от скорости сталкивающихся частиц с резонансной на квазирезонансную.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Процесс перезарядки состоит в переносе заряда при столкновении иона с нейтральной частицей. Как известно [1, 2], за процесс перехода электрона при перезарядке отвечает потенциал обменного взаимодействия сталкивающихся частиц. Если электрон совершает переход между идентичными частицами или между частицами, имеющими близкие энергии связанных состояний электрона, то имеет место соответственно резонансная или квазирезонансная перезарядка. Эти реакции характеризуются большими сечениями [1, 2] и в описании их динамики основную роль играют большие (по сравнению с характерным размером частиц) межатомные расстояния. В связи с этим особый интерес представляет использование асимптотических методов для вычисления потенциала обменного взаимодействия сталкивающихся частиц при больших межатомных расстояниях  $R$ . Асимптотически точное (по степеням  $1/R$ ) описание одноэлектронного обменного взаимодействия в области больших межъядерных расстояний впервые было предложено Ландау [3] и Хер-

рингом [4, 5]. Метод Ландау–Херринга нашел широкое применение для вычисления потенциалов одно- и двухэлектронного обменного взаимодействия в ион-атомных и атом-атомных системах. Обзор метода Ландау–Херринга и его приложений приведен в работе [6]. Однако применение асимптотического метода Ландау–Херринга для описания неупругих столкновений молекул с атомами и молекул с молекулами разработано в гораздо меньшей степени. Существует лишь несколько работ, посвященных этой проблеме. В работе [7] метод Ландау–Херринга применялся для расчета одноэлектронного обменного взаимодействия двухатомной гомоядерной молекулы с атомным ионом. В качестве примера применения полученного выражения для потенциала обменного взаимодействия в работе [7] рассчитано сечение захвата электрона при медленном столкновении  $\text{H}_2^+ + \text{He}_2^{++}$  и получены хорошо согласующиеся с экспериментом результаты. В работах [8, 9] было рассмотрено применение квазиклассического метода для описания одноэлектронного захвата в столкновениях нейтральных полярных молекул с многозарядными ионами. Использованный в этих статьях квазиклассический метод, впервые предложенный в работе [10] (см. также разд. 3.4.2 ста-

\*E-mail: buslov@phys.vsu.ru

\*\*E-mail: zon@niif.vsu.ru

ты [6]), фактически является обобщением метода Ландау – Херринга на случай столкновения частиц с сильно различающимися зарядами, например, атомов с многозарядными ионами. При описании столкновений одинаковых частиц этот метод не применяется. Наконец, в недавней работе [11] было дано обобщение метода, предложенного в [7], на описание процессов двухэлектронного обмена в столкновениях двухатомных гомоядерных молекул с атомными ионами.

Целью настоящей работы является вычисление потенциала одноэлектронного обменного взаимодействия нейтральной полярной молекулы с собственным положительным ионом на больших расстояниях между ними. Рассматриваются полярные двухатомные молекулы, а также многоатомные молекулы типа симметричного волчка с возбужденным внешним электроном. Последнее предположение хоть и ограничивает область применимости полученных результатов, но дает возможность аналитически исследовать проблему.

Полученное выражение для потенциала обменного взаимодействия используется для исследования процесса перезарядки при столкновении полярной молекулы с собственным ионом. Эта реакция интересна тем, что одновременно имеет черты как чисто резонансного, так и квазирезонансного явления. С одной стороны, переход электрона происходит между идентичными молекулярными остовами. С другой стороны, вследствие вращения молекулы возможны различные взаимные ориентации дипольных моментов молекулярных остовов, что приводит к различию энергий связи электрона при локализации на различных остовах. Таким образом, возникает дефект резонанса, который, однако, не является постоянной величиной, а зависит как от межмолекулярного расстояния, так и от взаимной ориентации остовов. Этот дефект резонанса естественно называть геометрическим.

Хотя результаты, полученные в работе, являются достаточно общими, основной акцент сделан на анализе физически наиболее ясного случая перехода внешнего  $\sigma$ -электрона молекулы. Далее везде, где это специально не оговорено, используется атомная система единиц.

## 2. АСИМПТОТИКА ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОНА В ПОЛЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ОСТОВА

Рассмотрим движение электрона на больших расстояниях  $r \gg 1$  от заряженного молекулярного осто-

ва, обладающего постоянным дипольным моментом  $\mathbf{d}$ . Дальнедействующая часть потенциала взаимодействия внешнего электрона с остовом имеет вид

$$V(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{r} - \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \quad \text{при } r \gg 1. \quad (1)$$

Выбирая полярную ось сферической системы координат вдоль направления дипольного момента  $\mathbf{d}$ , запишем уравнение Шредингера для электрона, движущегося при  $r \gg 1$  в поле (1):

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \times \\ \times \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] + \\ + 2 \left[ E + \frac{1}{r} + \frac{d \cos \vartheta}{r^2} \right] \Psi = 0. \quad (2) \end{aligned}$$

Уравнение (2) допускает разделение радиальных и угловых переменных:

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(r)Z(\vartheta, \varphi), \quad (3)$$

где дипольно-сферические функции  $Z$  удовлетворяют уравнению

$$\begin{aligned} - \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Z}{\partial \varphi^2} \right] - \\ - 2d \cos \vartheta Z = \eta Z. \quad (4) \end{aligned}$$

В аксиально-симметричном потенциале (1) сохраняется проекция  $m$  орбитального момента электрона на ось диполя, поэтому  $Z = Z_{Lm}$ , где  $L \geq |m|$  — целое число, нумерующее при фиксированном  $m$  собственные значения  $\eta_{Lm}$  уравнения (4) в порядке их возрастания. При  $d \rightarrow 0$  выполняется соотношение  $\eta_{Lm} \rightarrow L(L+1)$ , так что  $L$  приобретает смысл обычного орбитального момента. Свойства  $Z$ -функций подробно описаны в работах [12–14].

Дипольно-сферические функции могут быть разложены в ряд по сферическим гармоникам:

$$Z_{Lm}(\vartheta, \varphi) = \sum_{l \geq |m|} a_{Ll}^m(d) Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (5)$$

Подставляя разложение (5) в уравнение (4), получим рекуррентные соотношения для коэффициентов  $a_{Ll}^m$ :

$$\begin{aligned} - 2d \left[ \frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1} \right]^{1/2} a_{Ll-1}^m + [l(l+1) - \eta_{Lm}] a_{Ll}^m - \\ - 2d \left[ \frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} a_{Ll+1}^m = 0. \end{aligned}$$

Радиальные функции  $R(r)$  удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) - \frac{\eta}{r^2} R + 2 \left( E + \frac{1}{r} \right) R = 0, \quad (6)$$

совпадающему по виду с радиальным уравнением Шредингера в кулоновском поле. Из (6) следует асимптотика радиальных волновых функций  $R(r)$  связанных состояний электрона при  $r \gg 1$ :

$$R(r \gg 1) \approx N r^{1/\kappa-1} e^{-\kappa r}, \quad (7)$$

где  $\kappa = \sqrt{-2E}$ ,  $N$  — нормировочный множитель.

Нормировочный множитель  $N$  волновой функции  $\Psi$  электрона при  $r \gg 1$  определяется из условия сшивания с волновой функцией электрона при  $r \gtrsim 1$ , рассчитанной, например, методами квантовой химии. Для численных расчетов в данной работе используются нормировочный множитель  $N$  и уровни энергии  $E$  связанных состояний электрона из аналитического решения [12] уравнения Шредингера для электрона в потенциале (1):

$$N = \frac{(-1)^{n_r} 2^\nu}{\nu^{\nu+1} \sqrt{n_r!} \Gamma(\rho_{Lm} + \nu + 1/2)}, \quad E = -\frac{1}{2\nu^2}, \quad (8)$$

где  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  — радиальное квантовое число,  $\rho_{Lm} = (\eta_{Lm} + 1/4)^{1/2}$ ,  $\nu = n_r + \rho_{Lm} + 1/2$ . Нецелое число  $\nu$  аналогично главному квантовому числу в атоме водорода.

### 3. ПОТЕНЦИАЛ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В приближении Борна–Оппенгеймера гамильтониан внешнего электрона, движущегося в поле двух одинаковых, но по-разному ориентированных в пространстве молекулярных остовов (рис. 1), имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2), \quad (9)$$

где потенциалы остовов имеют асимптотику (1):

$$V_{1,2}(\mathbf{r}) \approx -\frac{1}{r} - \frac{\mathbf{d}_{1,2} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \quad \text{при } r \gg 1,$$

$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \mathbf{r}_2$ ,  $\mathbf{R}$  — вектор межмолекулярной оси,  $|\mathbf{d}_1| = |\mathbf{d}_2| = d$ .

Решение  $\psi_I$  уравнения Шредингера с гамильтонианом (9), соответствующее локализации электрона на первом молекулярном остове, удовлетворяет граничному условию

$$\psi_I \rightarrow \Psi_1 \quad \text{при } r_1 \ll R, \quad (10)$$

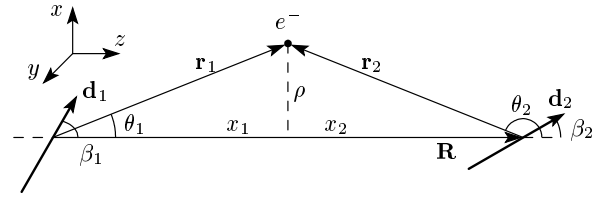


Рис. 1. Геометрия системы «внешний электрон в поле молекулярных остовов»

где  $\Psi_1$  является решением невозмущенного уравнения Шредингера

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_1(\mathbf{r}_1) - E_1 \right] \Psi_1 = 0. \quad (11)$$

В области  $r_1 \ll R$ ,  $r_2 \approx R$  потенциальную энергию  $V_2(\mathbf{r}_2)$  в выражении (9) можно рассматривать как возмущение. При этом невозмущенное уравнение имеет вид (11). Обозначим возмущенную энергию как  $E_I$ . Полагая, что  $1/r_2 \approx 1/R + \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_1/R^3$ , с точностью до членов порядка  $R^{-2}$  имеем

$$E_I = E_1 - \frac{1}{R} - \frac{d \cos \epsilon_2}{R^2} + \frac{d_e \cos \epsilon_1}{R^2} + O\left(\frac{1}{R^3}\right), \quad (12)$$

где  $d_e$  есть проекция дипольного момента электрона  $\mathbf{d}_e = -\langle \Psi_1 | \mathbf{r}_1 | \Psi_1 \rangle$  в состоянии  $\Psi_1$  на направление дипольного момента остова  $\mathbf{d}_1$  (очевидно, что вектор  $\mathbf{d}_e$  направлен вдоль  $\mathbf{d}_1$ , поэтому  $d_e = \pm |\mathbf{d}_e|$ ),  $\epsilon_{1,2}$  — углы между векторами  $\mathbf{d}_{1,2}$  и межмолекулярной осью. Из выражения (12) видно, что точного резонанса энергий электрона, локализованного на различных остовах, нет, так как член порядка  $R^{-2}$  зависит от взаимной ориентации молекулярных остовов. Это и приводит к возникновению упомянутого выше геометрического дефекта резонанса.

Используя выражения (3), (5) и (7), запишем волновую функцию электрона в невозмущенном потенциале молекулярного остова 1 в жестко связанной с остовом системе координат  $\{x'_1, y'_1, z'_1\}$ , ось  $z'_1$  которой направлена вдоль  $\mathbf{d}_1$ , при  $1 \ll r_1 \ll R$ :

$$\Psi_1 \approx N r_1^{1/\kappa-1} e^{-\kappa r_1} \sum_{l \geq |m|} a_{Ll}^m Y_{lm}(\vartheta_1, \varphi_1), \quad (13)$$

где  $\kappa = \sqrt{-2E_1}$ ;  $\vartheta_1, \varphi_1$  — угловые координаты вектора  $\mathbf{r}_1$  в системе  $\{x'_1, y'_1, z'_1\}$ .

При переходе в связанную с межмолекулярной осью систему координат  $\{x, y, z\}$ , ось  $z$  которой направлена вдоль вектора  $\mathbf{R}$ , выражение (13) для волновой функции  $\Psi_1$  запишется в виде [15]

$$\Psi_1 \approx N r_1^{1/\kappa-1} e^{-\kappa r_1} \sum_{l \geq |m|} a_{l,l}^m \times \sum_{k=-l}^l D_{km}^l(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) Y_{lk}(\theta_1, \phi_1). \quad (14)$$

Здесь  $D_{km}^l(\alpha, \beta, \gamma)$  —  $D$ -функция Вигнера;  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  — углы Эйлера для перехода от системы координат  $\{x, y, z\}$  к  $\{x'_1, y'_1, z'_1\}$ ;  $\theta_1, \phi_1$  — угловые координаты вектора  $\mathbf{r}_1$  в системе  $\{x, y, z\}$ .

Для вычисления потенциала обменного взаимодействия необходимо знать волновую функцию  $\psi_I$  в области  $r_1 \sim r_2 \sim R/2$ . В этой области потенциальные энергии  $V_1(\mathbf{r}_1)$  и  $V_2(\mathbf{r}_2)$  имеют одинаковый порядок величины, поэтому уже нельзя рассматривать  $V_2$  как возмущение по отношению к  $V_1$ . С точностью до членов порядка  $R^{-1}$  в гамильтониане (9) и выражении (12) для  $E_I$  запишем уравнение Шредингера для волновой функции  $\psi_I$  в области  $r_1 \sim r_2 \sim R/2$ :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} - E_1 + \frac{1}{R} \right] \psi_I = 0. \quad (15)$$

В соответствии с методом Ландау–Херринга решение уравнения (15) ищем в виде

$$\psi_I = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \chi_1(\mathbf{r}_1). \quad (16)$$

После подстановки (16) в (15) и отбрасывания всех членов порядка  $r_1^{-2}$ , в частности, в выражениях для  $\nabla^2 \chi_1$  и  $\nabla \Psi_1 \nabla \chi_1$ , получаем следующее уравнение для  $\chi_1(\mathbf{r}_1)$ :

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi_1}{\partial r_1^2} - \left( \frac{1}{\Psi_1} \frac{\partial \Psi_1}{\partial r_1} + \frac{1}{r_1} \right) \frac{\partial \chi_1}{\partial r_1} + W_1 \chi_1 = 0, \quad (17)$$

где

$$W_1 = \frac{1}{R} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|}.$$

Из (10) следует граничное условие

$$\chi_1(\mathbf{r}_1) \rightarrow 1 \quad \text{при } r_1 \rightarrow 0. \quad (18)$$

Пользуясь тем, что при  $r_1 \sim R/2$

$$\frac{1}{\Psi_1} \frac{\partial \Psi_1}{\partial r_1} = -\kappa + O\left(\frac{1}{R}\right),$$

и пренебрегая второй производной  $\chi_1''$ , приведем уравнение (17) к виду

$$\kappa \frac{d\chi_1}{dr_1} + W_1 \chi_1 = 0. \quad (19)$$

Пренебрежение второй производной в (17) допустимо при  $\kappa R \gg 1$ . Это условие следует из оценок

$\chi_1'$  в уравнении (19) и  $\chi_1''$  в проинтегрированном по  $r_1$  уравнении (19). Решение уравнения (19), удовлетворяющее граничному условию (18), имеет вид

$$\chi_1(\mathbf{r}_1) = \left[ \frac{r_1 + r_2 - R \cos \theta_1}{R(1 - \cos \theta_1)} \right]^{1/\kappa} \exp\left(-\frac{r_1}{\kappa R}\right). \quad (20)$$

Выражение для волновой функции  $\psi_{II}$  электрона, локализованного на втором остове в состоянии с невозмущенной энергией  $E_2 = E_1$ , в системе координат  $\{x, y, z\}$  получается перестановкой индексов  $1 \leftrightarrow 2$  в выражениях (14), (16) и (20) для  $\psi_I$  и заменой в (20) знака перед косинусом на «+», так как аргументом косинуса в (20) фактически является угол между радиус-вектором электрона и межмолекулярной осью, т.е. для  $\chi_2$  этот угол будет  $\pi - \theta_2$ . Чтобы избежать сложностей, связанных с вырождением в аксиально-симметричном поле уровней энергии с  $\pm|m|$ , ограничимся рассмотрением состояний с  $m = 0$ . Этот случай представляется наиболее интересным, так как именно в этих состояниях наиболее заметно влияние несферического дипольного потенциала. В случае  $m = 0$  резонансными будут только два состояния:  $\psi_I$  и  $\psi_{II}$ .

Функция  $\Delta E \equiv 2 \langle \psi_{II} | \hat{H} | \psi_I \rangle = 2 H_{II,I}$  является потенциалом одноэлектронного обменного взаимодействия. В методе Ландау–Херринга эта функция выражается в виде поверхностного интеграла [3–6]:

$$\Delta E(R) = \int_S (\psi_I^* \nabla \psi_{II} - \psi_{II}^* \nabla \psi_I) d\mathbf{S}, \quad (21)$$

где  $S$  — плоскость, перпендикулярная вектору  $\mathbf{R}$  и пересекающая его в точке, для которой  $x_{1,2} \sim R/2$  (напомним, что  $x_1 + x_2 = R$ , см. рис. 1). Вектор внешней нормали  $\mathbf{n}$  к плоскости  $S$  считается направленным от первого остова ко второму:  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ .

При условии  $\kappa R \gg 1$  в области, где  $r_{1,2} \sim R/2$ , волновые функции  $\psi_{I,II} \sim \exp(-\kappa r_{1,2})$ , как это непосредственно видно из (14) и (20). Поэтому  $|\nabla \psi_I| \sim \exp(-\kappa r_1)$ . Вводя полярные координаты  $\{\rho, \phi\}$  (угол  $\phi$  отсчитывается от положительного направления оси  $x$  системы  $\{x, y, z\}$ ) на плоскости  $S$  с центром в точке пересечения ее с  $\mathbf{R}$ , для одного из интегралов в (21) имеем оценку:

$$\int_S \psi_{II}^* \nabla \psi_I d\mathbf{S} \sim \int_0^\infty e^{-\kappa(r_1+r_2)} \rho d\rho. \quad (22)$$

При малых  $\rho$

$$r_{1,2} \approx x_{1,2} + \frac{\rho^2}{2x_{1,2}}$$

и  $r_1 + r_2 \sim R + \rho^2/R$ , поэтому соотношение (22) переписывается в виде

$$\int_S \psi_{II}^* \nabla \psi_I d\mathbf{S} \sim e^{-\kappa R} \int_0^\infty e^{-\kappa \rho^2/R} d\rho^2 = \frac{R}{\kappa} e^{-\kappa R}. \quad (23)$$

Как видно из (23), структура подынтегрального выражения в (21) такова, что при  $\kappa R \gg 1$  основной вклад в интеграл (21) дает только узкая область на плоскости  $S$  вблизи оси  $\mathbf{R}$ , где  $\rho \ll R$ . В этой области  $\theta_1 \approx x_1/R \sim \rho/R \ll 1$ , поэтому для сферических функций  $Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)$  в (14) можно использовать асимптотическое разложение [15]

$$Y_{lm}(\theta, \phi)|_{\theta \ll 1} \approx \frac{i^{m+|m|}}{|m|! 2^{|m|}} \times \sqrt{\frac{(2l+1)(l+|m|)!}{4\pi(l-|m|)!}} \theta^{|m|} e^{im\phi}.$$

Используя теперь для  $\chi_{1,2}$  приближенные выражения, справедливые вблизи оси  $\mathbf{R}$ , где  $\theta_1, \pi - \theta_2 \ll 1$ ,

$$\chi_1(r_1) \approx \left(\frac{R}{x_2}\right)^{1/\kappa} \exp\left(-\frac{x_1}{\kappa R}\right),$$

$$\chi_2(r_2) \approx \left(\frac{R}{x_1}\right)^{1/\kappa} \exp\left(-\frac{x_2}{\kappa R}\right),$$

а также то, что с точностью до членов порядка  $R^{-1}$  выполняются соотношения  $\nabla \psi_I \approx -\kappa \psi_I \mathbf{n}$ ,  $\nabla \psi_{II} \approx \kappa \psi_{II} \mathbf{n}$ , получим следующее выражение для потенциала обменного взаимодействия при  $m = 0$  и  $\kappa R \gg 1$ :

$$\Delta E = \Delta_0(R) \sum_{l_1, l_2 \geq 0} a_{Ll_1}^0 a_{Ll_2}^0 \sum_{|k| \leq l_2} \frac{(-1)^{l_2+k}}{|k|! 2^{|k|} (\kappa R)^{|k|}} \times \times D_{k0}^{l_1}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) D_{k0}^{l_2}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \times \times \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(l_1+|k|)!(l_2+|k|)!}{(l_1-|k|)!(l_2-|k|)!}}, \quad (24)$$

где обозначено

$$\Delta_0(R) = N^2 e^{-\kappa R} R^{2/\kappa-1} e^{-1/\kappa}.$$

Поскольку вычисления проводятся в первом исчезающем порядке по  $R^{-1}$ , из суммы по  $k$  в выражении (24) следует оставить только слагаемое с  $k = 0$ . Кроме того, учтем, что функция Вигнера  $D_{00}^l$  фактически зависит только от аргумента  $\beta$ . Таким образом,

$$\Delta E(R, \beta_1, \beta_2) = \Delta_0(R) \sum_{l_1, l_2 \geq 0} (-1)^{l_2} a_{Ll_1}^0 a_{Ll_2}^0 \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \times \times D_{00}^{l_1}(0, \beta_1, 0) D_{00}^{l_2}(0, \beta_2, 0). \quad (25)$$

В системе координат  $\{x', y', z'\}$  с осью  $z'$ , направленной вдоль дипольного момента молекулы, волновая функция внешнего электрона при  $m = 0$  аксиально-симметрична, поэтому в первом приближении значение волновой функции в узкой области между центрами молекулярных частиц может зависеть только от полярного угла межмолекулярной оси в системе  $\{x', y', z'\}$ , который совпадает с углом Эйлера  $\beta$  (или  $\pi - \beta$ ). По этой причине потенциал обменного взаимодействия (25) не содержит зависимости от углов Эйлера  $\alpha, \gamma$ . В общем случае  $m \neq 0$  это, конечно, неверно.

Выражение (25) для потенциала обменного взаимодействия при  $L > 0$  справедливо при условии, что орбитальный момент внешнего электрона связан с осью диполя  $\mathbf{d}$ , а не с межмолекулярной осью. Критерием этого (без учета релятивистских взаимодействий) является требование, чтобы среднее расстояние между уровнями энергии электрона при фиксированном  $L$  и различных значениях проекции момента  $m = -L \dots L$  на ось диполя было много больше, чем расстояние между уровнями с различными проекциями  $m'$  на межмолекулярную ось. Этот критерий при  $R \gg 1$  может нарушаться при очень малых значениях дипольного момента остова  $d$ . Далее предполагается, что значения  $d$  не слишком малы, так что сформулированное условие применимости формулы (25) выполняется.

#### 4. РЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА

Вероятность резонансной перезарядки в результате столкновения нейтральной молекулы с молекулярным ионом при заданном прицельном параметре соударения  $b$  равна [2]

$$P = \sin^2 \zeta(b), \quad \zeta(b) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta}{2} dt, \quad (26)$$

где  $\Delta(R)$  — потенциал обменного взаимодействия молекулы с молекулярным ионом с учетом вращения остовов.

Будем считать, что ион и молекула движутся по прямолинейным траекториям:  $R^2 = b^2 + v^2 t^2$ , где  $v$  — относительная скорость сталкивающихся частиц. С указанной зависимостью  $R(t)$  и при больших

прицельных параметрах  $\kappa b \gg 1$  выражение для  $\zeta(b)$  можно представить в виде

$$\zeta(b) = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{\pi b}{2\kappa}} \Delta(b). \quad (27)$$

В выражении для сечения резонансной перезарядки

$$\sigma_r = \int_0^\infty 2\pi b \sin^2 \zeta(b) db$$

величину  $\sin^2 \zeta$  под интегралом можно заменить на  $1/2$  при тех прицельных параметрах столкновения  $b$ , для которых выполняется условие  $|\zeta(b)| \gg 1$ . Область резонансной перезарядки ограничивается значениями  $b$ , для которых  $|\zeta(b)| \sim 1$ . Более точное условие для определения сечения резонансной перезарядки имеет вид [16]

$$|\zeta(R_0)| = 0.28, \quad (28)$$

при этом  $\sigma_r = \pi R_0^2/2$ .

Для того чтобы получить потенциал обменного взаимодействия  $\Delta(R)$  с учетом вращения остовов, усредним выражение (25) для  $\Delta E(R, \beta_1, \beta_2)$  по вращательным состояниям молекулы и молекулярного иона. Как обсуждается ниже, указанное усреднение аналогично хорошо известному в классической механике приближению Ван дер Поля:

$$\Delta(R) = \langle J_1, M_1, K_1, J_2, M_2, K_2 | \times \\ \times \Delta E(R, \beta_1, \beta_2) | J_1, M_1, K_1, J_2, M_2, K_2 \rangle, \quad (29)$$

где

$$|J_1, M_1, K_1, J_2, M_2, K_2\rangle = \frac{\sqrt{(2J_1+1)(2J_2+1)}}{8\pi^2} \times \\ \times D_{M_1 K_1}^{J_1*}(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) D_{M_2 K_2}^{J_2*}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \quad (30)$$

есть произведение вращательных волновых функций молекул, которые для общности считаются молекулами типа симметричного волчка. Дипольный момент остова  $\mathbf{d}$  предполагается направленным вдоль оси симметрии волчка;  $J, M, K$  — соответственно полный момент импульса молекулярной частицы, его проекции на межмолекулярную ось и ось волчка.

Выполняя фактическое вычисление в (29) с использованием известного выражения для интеграла от трех  $D$ -функций Вигнера [15], получим

$$\Delta(R) = \\ = \Delta_0(R) \sum_{l_1, l_2 \geq 0} (-1)^{l_2} a_{Ll_1}^0 a_{Ll_2}^0 \sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)} \times \\ \times C_{J_1 M_1 l_1 0}^{J_1 M_1 K_1} C_{J_1 K_1 l_1 0}^{J_1 K_1} C_{J_2 M_2 l_2 0}^{J_2 M_2 K_2} C_{J_2 K_2 l_2 0}^{J_2 K_2}. \quad (31)$$

Проведенное в (31) усреднение законно, если частота вращения молекул  $\omega_{rot} \sim J/I$ , где  $I$  — момент инерции молекулы, много больше частоты туннелирования электрона  $\omega_t \sim \Delta E \sim \Delta_0(R)$  через потенциальный барьер между остовами. В общем случае это означает, что выражение (31) справедливо при  $J \gg 1$ . Для применимости (31) к вычислению сечения резонансной перезарядки можно получить более конкретное условие. Из соотношений (27), (28) следует оценка  $\Delta_0(b)$  на границе области резонансной перезарядки  $b = R_0$ :

$$\Delta_0(R_0) \sim v \sqrt{\frac{\kappa}{R_0}} \sim v \sqrt{\frac{|E|}{\kappa R_0}},$$

где  $E$  — энергия связи внешнего электрона в молекуле. Оценивая молекулярный момент инерции  $I \sim \mu a^2$ , где  $\mu$  — масса,  $a$  — характерный размер молекулярного остова, перепишем условие  $\omega_{rot} \gg \omega_t$ , достаточное для применимости формулы (31) в случае резонансной перезарядки, в виде

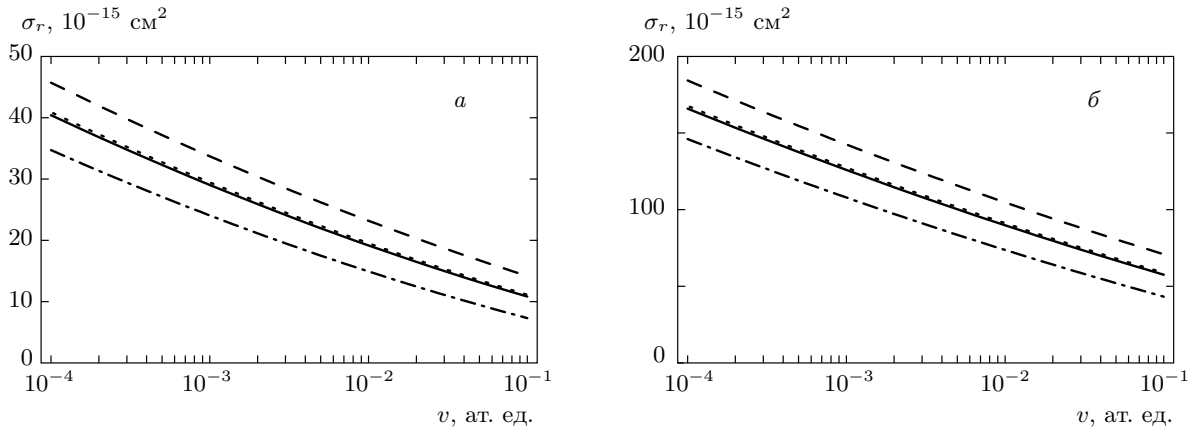
$$\sqrt{E_{rot}} \gg \sqrt{E_k |E|} \frac{a}{\sqrt{\kappa R_0}}, \quad (32)$$

где  $E_{rot} \sim J^2/I$  — вращательная энергия остова,  $E_k \sim M v^2$  — кинетическая энергия поступательного движения остовов. Учитывая, что  $\kappa R_0 \gg 1$ ,  $a \sim 1$ , перепишем условие (32) как

$$E_{rot} \sim E_k |E|. \quad (33)$$

Из (33) следует, что при  $\mu \sim 10$  а.е.м.,  $|E| \sim 1$ ,  $v \sim 10^{-3}$  вращательное число  $J \sim 10$ . Кроме того, условие (33) означает, что выражение (31) применимо для описания резонансной перезарядки в среде в состоянии термодинамического равновесия.

Усредненный по вращательному состоянию остовов потенциал обменного взаимодействия (31), как и неусредненный потенциал (25), зависят от ориентации остовов относительно межмолекулярной оси. При фиксированных квантовых числах  $J_{1,2}, K_{1,2}$  эта ориентация задается проекциями  $M_1, M_2$  моментов остовов на межмолекулярную ось. В соответствии с условиями (27), (28) сечение обменного взаимодействия также должно зависеть от проекций  $M_1, M_2$ . Очевидно, что наиболее сильно такая ориентационная зависимость должна проявляться при  $K_1 = J_1, K_2 = J_2$ . На рис. 2 приведены результаты расчетов сечения резонансной перезарядки с параметрами потенциала остова  $N$  и  $E$  из формулы (8). Состояние связанного с остовом электрона характеризуется квантовыми числами состояния объединенного атома  $n, L, m$ , где  $n \equiv n_r + L + 1$ ,  $n_r$  — введенное в



**Рис. 2.** Сечение резонансной перезарядки для столкновения полярной молекулы с молекулярным ионом при  $d = 0.6$  ат.ед. Внешний электрон молекулы находится в состоянии  $2s\sigma$  (*a*),  $3s\sigma$  (*б*). Вращательные числа остовов:  $J_1 = J_2 = 10, K_1 = K_2 = 10$ . Штриховые линии соответствуют максимальному значению сечения резонансной перезарядки, штрихпунктирные — минимальному. Сплошные линии — сечение, усредненное по проекциям  $M_1, M_2$  моментов остовов. Пунктирные линии соответствуют сечению, вычисленному с потенциалом обменного взаимодействия (34)

разд. 2 радиальное квантовое число. Из рис. 2 видно, что указанная ориентационная зависимость, действительно, имеет место. Однако практически наиболее интересно значение сечения, усредненного по проекциям моментов остовов  $M_1, M_2$ . Как показывает соответствующий расчет, при  $L = 0$  и значениях  $d \lesssim 1.5 D \approx 0.6$  ат.ед. в сумме по  $l_1, l_2$  в (31) можно пренебречь примесью состояний с  $l_{1,2} \neq 0$ . Тогда для  $\Delta(R)$  получается независящее от вращательных квантовых чисел остовов выражение:

$$\Delta(R) \approx N^2 e^{-\kappa R} R^{2/\kappa-1} e^{-1/\kappa} [a_{00}^0(d)]^2, \quad (34)$$

что в соответствии с (27), (28) приводит к независящему от вращательного состояния остовов сечению резонансной перезарядки. Как видно на рис. 2, усредненное по проекциям  $M_1, M_2$  сечение практически совпадает с сечением, вычисленным с потенциалом обменного взаимодействия (34). Если  $L \neq 0$ , то при отбрасывании в (31) членов с  $l_{1,2} \neq L$  сохраняется зависимость потенциала обменного взаимодействия от проекций  $M_1, M_2$  и усреднение по ним возможно только численно.

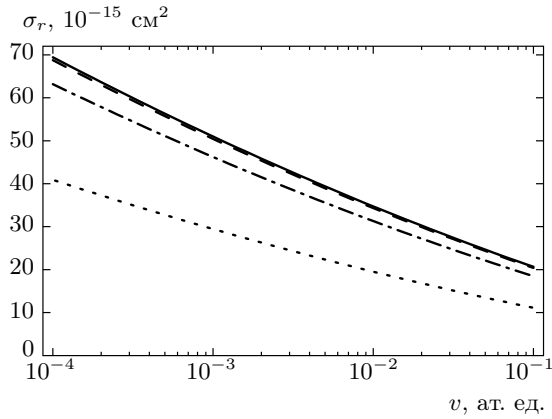
Выражение (34) для потенциала обменного взаимодействия при  $L = 0, m = 0$  отличается от аналогичного выражения [6] для  $s$ -электрона в сферически-симметричном потенциале лишь наличием множителя  $[a_{00}^0(d)]^2$ . Предельному случаю  $d = 0$ , когда  $a_{00}^0 = 1$ , соответствует резонансная перезарядка атома водорода на протоне  $H(ns) + H^+$ . В состояниях с  $L = 0, m = 0$  дипольный потенциал создает допол-

нительное, в сравнении с кулоновским, притяжение к остову, что приводит с ростом  $d$  к быстрому увеличению энергии связи электрона с остовом  $|E| = \kappa^2/2$  и, вследствие экспоненциальной зависимости потенциала обменного взаимодействия (34) от  $\kappa$ , к уменьшению  $R_0$  в (28). Влияние величины дипольного момента остова  $d$  на сечение резонансной перезарядки показано на рис. 3.

### 5. КВАЗИРЕЗОНАНСНАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ ДЕФЕКТЕ РЕЗОНАНСА

Выше рассматривался процесс перезарядки полярной молекулы на собственном молекулярном ионе как резонансный. Это верно, если потенциал обменного взаимодействия  $\Delta(R)$  много больше геометрического дефекта резонанса  $k(R)$ , равного разности энергий состояний, отвечающих локализации электрона на разных остовах. Аналогично тому, как это было сделано при вычислении потенциала обменного взаимодействия  $\Delta(R)$ , усредним разность  $E_I - E_{II}$  электронных энергий (12) по вращательным состояниям молекулы и молекулярного иона (30). В результате для  $k(R)$  получаем в первом исчезающем порядке по  $R^{-1}$ :

$$k(R) = \frac{D}{R^2} \left[ \frac{M_1 K_1}{J_1(J_1 + 1)} + \frac{M_2 K_2}{J_2(J_2 + 1)} \right], \quad (35)$$



**Рис. 3.** Усредненное по проекциям  $M_1, M_2$  сечение резонансной перезарядки для столкновения полярной молекулы с молекулярным ионом для различных значений дипольного момента молекулярного остова  $d$ . Внешний электрон молекулы находится в состоянии  $2s\sigma$ :  $d = 0.6$  (пунктирная линия),  $0.3$  (штрихпунктирная),  $0.1$  (штриховая) ат. ед.; сплошная линия — сечение резонансной перезарядки  $H(2s) + H^+$

где  $D = d + d_e$  — полный дипольный момент молекулы. Каждое слагаемое в выражении (35) имеет смысл штарковского смещения терма нейтральной полярной молекулы [15], составленной из первого или второго остова и связанного с ним внешнего электрона, в электрическом поле молекулярного иона с напряженностью порядка  $1/R^2$ . Это естественный результат, поскольку без учета электростатического взаимодействия энергия системы «молекула + молекулярный ион» не зависела бы от того, на какой из молекулярных частиц локализован электрон.

Используя оценки

$$k(R_0) \sim \frac{D}{R_0^2}, \quad \zeta(R_0) \sim \sqrt{\frac{R_0}{\kappa}} \frac{\Delta(R_0)}{v} \sim 1$$

(см. (27), (28)), из которых следует, что  $\Delta(R_0) \sim v\sqrt{\kappa/R_0}$ , запишем условие  $|\Delta(R_0)| \gg |k(R_0)|$ , при котором процесс перезарядки можно считать резонансным, в виде

$$v \gg \frac{D}{\sqrt{\kappa}R_0^{3/2}}. \tag{36}$$

Полагая  $\kappa \approx 1$ ,  $R_0 \approx 10$ ,  $D \approx 1$ , получаем, что условие (36) нарушается в области  $v \lesssim 10^{-3} \dots 10^{-2}$ . Таким образом, процесс перезарядки в случае молекул типа симметричного волчка при малых относительных скоростях столкновения должен рассматри-

ваться как квазирезонансный. Характерный размер  $R_c$  для квазирезонансного процесса определяется из условия

$$|\Delta(R_c)| = |k(R_c)|.$$

Поскольку  $\Delta$  зависит от  $R$  экспоненциально, а  $k$  лишь степенным образом, в окрестности  $R = R_c$  дефект резонанса можно считать постоянным и равным  $k_c \equiv k(R_c) = \text{const}$ . Тогда согласно формуле Розена–Зинера–Демкова вероятность квазирезонансной перезарядки в результате столкновения с заданным прицельным параметром  $b$  и относительной скоростью сталкивающихся частиц  $v$  есть [16]

$$P = \frac{\sin^2 \zeta(b)}{\text{ch}^2(\alpha/x)}, \tag{37}$$

где величина  $\zeta(b)$  введена в (26),  $\alpha = \pi k_c/2\kappa v$ ,  $x = \sqrt{1 - b^2/R_c^2}$ .

Соответствующее вероятности (37) сечение квазирезонансной перезарядки имеет вид [16]

$$\sigma_{qr} = \begin{cases} 1/2 \pi R_c^2 f(\alpha), & \text{если } R_c < R_0, \\ 1/2 \pi R_0^2, & \text{если } R_c > R_0, \end{cases} \tag{38}$$

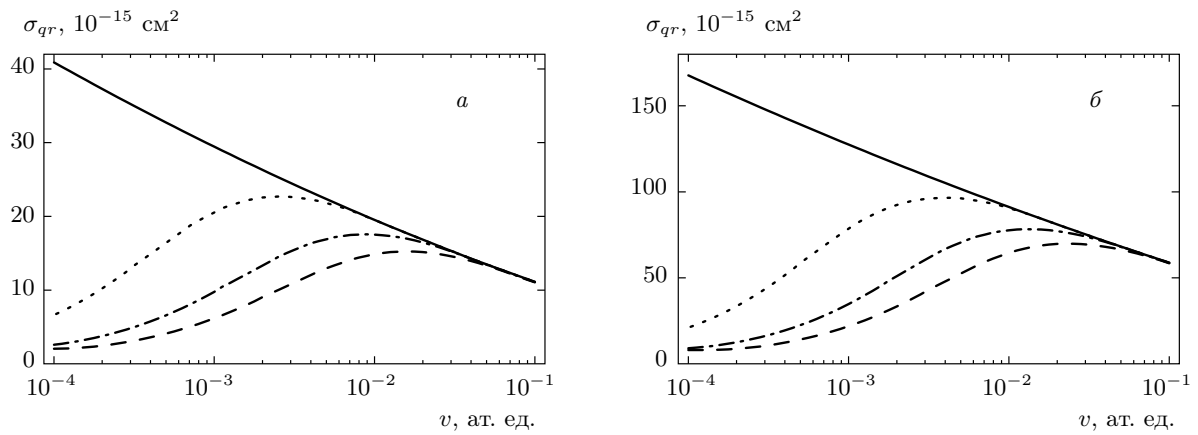
где

$$f(\alpha) = \int_0^1 \frac{2x dx}{\text{ch}^2(\alpha/x)}.$$

Выражение (38) справедливо при условии  $\kappa R_c \gg 1$ .

На рис. 4 приведены результаты расчета сечения квазирезонансной перезарядки при тех же параметрах движения внешнего электрона, что и на рис. 2. Для  $\zeta(b)$  было использовано независящее от ориентации остовов выражение, получаемое с использованием потенциала обменного взаимодействия (34). При этом геометрический дефект резонанса  $k(R)$ , а следовательно, и  $R_c, k_c$  в соответствии с формулой (35) существенно зависят от проекций моментов остовов  $M_1, M_2$  на межмолекулярную ось ( $J_{1,2}, K_{1,2}$  считаем фиксированными). Поэтому сечение  $\sigma_{qr}$  также существенно зависит от  $M_1, M_2$ . На рис. 4 представлены графики сечения  $\sigma_{qr}$ , усредненного по проекциям  $M_1, M_2$ . Как видно, при уменьшении относительной скорости сталкивающихся частиц электростатическое взаимодействие между ними может приводить к изменению характера перезарядки с резонансной на квазирезонансную. Сечение перезарядки, вычисленное с учетом возникающего геометрического дефекта резонанса, имеет характерный для нерезонансных процессов максимум в зависимости от скорости сталкивающихся частиц.





**Рис. 4.** Усредненное по проекциям  $M_1, M_2$  сечение квазирезонансной перезарядки для столкновения полярной молекулы с молекулярным ионом при  $d = 0.6$  ат. ед. и  $K_1 = K_2 = 5$  (штриховые линии), 3 (штрихпунктирные), 1 (пунктирные). Внешний электрон молекулы находится в состоянии  $2s\sigma$  (а),  $3s\sigma$  (б). Угловые моменты остовов  $J_1 = J_2 = 10$ . Сплошные линии соответствуют сечению резонансной перезарядки, вычисленному с потенциалом обменного взаимодействия (34)

Результаты, полученные выше для молекул типа симметричного волчка, в частности, выражения (31) для потенциала обменного взаимодействия и (35) для геометрического дефекта резонанса, переносятся на случай двухатомных полярных молекул при замене в соответствующих формулах проекции момента импульса остова на ось волчка  $K$  квантовым числом  $\Lambda$  — проекцией полного орбитального момента электронов двухатомной молекулы на ее ось. При этом для  $\Sigma$ -термов ( $\Lambda = 0$ ) двухатомной молекулы  $k(R) \sim 1/R^4$  и процесс перезарядки можно считать резонансным во всем допустимом интервале скоростей столкновения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Смирнов, *Асимптотические методы в теории атомных столкновений*, Наука, Москва (1973).
2. Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов, *Медленные атомные столкновения*, Энергоатомиздат, Москва (1990).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
4. С. Herring, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 631 (1962).
5. С. Herring and M. Flicker, *Phys. Rev.* **134**, A362 (1964).
6. M. I. Chibisov and R. K. Janev, *Phys. Rep.* **166**, 1 (1988).
7. V. Yu. Lazur, M. V. Khoma, and R. K. Janev, *Phys. Rev. A* **73**, 032723 (2006).
8. M. V. Khoma, M. Imai, O. M. Karbovanets et al., *Chem. Phys.* **352**, 142 (2008).
9. M. V. Khoma, O. M. Karbovanets, M. I. Karbovanets, and R. J. Buenker, *Phys. Scripta* **78**, 065201 (2008).
10. М. И. Чибисов, *ЖЭТФ* **76**, 1898 (1979).
11. M. V. Khoma, V. Yu. Lazur, and R. K. Janev, *Phys. Rev. A* **80**, 032706 (2009).
12. Б. А. Зон, *ЖЭТФ* **102**, 36 (1992).
13. P. G. Alcheev, V. E. Chernov, and B. A. Zon, *J. Mol. Spectrosc.* **211**, 71 (2002).
14. V. E. Chernov, I. Yu. Kiyani, H. Helm, and B. A. Zon, *Phys. Rev. A* **71**, 033410 (2005).
15. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
16. Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов, *Атомно-молекулярные процессы в задачах с решениями*, Наука, Москва (1988).