

ПЕРЕНОС СЛАБОСВЯЗАННОГО ЭЛЕКТРОНА ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ РИДБЕРГОВСКИХ АТОМОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ. II. ОБРАЗОВАНИЕ ИОННОЙ ПАРЫ И РЕЗОНАНСНОЕ ТУШЕНИЕ УРОВНЕЙ $Rb(nl)$ И $Ne(nl)$ АТОМАМИ Ca, Sr И Ba

А. А. Нарич^{a,b}, Е. С. Мирончук^b, В. С. Лебедев^{a,b}*

^a *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Московский физико-технический институт (Государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 февраля 2013 г.

Исследованы процессы переноса электрона при тепловых столкновениях ридберговских атомов с щелочноземельными атомами $Ca(4s^2)$, $Sr(5s^2)$ и $Ba(6s^2)$, способными к образованию отрицательных ионов с внешним p -электроном с малой энергией связи. Рассмотрены каналы образования ионной пары и резонансного тушения высоковозбужденных уровней атомов при переходах между ридберговскими ковалентными и ионными термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения частиц. Для селективно возбужденных nl -уровней с $l \ll n$ и для состояний с большими значениями орбитального момента $l = n - 1$, $n - 2$ проведено сравнение вкладов указанных каналов реакции в полное сечение опустошения ридберговских состояний атомов $Rb(nl)$ и $Ne(nl)$ в зависимости от главного квантового числа n . Продемонстрировано, что при невысоких значениях n преобладает вклад резонансного тушения, а при увеличении n доминирующим оказывается процесс образования ионной пары. Установлена сильная зависимость результатов для величин и положений максимумов сечений обоих процессов от энергии сродства щелочноземельного атома к электрону и от орбитального момента l высоковозбужденного атома. Показано, что в случае ридберговских атомов в состояниях с большими значениями $l \sim n - 1$ скорости процессов образования ионной пары и столкновительного тушения значительно ниже, чем для nl -уровней с $l \ll n$.

DOI: 10.7868/S0044451013100027

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования радиационных и столкновительных процессов с участием ридберговских атомов, а также эффектов их взаимодействия с нейтральными и заряженными частицами и внешними полями представляют интерес для ряда фундаментальных направлений атомно-молекулярной физики [1–4], квантовой оптики и квантовой информатики [5–8], для многочисленных приложений к спектроскопии [9, 10] и кинетике газов и плазмы [11–13], астрофизике и радиоастрономии [14]. Характерной особенностью столкновений ридберговских атомов

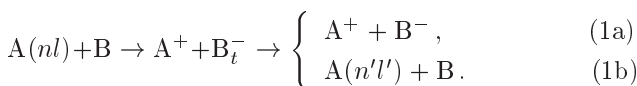
с нейтральными частицами является многообразие возможных физических механизмов взаимодействия в таких системах, приводящих к различным типам неупругих и квазиупругих переходов между высоковозбужденными уровнями, а также к процессам ионизации и переноса электрона. Поведение и величины вероятностей и сечений таких процессов определяются значениями главного и орбитального квантовых чисел ридберговского атома, скоростью столкновения и величиной дефекта энергии реакции. Наряду с этим эффективность и специфические особенности столкновительных процессов с участием ридберговских атомов в весьма значительной мере зависят от конкретного типа возмущающего атома или молекулы.

*E-mail: vlebedev@sci.lebedev.ru

Большое количество экспериментальных и теоретических работ посвящено изучению разнообразных процессов тепловых столкновений ридберговских атомов с нейтральными частицами, в том числе с атомами инертных газов и щелочных металлов, а также с полярными и неполярными молекулами. Основные результаты этих работ отражены в ряде обзорных статей и монографий [1, 2, 15].

В данной работе представлены результаты теоретического исследования процессов тепловых столкновений ридберговских атомов рубидия и неона с атомами $\text{Ca}(4s^2)$, $\text{Sr}(5s^2)$, $\text{Ba}(6s^2)$, способными к образованию отрицательных ионов с малой энергией связи 19–144 мэВ. Исследования подобного типа процессов тепловых столкновений с участием высоковозбужденных атомов представляют значительный интерес для экспериментов по образованию слабосвязанных атомарных и молекулярных анионов [16–22], а также тяжелых ридберговских систем, состоящих из положительного и отрицательного ионов [23, 24].

Для возмущающих атомов В щелочноземельных элементов одним из возможных результатов столкновения с ридберговским атомом $A(nl)$ является образование ионной пары $A^+ + B^-$ в конечном канале реакции. Для столкновений атомов Ne в ns - и nd -состояниях с атомами $\text{Ca}(4s^2)$ процесс образования ионной пары исследовался в работах [17, 25, 26]. Столкновения частиц $A(nl)$ и В могут приводить и к неупругим переходам между высоковозбужденными уровнями $nl \rightarrow n'l'$. Наряду с традиционным механизмом Ферми [27], обусловленным переходами между ридберговскими уровнями атома при рассеянии слабосвязанного электрона на возмущающей частице, еще один из возможных механизмов таких переходов происходит через стадию образования отрицательного B_t^- и положительного A^+ ионов [28]. Поэтому столкновительное опустошение ридберговских состояний частицами с малой энергией сродства к электрону может осуществляться по двум каналам:



Образование ионной пары (первый канал реакции) происходит, когда временно образующийся отрицательный ион B_t^- не распадается (выживает) в результате всех возможных пересечений ионного термина с ридберговскими ковалентными терминами. Резонансное тушение nl -состояний, обусловленное переходами между ридберговскими уровнями (второй канал реакции), имеет место, когда в конеч-

ном состоянии один из ковалентных термов системы $A(n'l') + B$ оказывается заселенным. Оба канала реакции (1) — результат неадиабатических переходов между ионным и ковалентными терминами квази-молекулы АВ, образующейся в ходе столкновения частиц.

Основная цель данной работы состоит в применении разработанного нами точного метода расчета матричных элементов ионно-ковалентной связи [29] к теоретическому анализу процессов образования ионной пары и резонансного тушения ридберговских уровней атомов $\text{Rb}(nl)$ и $\text{Ne}(nl)$ при тепловых столкновениях с атомами $\text{Ca}(4s^2)$, $\text{Sr}(5s^2)$, $\text{Ba}(6s^2)$. Рассматриваемые щелочноземельные атомы имеют существенно отличающиеся друг от друга энергии сродства к электрону от 19 мэВ для Ca до 144 мэВ для Ba. Выполнены детальные расчеты сечений указанных процессов и установлены абсолютные и относительные вклады каналов (1a) и (1b) в полное сечение опустошения ридберговских состояний. Наряду с обычно изучаемыми nl -состояниями атомов с малыми значениями орбитального момента $l \ll n$, селективно возбуждаемыми методами лазерной спектроскопии, мы провели исследования процессов образования ионной пары и резонансного тушения для атомов в состояниях с большими значениями $l \sim n - 1$. Ридберговские атомы в циркулярных состояниях ($l = |m| = n - 1$) имеют особенно большие радиационные времена жизни и привлекают интерес для приложений к квантовой информатике [6]. В то же время исследования процессов столкновения таких атомов с атомами, способными к образованию слабосвязанных отрицательных ионов, ранее не проводились.

В рамках классического описания относительно движения сталкивающихся атомов в статье получена система уравнений сильной связи для амплитуд исследуемых неадиабатических переходов и сформулирован самосогласованный способ точного расчета вероятностей и сечений как процессов образования ионной пары, так и резонансного тушения ридберговских уровней. При столкновениях ридберговских атомов с щелочноземельными атомами оба процесса переноса слабосвязанного электрона, (1a) и (1b), происходят через стадию образования отрицательного иона в p -состоянии. Помимо существенно различного характера дальнего действия внешнего электрона с нейтральным остовом аниона (дипольный потенциал в [29] и поляризонный потенциал в данной работе) это вносит определенную специфику в расчеты волновой функции аниона и матричных элементов перехода меж-

ду ионным и ридберговскими ковалентными термами квазимолекулы АВ по сравнению с рассмотренным в работе [29] случаем, когда в конечном канале реакции образуется молекулярный анион в s -состоянии. Для решения поставленной задачи мы используем точное выражение для параметра ионно-ковалентной связи, применимое для процессов с участием анионов в p -состояниях. Для этого случая также получено предельное выражение, соответствующее дипольному приближению.

Для нахождения волновых функций анионов $\text{Ca}^-(4s^2 4p^2 P_j)$, $\text{Sr}^-(5s^2 5p^2 P_j)$ и $\text{Ba}^-(6s^2 6p^2 P_j)$ в p -состояниях с различными компонентами тонкой структуры $j = 1/2, 3/2$ (так же, как и в работе [29] для случая сферически-симметричного s -состояния отрицательного иона) здесь использован метод R -матрицы на базисе DVR-функций (discrete variable representation functions). Однако в данном случае интегрирование радиального уравнения Шредингера в широкой области координат внешнего электрона проведено в эффективном потенциале, являющемся суперпозицией усеченного поляризованного и центробежного потенциалов. Конкретные расчеты сечений изучаемых здесь процессов выполнены на основе теории Ландау–Зинера [30], дополненной моделью работ [31–33] для распада отрицательного иона, находящегося в p -состоянии в кулоновском поле положительного иона.

В задачи работы входит получение зависимостей сечений образования ионной пары и резонансного тушения ридберговских состояний $\text{Rb}(nl)$ и $\text{Ne}(nl)$ от главного n и орбитального l квантовых чисел, квантового дефекта δ_l исходного nl -уровня и от энергии сродства возмущающего атома к электрону. Проведено сравнение величин сечений обоих каналов реакции (1) и определены области значений n , в которых доминирует процесс резонансного тушения либо образования ионной пары в опустошении ридберговского состояния атома. Особое внимание уделено анализу существующих приближенных методов расчета матричных элементов ионно-ковалентной связи для процессов с участием щелочноземельных анионов в p -состоянии и их сравнению с результатами точных расчетов. Все формулы работы записаны в системе атомных единиц $e = m_e = \hbar = 1$.

2. ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ АМПЛИТУД ПЕРЕХОДОВ

Рассмотрим движение внешнего электрона в поле, являющемся суперпозицией сферически-симмет-

ричного потенциала $V_{eA^+}(r')$ ионного остова ридберговского атома A^* ($V_{eA^+} \rightarrow -1/r'$ при $r' \rightarrow \infty$) и потенциала $V_{eB}(r)$ нейтральной возмущающей частицы В. В системе координат с началом в центре масс квазимолекулы A^*-B ее полный гамильтониан H определяется выражением

$$H = T_e + V_{eA^+}(r') + V_{eB}(r). \quad (2)$$

Здесь \mathbf{r} — радиус-вектор внешнего электрона относительно центра возмущающей частицы В, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ — его радиус-вектор относительно центра положительного иона A^+ , \mathbf{R} — радиус-вектор, соединяющий центры частиц A^* и В, T_e — оператор кинетической энергии электрона. При тепловых скоростях столкновения исследуемые в работе процессы преимущественно происходят при очень больших межъядерных расстояниях. Это позволяет пренебречь взаимодействием ионного остова A^+ атома A^* с атомом В и считать траекторию их относительного движения со скоростью \mathbf{v} прямолинейной: $\mathbf{R}(t) = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t$. В этих условиях можно пренебречь влиянием трансляционных факторов [30] (связанных с перецентрировкой волновых функций электрона и возникающих при переходе от одной системы координат к другой) и соответствующих неинерциальных эффектов, исследованных для столкновений ридберговских атомов с нейтральными частицами в ряде работ (см. [34] и приведенные там ссылки). Тогда при классическом описании относительного движения ядер в представлении прицельного параметра $\boldsymbol{\rho}$ уравнение Шредингера для нестационарной волновой функции Ψ слабосвязанного электрона можно записать в виде

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)] = [H_A(\mathbf{r}') + V_{eB}(\mathbf{r})] \Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)]. \quad (3)$$

Здесь $H_A(\mathbf{r}')$ — гамильтониан невозмущенного ридберговского атома в системе координат с началом, связанным с центром ионного остова A^+ ,

$$H_A = -\frac{\Delta_{\mathbf{r}'}}{2} + V_{eA^+}(r'), \quad H_A \psi_i(\mathbf{r}') = E_i \psi_i(\mathbf{r}'), \quad (4)$$

а $\psi_i(\mathbf{r}') = \mathcal{R}_{n_i l_i}(r') Y_{l_i m_i}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}'})$ и $E_i \equiv E_{n_i l_i} = -Ry / (n_i - \delta_{l_i})^2$ — волновая функция и энергия атома A^* в состоянии $|i\rangle \equiv |n_i l_i m_i\rangle$, δ_{l_i} — квантовый дефект $n_i l_i$ -уровня, учитывающий отклонение потенциала взаимодействия $V_{eA^+}(r')$ от чисто кулоновского.

Решение задачи о переносе электрона при столкновении ридберговского атома с щелочноземельными атомами, способными к образованию отрицательных ионов, требует также знания волновой функ-

ции $\Phi_\beta(\mathbf{r}) = \phi_{\nu_\beta \ell_\beta}(r) Y_{\ell_\beta m_\beta}(\mathbf{n}_r)$ аниона B^- . В одноэлектронном приближении эта функция является решением уравнения Шредингера в потенциале $V \equiv V_{eB}(r)$ с центром в ядре атома B :

$$\left[-\frac{\Delta_r}{2} + V(r)\right] \Phi_\beta(\mathbf{r}) = \varepsilon_\beta \Phi_\beta(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon_\beta = -\gamma^2/2$ — энергия аниона в состоянии $|\beta\rangle \equiv |\nu_\beta \ell_\beta m_\beta\rangle$, ℓ_β и m_β — его орбитальное и магнитное квантовые числа, ν_β — набор остальных квантовых чисел (например, компонента j тонкой структуры уровня). Для рассматриваемого нами случая щелочноземельных анионов $Ba^-(6s^2 6p^2 P_j)$, $Sr^-(5s^2 5p^2 P_j)$, $Ca^-(4s^2 4p^2 P_j)$ с малой энергией связи имеем $\ell_\beta = 1$, а $j_\beta = 1/2$ и $j_\beta = 3/2$.

В общем виде решение уравнения (3) может быть получено методом сильной связи при использовании комбинированного базиса, состоящего из волновых функций ридберговского атома, $\psi_k(\mathbf{r}')$, и отрицательного иона, $\Phi_\beta(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)] = & \sum_\beta a_\beta(t) \Phi_\beta(\mathbf{r}) \times \\ & \times \exp\left\{-i \int_{-\infty}^t U_\beta[R(t')] dt'\right\} + \\ & + \sum_k b_k(t) \psi_k(\mathbf{r}') \exp\left\{-i \int_{-\infty}^t U_k[R(t')] dt'\right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Суммирование по $k = n_k l_k m_k$ в (6) проводится по всем ридберговским состояниям, участвующим в процессах (1). При переходах между одним ионным термом квазимолекулы с заданными значениями ν_f и ℓ_f и множеством ридберговских ковалентных термов суммирование по β проводится по проекциям углового момента m_β . При учете вклада двух компонент тонкой структуры аниона с $j_\beta = 1/2, 3/2$ суммирование в первом члене в (6) проводится по j_β и m_β .

В области расстояний R , в которой происходят процессы (1a) и (1b), ковалентный U_i и ионный U_f термы квазимолекулы в начальном $|i\rangle \equiv |n_i l_i m_i\rangle$ и конечном $|f\rangle \equiv |\nu_f \ell_f m_f\rangle$ состояниях имеют вид

$$U_i = E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2(n_i - \delta_i)^2}, \quad U_f = \varepsilon_f - \frac{1}{R(t)}. \quad (7)$$

Подставляя (6) в уравнение (3), приходим к системе уравнений сильной связи для коэффициентов a_k и b_β :

$$\begin{aligned} i \frac{da_\beta(t)}{dt} = & \sum_k b_k(t) V_{\beta k}[\mathbf{R}(t)] \times \\ & \times \exp\left[-i(E_k - \varepsilon_\beta)t - i \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right], \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i \frac{db_k(t)}{dt} = & \sum_\beta a_\beta(t) V_{k\beta}[\mathbf{R}(t)] \times \\ & \times \exp\left[-i(\varepsilon_\beta - E_k)t + i \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right] + \\ & + \sum_{k'} b_{k'}(t) \tilde{V}_{kk'}[\mathbf{R}(t)] \exp[-i(E_{k'} - E_k)t]. \quad (9) \end{aligned}$$

В уравнения (8) и (9) входят матричные элементы переходов различных типов:

а) переходов $|n_k l_k m_k\rangle \rightarrow |\nu_\beta \ell_\beta m_\beta\rangle$ с ковалентного U_k на ионный U_β терм,

$$\begin{aligned} V_{\beta k}(\mathbf{R}) = & \langle \Phi_\beta(\mathbf{r}) | V(r) | \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \\ & = \int \Phi_\beta^*(\mathbf{r}) V(r) \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (10) \end{aligned}$$

б) переходов $|n_k l_k m_k\rangle \rightarrow |n_{k'} l_{k'} m_{k'}\rangle$ между разными ковалентными термами $U_k = E_{n_k l_k}$ и $U_{k'} = E_{n_{k'} l_{k'}}$,

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{k'k}(\mathbf{R}) = & \langle \psi_{k'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | V(r) | \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \\ & = \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) V(r) \psi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (11) \end{aligned}$$

3. ВЕРОЯТНОСТИ И СЕЧЕНИЯ РЕЗОНАНСНОГО ТУШЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ИОННОЙ ПАРЫ

3.1. Исходные формулы

Решение системы уравнений (8), (9), удовлетворяющее начальным условиям

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} a_\beta(\rho, v; t) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow -\infty} b_k(\rho, v; t) = \delta_{ki}, \quad (12)$$

позволяет определить вероятность W_{ki} и сечение σ_{ki} перехода между двумя ридберговскими состояниями атома $|n_i l_i m_i\rangle \rightarrow |n_k l_k m_k\rangle$:

$$W_{ki}(\rho, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |b_k(\rho, v; t)|^2, \quad (13)$$

$$\sigma_{ki}(v) = 2\pi \int_0^\infty W_{ki}(\rho, v) \rho d\rho. \quad (14)$$

Индекс « i » указывает исходное состояние $n_i l_i m_i$ ридберговского атома. Это решение включает вклад двух механизмов переходов в соответствии с двумя типами матричных элементов (10) и (11), входящих в уравнения (8) и (9). Первый механизм соответствует неупругим переходам между высоковозбужденными уровнями атома в результате рассеяния слабосвязанного электрона на возмущающей частице В. За такой механизм переходов (обычно называемый фермиевским) в системе (8) и (9) ответственны члены, содержащие матричные элементы $\tilde{V}_{k'k}$ вида (11) между ковалентными ридберговскими термами квазимолекулы. Однако для возмущающих атомов В с малым сродством к электрону в уравнения (8) и (9) дополнительно входят матричные элементы V_{fi} вида (10) для переходов между ридберговским ковалентным и ионным термами квазимолекулы $A^+ + B^-$, временно образующейся в ходе столкновения частиц A^* и В (второй канал реакции (1)). Они позволяют учесть вклад неупругих переходов, происходящих через стадию образования отрицательного иона, и соответствуют резонансному механизму тушения, рассмотренному в работе [28]. Полный вклад неупругих переходов обоих типов в сечение тушения $\sigma_i^{(q)}$ начального ридберговского уровня i определяется суммой величин (14) по всем состояниям $k \neq i$ (на это указывает штрих у знака суммы):

$$\sigma_i^{(q)} = \sum_k' \sigma_{ki}. \quad (15)$$

В опустошение начального ридберговского состояния i вклад вносит также процесс образования ионной пары (первый канал реакции (1)), вероятность и сечение которого могут быть также определены в результате решения системы уравнений сильной связи для амплитуды $a_f(\rho, v; t)$ при $t \rightarrow \infty$,

$$W_i^{(i)} \equiv W_{fi}(\rho, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_f(\rho, v; t)|^2, \quad (16)$$

$$\sigma_i^{(i)} \equiv \sigma_{fi}(v) = 2\pi \int_0^\infty W_{fi}(\rho, v) \rho d\rho, \quad (17)$$

при тех же начальных условиях (12). Процесс разрушения связанного состояния i ридберговского атома A^* сопровождается при этом переходом с исходного ковалентного терма U_i на ионный терм U_f квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения частиц A^* и В. Формулы (16) и (17) описывают случай, когда один ионный терм квазимолекулы пересекает

систему ковалентных термов. В случае двух и более ионных термов в выражениях (16) и (17) должно быть дополнительно проведено суммирование по f (например, по двум компонентам тонкой структуры $j_\beta = 1/2$ и $j_\beta = 3/2$ для щелочноземельного аниона).

Рассмотрим вклад резонансного механизма тушения и образования ионной пары в вероятности и сечения разрушения высоковозбужденных состояний атома без учета стандартного механизма Ферми [27] переходов между высоковозбужденными уровнями. Для этого следует пренебречь вкладами в систему уравнений сильной связи (8), (9) переходов между ковалентными ридберговскими термами, т.е. положить равными нулю матричные элементы $\tilde{V}_{k'k}$ (11). Исследуемые процессы происходят, таким образом, в результате неадиабатических переходов между ионным U_f и ридберговскими ковалентными U_k термами квазимолекулы АВ, за которые ответственны матричные элементы (10). В конкретных расчетах сечений процессов (1a) и (1b) ограничимся, следуя работам [25, 28], приближенным решением системы уравнений сильной связи в рамках подхода Ландау–Зинера, дополненного распадной моделью [31–33]. Это позволяет простым и эффективным способом учесть возможность переходов с ионного терма на множество ридберговских ковалентных термов.

В рамках такого подхода вероятности образования ионной пары [25] и резонансного тушения [28] ридберговского nl -уровня имеют вид

$$W_i^{(i)} = p(1-p)(S_1 + S_2), \quad (18)$$

$$W_i^{(a)} = p(1 - S_{12}) + pS_{12}(1-p)(1 - S_2) + (1-p)p(1 - S_2), \quad (19)$$

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi |V_{cp}(R_c)|^2}{v(\rho) |F_f - F_i|}\right). \quad (20)$$

Здесь $|V_{cp}(R_c)|^2$ — квадрат модуля параметра ионно-ковалентной связи,

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i m_f} |V_{fi}(\mathbf{R})|^2, \quad (21)$$

который получается из квадратов модулей матричных элементов (10) усреднением по магнитным квантовым числам m_i начального состояния и суммированием по квантовым числам m_f конечного состояния, $v(\rho) = v_\infty (1 - \rho^2/R_c^2)^{1/2}$ — радиальная

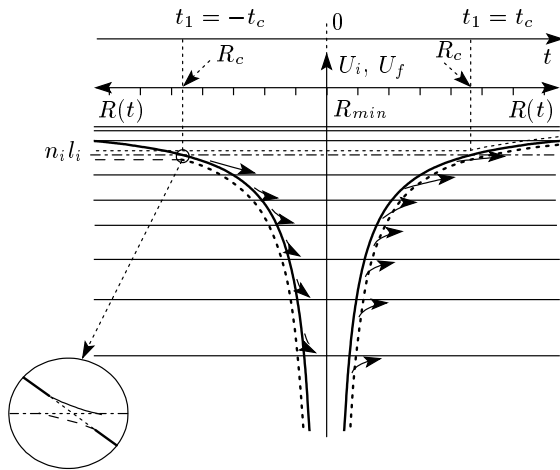


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая динамику процессов образования ионной пары и резонансного тушения исходного ридберговского состояния $n_i l_i$ атома при использовании подхода Ландау – Зинера, дополненного моделью распада аниона в поле положительного иона. Жирная черная кривая соответствует ионному терму, штрихпунктирная линия — исходному ковалентному терму. Штриховыми линиями отмечены возможные пути образования ионной пары, а стрелками — каналы резонансного тушения уровня $n_i l_i$

скорость сталкивающихся частиц в точке перехода $R_c = (1/2n_*^2 - \gamma^2/2)^{-1}$, $v_\infty \equiv v$ — скорость их относительного движения при $R \rightarrow \infty$, n_* — эффективное главное квантовое число, а $\gamma^2/2$ — энергия связи аниона. Разность наклонов ионного и ковалентного термов в точке пересечения есть $|F_f - F_i| = 1/R_c^2$. В формулы (18) и (19) входят также вероятности S_1 и S_2 выживания ионной пары в случае, если она образовалась до или после прохождения расстояния наибольшего сближения, а также вероятность S_{12} ее выживания при движении от точки t_1 до точки t_2 (рис. 1):

$$S_k = \exp \left\{ - \int_{t_k}^{\infty} \Gamma [R(t)] dt \right\}, \quad (22)$$

$$S_{12} = \exp \left\{ - \int_{t_1}^{t_2} \Gamma [R(t)] dt \right\},$$

$k = 1, 2$. Значения $t_1 = -|t(R_c)|$ и $t_2 = |t(R_c)|$ соответствуют первому и второму прохождением сталкивающимися частицами точки $R = R_c$, причем за $t = 0$ принят момент наибольшего сближения. Интегрирование в (22) проводится по классической траектории движения.

Для расчета ширины распада аниона в кулоновском поле положительного иона используем подход, разработанный в работах [31–33]. Для интересующего нас здесь случая аниона с внешним p -электроном ($\ell = 1$ и $|m| = 0, 1$) для ширины распада отрицательного иона в кулоновском поле воспользуемся выражениями [25], полученными на основе анализа результатов работ [31–33]:

$$\Gamma_{10} = \frac{3C^2}{4R^2\gamma^2} \exp \left[-2R\gamma + \sqrt{8R} f \left(\frac{1}{2}R\gamma^2 \right) \right], \quad (23)$$

$$\Gamma_{1,\pm 1} = \frac{\Gamma_{10}}{2R^2\gamma^3}, \quad f(x) = \frac{\ln [x^{1/2} + (1+x)^{1/2}]}{(1+x)^{1/2}}. \quad (24)$$

Здесь C определяется приведенным ниже асимптотическим выражением (31) для волновой функции аниона при $r \rightarrow \infty$; $\gamma = (2|\varepsilon_j|)^{1/2}$ — параметр, определяемый энергией связи аниона в выбранном состоянии ($j_\beta = 1/2$ или $j_\beta = 3/2$).

3.2. Переходы между ковалентным и ионным термами с участием аниона в p -состоянии

В одноэлектронном приближении для случая сферически-симметричного потенциала $V(r)$ точное выражение для параметра связи $|V_{cp}|^2$ получено в [29]:

$$|V_{cp}(R)|^2 = (2\ell_f + 1) \sum_{\kappa=|l_i-\ell_f|}^{l_i+\ell_f} (2\kappa + 1) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_i & \kappa & \ell_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left| \mathcal{F}_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) \right|^2. \quad (25)$$

Радиальные интегралы имеют вид

$$\mathcal{F}_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_\kappa(kR) \times$$

$$\times \int_0^\infty r^2 dr \phi_{\nu_f \ell_f}^*(r) V(r) j_{\ell_f}(kr). \quad (26)$$

Здесь $g_{n_i l_i}(k)$ — радиальная волновая функция ридберговского атома в импульсном пространстве. Интегрирование проводится по всем значениям волнового числа электрона k . Формулы (25), (26) позволяют точно рассчитать параметр ионно-ковалентной связи для систем с большим радиусом волновой функции аниона V^- . Они справедливы при любых значениях орбитального момента ℓ_f внешнего электрона в анионе и орбитального момента l_i ридберговского атома.

В случае, когда в процессах переноса слабосвязанного электрона участвует отрицательный ион в p -состоянии (Ba^- , Sr^- , Ca^-), общее выражение (25) для квадрата модуля параметра связи упрощается, поскольку при $\ell_f = 1$ сумма по \varkappa содержит только два члена с $\varkappa = l_i + 1$ и $\varkappa = l_i - 1$. Тогда общую формулу (25) можно переписать в виде

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{3}{2l_i + 1} \left[l_i \left| \mathcal{F}_{\ell_f=1, l_i}^{(\varkappa=l_i-1)}(R) \right|^2 + (l_i + 1) \left| \mathcal{F}_{\ell_f=1, l_i}^{(\varkappa=l_i+1)}(R) \right|^2 \right]. \quad (27)$$

Радиальные интегралы $\mathcal{F}_{\ell_f=1, l_i}^{(\varkappa=l_i \pm 1)}$ в (27) определяются выражением (26) со сферическими функциями Бесселя $j_{\ell_f}(kr) = j_1(kr)$ и $j_{\varkappa}(kR) = j_{l_i \pm 1}(kR)$.

В дипольном приближении ($k_n \bar{r}_\gamma \ll 1$) функция $j_1(kr)$ заменяется первым членом разложения в ряд ($j_1(kr) \approx kr/3$) и может быть получено следующее выражение для квадрата модуля параметра связи:

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{3} \left| \int_0^\infty V(r) \phi_{\nu_f, \ell_f=1}^*(r) r^3 dr \right|^2 \times \left[\frac{l_i}{2l_i + 1} \left| (l_i + 1) \frac{\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{R} + \frac{d\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{dr'} \right|^2 + \frac{l_i + 1}{2l_i + 1} \left| l_i \frac{\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{R} - \frac{d\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{dr'} \right|^2 \right]. \quad (28)$$

Эта формула существенно упрощает численные расчеты величины $|V_{cp}(R)|^2$. Она может быть также получена из выражения (10) путем разложения координатной волновой функции ридберговского атома в ряд Тейлора вблизи точки, соответствующей центру аниона (подобно тому, как это делалось в работе [28] при вычислении матричных элементов перепада (10) в дипольном приближении):

$$\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \psi_i(-\mathbf{R}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \psi_i|_{-\mathbf{R}} + O(r^2).$$

Радиальная часть $\phi_{\nu_f \ell_f} = \chi_{\nu \ell}(r)/r$ координатной волновой функции внешнего электрона $\Phi_{\nu_f \ell_f m_f}(\mathbf{r})$ в анионе определяется из уравнения Шредингера

$$\frac{d^2 \chi_{\nu_j \ell}(r)}{dr^2} + 2 \left[\varepsilon_j - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] \chi_{\nu_j \ell}(r) = 0. \quad (29)$$

Здесь $\varepsilon_j = -\gamma^2/2$ — энергия аниона в состоянии с заданным значением j ($j = |\ell \pm 1/2|$). Для $V(r)$ будем

использовать усеченный поляризационный потенциал

$$V(r) = \begin{cases} -|V_0|, & r \leq r_0, \\ -\alpha/2r^4, & r > r_0, \end{cases} \quad (30)$$

который точным образом задает дальнедействующую часть взаимодействия внешнего электрона с атомным остатком аниона. Здесь r_0 — характерный размер короткодействующей части потенциала $V(r)$, составляющий несколько атомных единиц, α — поляризуемость. Параметр $|V_0|$, определяющий глубину потенциальной ямы короткодействующей части взаимодействия, выбирается таким, чтобы полученная нами из решения уравнения (29) энергия связи $|\varepsilon_j| = \gamma^2/2$ соответствовала реальной энергии связи аниона B^- в рассматриваемом состоянии $|\nu \ell j\rangle$ (рассчитанной из первых принципов или найденной в эксперименте).

Следует особо подчеркнуть, что конкретные детали описания формы короткодействующей части потенциала $V(r)$ для решаемой в данной работе задачи не столь существенны. Данное обстоятельство связано с тем, что при вычислении матричных элементов ионно-ковалентной связи основной вклад во вторую часть радиального интеграла (26) набирается в области $r \gtrsim r_0$, где потенциал (30) дает корректное описание взаимодействия электрона с щелочноземельным атомом. Основные требования к выбору короткодействующей части потенциала $V(r)$ состоят в том, чтобы обеспечить корректное описание волновой функции $\phi_{\nu \ell}(r)$ аниона при больших и средних расстояниях между слабосвязанным электроном и возмущающим атомом. Численные расчеты, проведенные в данной работе для Sr^- и Ba^- , а также в работах [25, 26, 28] для Ca^- , показали, что выбор несколько различных в области $r \lesssim r_0$ конкретных форм потенциала $V(r)$ приводит к весьма близким результатам для волновой функции аниона при $r \gtrsim r_0$ и для матричных элементов ионно-ковалентной связи (при условии, что параметры короткодействующей части взаимодействия выбраны такими, что решение уравнения Шредингера (29) соответствует истинному значению энергии связи $|\varepsilon|$ аниона).

Численное интегрирование уравнения Шредингера (29) с потенциалом (30) проводится здесь методом R -матрицы на базе DVR-функций. В асимптотической области $r \gg 1/\gamma$ при $\ell > 0$ движение внешнего электрона в анионе определяется центробежным членом, и его волновая функция $\phi_{\nu \ell}^{as} = \chi_{\nu \ell}^{as}(r)/r$ принимает вид

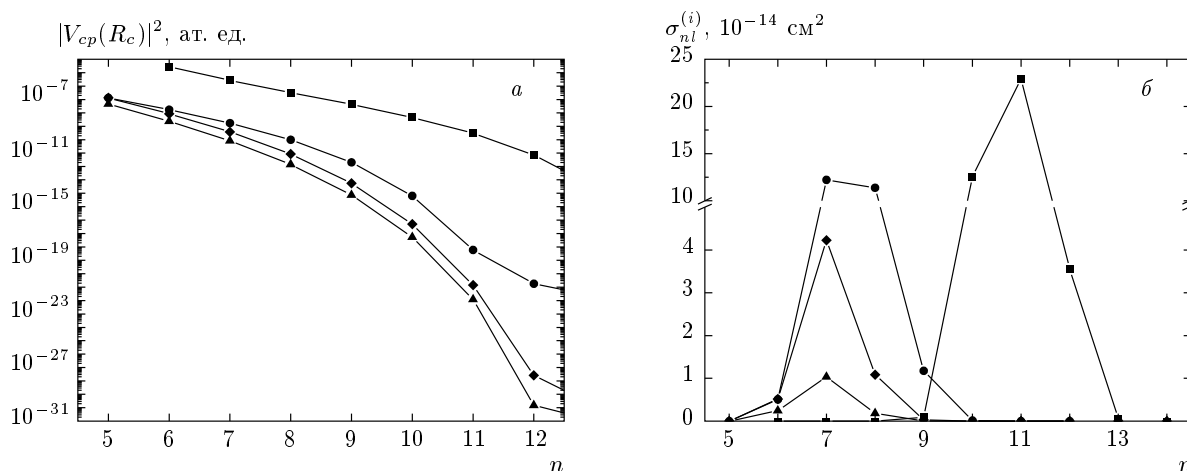


Рис. 2. Зависимости квадратов матричных элементов перехода в точке пересечения термов (а) и сечений образования ионной пары $Rb^+ + Sr^- (5s^2 5p^2 P_{1/2})$ (б) при столкновениях атомов $Rb(nl)$ и $Sr(5s^2)$ от главного квантового числа n при различных значениях орбитального момента ридберговского электрона $l = 0$ (■), 3 (●), $n - 2$ (◆), $n - 1$ (▲). Расчеты выполнены с помощью полученной в данной работе точной формулы для параметра ионно-ковалентной связи при $v = 10^{-3}$ ат.ед.

$$\begin{aligned} \phi_{\nu\ell}^{as} &= \frac{C}{\sqrt{r}} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi}} K_{\ell+1/2}(\gamma r) = \\ &= C \frac{e^{-\gamma r}}{r} \left[1 + \frac{\ell(\ell+1)}{2\gamma r} + \right. \\ &\left. + \frac{(\ell-1)\ell(\ell+1)(\ell+2)}{8\gamma^2 r^2} + O\left(\frac{1}{\gamma^3 r^3}\right) \right], \end{aligned} \quad (31)$$

где C — константа, а $\ell = 1$. Для волновой функции ридберговского атома в импульсном представлении, $g_{nl}(k)$, в случае водородоподобных состояний ($\delta_l = 0$) будем использовать известное выражение через полиномы Гегенбауэра (см., например, работу [34]). Для неводородоподобных nl -состояний ($\delta_l \neq 0$) для расчета импульсной волновой функции будем использовать выражения, полученные в работе [35].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Образование щелочноземельных анионов при столкновениях атомов $Rb(nl)$, $Ne(nl) + Ca, Sr, Ba$

Приведем сначала результаты расчетов матричных элементов и сечений образования ионной пары при тепловых столкновениях ридберговских атомов $Rb(nl)$ и $Ne(nl)$ с атомами $Ba(6s^2)$, $Sr(5s^2)$ и $Ca(4s^2)$. Результатом реакции (1а) является образование анионов с малой энергией связи внешнего p -электрона для каждой из двух возможных компо-

нент тонкой структуры, $j = 1/2$ и $j = 3/2$ ($|\varepsilon_{j=1/2}| = 144, 52, 24$ мэВ и $|\varepsilon_{j=3/2}| = 90, 32, 19$ мэВ соответственно для $Ba^-(6s^2 6p^2 P_j)$, $Sr^-(5s^2 5p^2 P_j)$, $Ca^-(4s^2 4p^2 P_j)$).

4.1.1. Зависимости параметра ионно-ковалентной связи и сечений образования ионной пары от главного и орбитального квантовых чисел

На рис. 2а представлены зависимости квадратов модулей $|V_{cp}(R_c)|^2$ матричных элементов ионно-ковалентной связи, вычисленных в точке пересечения термов, $R = R_c$, от главного квантового числа для случая столкновений атомов $Sr(5s^2)$ с атомами $Rb(nl)$. Расчет проводился для ns - и nf -состояний рубидия, а также для состояний с большими значениями орбитального квантового числа $l = n - 2$ и $l = n - 1$ с помощью полученных в работе точных формул (26) и (27). Видно, что матричные элементы быстро убывают с ростом n для всех значений l . При заданном значении n полученные величины уменьшаются и при увеличении l . Различие квадратов параметра связи $|V_{cp}(R_c)|^2$ при различных значениях l тем больше, чем больше n . Это определяется существенным изменением пространственной структуры волновых функций ридберговского атома при переходе от состояний с $l \ll n$ к циркулярным состояниям с $l = n - 1$. При $n = 6, 8, 10, 12$ значения $|V_{cp}(R_c)|^2$ для $l = 0$ и $l = n - 1$ отличаются друг от

друга соответственно на 4, 5, 9, 18 порядков. Вместе с тем различие результатов, полученных для атомов $Rb(ns)$ и $Rb(nf)$, обусловлено в основном наличием значительного квантового дефекта рубидия в состоянии ns ($\delta_s = 3.131$).

Зависимости сечений образования ионной пары при тепловых столкновениях атомов $Rb(nl)$ и Sr от главного квантового числа при разных l приведены на рис. 2б. Скорость относительного движения атомов выбиралась равной $v = 0.001$ ат. ед. Все представленные сечения имеют характерный колоколообразный вид, что определяется двумя факторами. При малых n (и, соответственно, малых величинах $R = R_c$) велика вероятность распада аниона в поле положительного иона, приводящего к подавлению канала образования ионной пары в пользу канала тушения (см. уравнения (18), (19)). С ростом n вероятность распада экспоненциально уменьшается и при $n_* = 9$ становится пренебрежимо малой. С другой стороны, при больших n величина показателя экспоненты в формуле (20) оказывается малой и поведение сечений полностью определяется уменьшением квадратов матричных элементов при увеличении главного квантового числа. Как видно из рис. 2б, как величины максимумов, так и их положения существенно зависят от значений орбитального квантового числа ридберговского атома. Значения сечений в максимумах для состояний с $l = 0$ и $l = n - 1$, а также $l = 3$ и $l = n - 1$ различаются соответственно в 22 и 12 раз. Это указывает на большую устойчивость состояний с большими значениями $l = n - 1$ при их возмущении нейтральными частицами по сравнению с состояниями с $l \ll n$ и может быть использовано при постановке прецизионных экспериментов с участием ридберговских атомов в циркулярных состояниях.

4.1.2. Зависимости сечений от скорости столкновения атомов и энергии связи щелочноземельного аниона

Обсудим зависимости сечений образования ионной пары от скорости относительного движения атомов на примере системы $Ca(4s^2) + Ne(nd)$ (рис. 3). Зависимости имеют достаточно сложный вид и определяются тремя факторами: а) влиянием скорости столкновения на траекторию межъядерного движения, по которой проводится интегрирование в уравнении (22); б) присутствием скорости в знаменателе показателя экспоненты в выражении (20); в) энергетическим порогом реакции. При выполнении условий, накладываемых порогом реакции, пер-

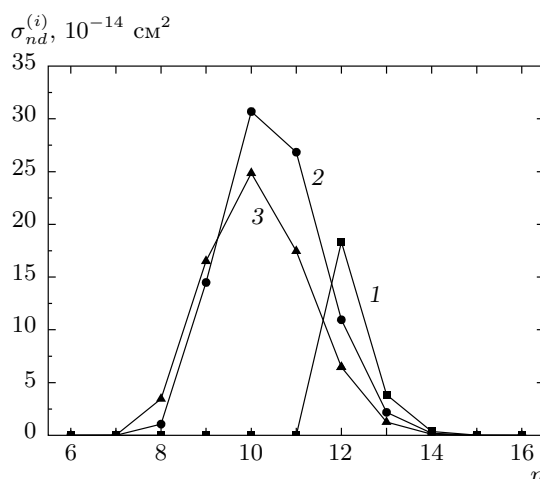


Рис. 3. Зависимости сечений образования ионной пары $Ca^-(4s^2 4p^2 P_{3/2}) + Ne^+$ от главного квантового числа при различных скоростях относительного движения атомов $Ca(4s^2)$ и $Ne(nd)$: 1 — $v = 5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.; 2 — $v = 9 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.; 3 — $v = 1.6 \cdot 10^{-3}$ ат. ед.

вый фактор доминирует при малых значениях главного квантового числа, тогда как второй отвечает за зависимость от скорости при больших n . Как следует из рис. 3, с увеличением скорости профиль сечения смещается в сторону меньших n и становится более пологим по обе стороны от максимума. С ростом скорости величина сечения в максимуме сначала растет (что связано с уменьшением минимальных значений главного квантового числа, разрешенных порогом реакции), а затем убывает в силу зависимости от скорости показателя экспоненты в формуле (20). Для рассматриваемой системы максимальное значение сечения достигается при $v = 0.0006$ ат. ед.

На рис. 4 дано сравнение сечений образования слабосвязанных анионов Ca^- , Sr^- , Ba^- при столкновениях атомов $Ne(nd)$ с атомами $Ca(4s^2)$, $Sr(5s^2)$, $Ba(6s^2)$ при скорости относительного движения $v = 0.001$ ат. ед. Результаты расчетов демонстрируют существенное различие как величин, так и положений максимумов с ростом энергии сродства к электрону. При возрастании энергии связи электрона в анионе положение максимума смещается в сторону меньших n , а его абсолютная величина уменьшается. Так, при увеличении энергии $|\epsilon|$ от 19 мэВ для иона $Ca^-(4s^2 4p^2 P_{j=3/2})$ до 144 мэВ для иона $Ba^-(6s^2 6p^2 P_{j=1/2})$ положение максимума профиля сечения изменяется от $n = 10$ до $n = 5$, а величина сечения в максимуме уменьшается в шесть раз.

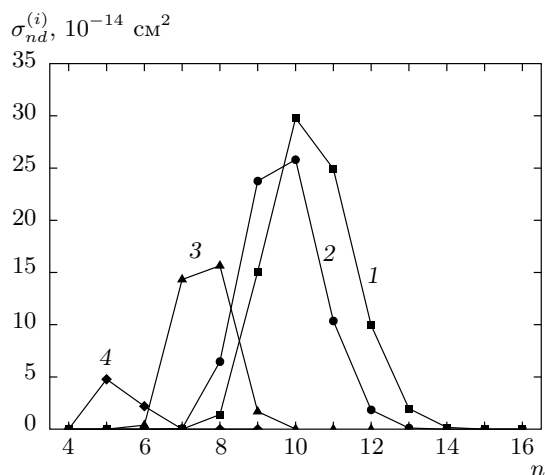


Рис. 4. Сравнение величин и характера зависимостей сечений процесса образования ионной пары от главного квантового числа n ридберговского атома $Ne(nd)$ при столкновениях с атомами $Ca(4s^2)$, $Sr(5s^2)$ и $Ba(6s^2)$. Скорость относительного движения атомов $v = 0.001$ ат. ед. Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют образованию ионов $Ca^-(4s^2 4p^2 P_{3/2})$, $Ca^-(4s^2 4p^2 P_{1/2})$, $Sr^-(5s^2 5p^2 P_{1/2})$, $Ba^-(6s^2 6p^2 P_{1/2})$

4.1.3. Сравнение различных методов расчета параметра ионно-ковалентной связи и сечения образования ионной пары

Ниже проведено сравнение результатов построенной здесь теории с расчетами, выполненными в рамках существующих приближенных методов. На рис. 5а-в приведены зависимости от главного квантового числа квадратов модулей матричных элементов перехода между ридберговским ковалентным и ионным термами квазимолекулы при взаимодействии атомов $Rb(nf)$ и $Ba(6s^2)$, $Sr(5s^2)$, $Ca(4s^2)$. Расчеты проводились нами с помощью точных формул (26) и (27) данной работы, а также с использованием асимптотических выражений (14) и (17) для матричных элементов перехода из статьи [36]. Сравнение полученных результатов показывает, что при малых n асимптотическая теория [36] завышает значения квадратов матричных элементов более чем на два порядка величины. Несмотря на то что условие применимости $\gamma^2 R_c \gg 1$ упрощенной формулы (17) работы [36] выполняется даже в случае Ba^- лишь для достаточно больших значений главного квантового числа, при малых n она находится в лучшем согласии с точным значением (26). При больших n теория [36] начинает занижать величины $|V_{cp}(R_c)|^2$. Отметим, что в формуле (14) работы [36] имеется

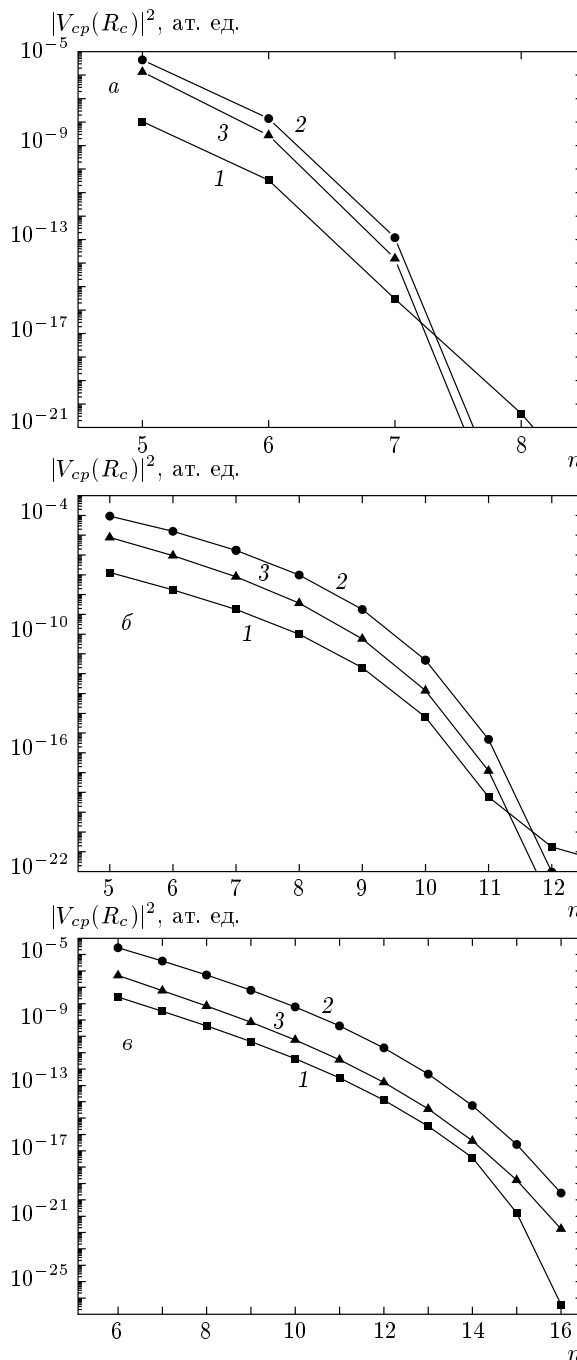


Рис. 5. Сравнение результатов расчетов квадратов матричных элементов перехода $|V_{cp}(R_c)|^2$ между ридберговским ковалентным и ионным термами квазимолекулы в процессе образования ионной пары $Rb(nf) + B \rightarrow Rb^+ + B^-$ ($j = 1/2$, $B = Ba$ (а), Sr (б), Ca (в)), полученных с помощью точных формул (26), (27) (кривые 1) и с использованием асимптотических выражений (14) (кривые 2) и (17) (кривые 3) из работы [36]

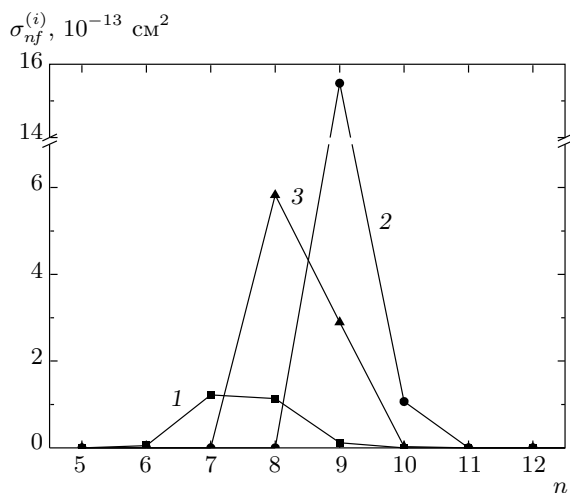


Рис. 6. Сравнение результатов расчетов сечений процесса образования ионной пары $Rb(nf) + Sr(5s^2) \rightarrow Rb^+ + Sr^-$ ($j = 1/2$), проведенных различными методами при относительной скорости столкновения $v = 0.001$ ат. ед. (обозначения кривых такие же, как на рис. 5)

свободный параметр r_0 . Приведенные на рис. 5 результаты соответствуют выбору r_0 , обеспечивающему наименьшее различие с результатами, предсказываемыми нашей теорией.

На рис. 6 проведено сравнение результатов расчета сечений процесса образования ионной пары $Rb^+ + Sr^-(5s^2 5p^2 P_{1/2})$ при столкновении атомов $Rb(nf)$ и $Sr(5s^2)$, полученных в рамках разработанного здесь подхода, а также вычисленных с использованием теории работы [36]. Расчет проводился при $v = 0.001$ ат. ед. с помощью формулы (18) для вероятности образования ионной пары. Видно, что использование асимптотических выражений из работы [36] для матричных элементов перехода завышает абсолютные значения сечений в максимуме в шесть раз при расчетах по упрощенной формуле (17) и в 16 раз при расчетах по формуле (14). Более того, асимптотическая теория оказывается неспособной корректно описать положения максимумов и форму профиля сечения изучаемого процесса. Это связано с тем, что теория [36] создавалась для описания процессов образования отрицательных ионов со значительно большей энергией связи (когда характерный размер аниона небольшой и доминирует короткодействующее взаимодействие) и не учитывает корректно эффекты дальнего взаимодействия. В частности, в этой теории потенциал $V(r)$ взаимодействия электрона с нейтральным осто-

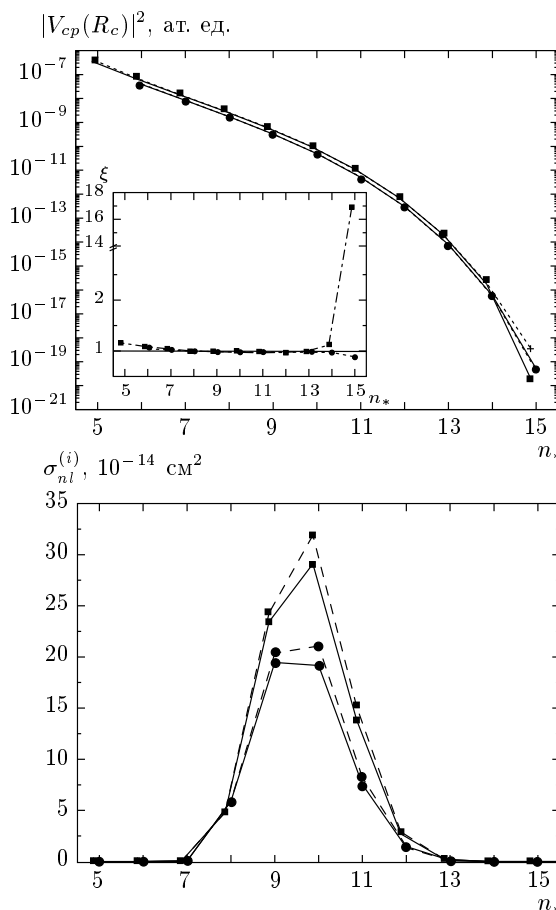


Рис. 7. Сравнение результатов точного расчета (сплошные кривые) квадратов матричных элементов перехода в точках пересечения термов (см. формулы (26), (27)) и сечений образования ионной пары $Rb(nl) + Ca(4s^2) \rightarrow Rb^+ + Ca^-(4s^2 4p^2 P_{1/2})$ при относительной скорости столкновения $v = 10^{-3}$ ат. ед. с соответствующими результатами, полученными в дипольном приближении (28) — штриховые кривые. На вставке представлено отношение величин $|V_{cp}^{dip}(Rc)|^2 / |V_{cp}^{exact}(Rc)|^2 \equiv \xi$ в зависимости от эффективного главного квантового числа n_* для $l = 0$ (■), 3 (●)

вом аниона в явном виде в расчеты не входит в отличие от точных формул (26) и (27), а зависимость матричного элемента от волновой функции ридберговского атома определяется лишь значением этой функции в точке пересечения термов. Соответственно, модель работы [36] не учитывает изменения волновой функции ридберговского атома на размерах аниона.

Существенно более надежные результаты для параметра ионно-ковалентной связи по сравнению с асимптотическими формулами из [36] могут быть

получены для процессов образования слабосвязанных щелочноземельных анионов с помощью выведенной здесь формулы (28) дипольного приближения. На рис. 7а представлено сравнение результатов для квадратов модулей $|V_{cp}(R_c)|^2$ матричных элементов ионно-ковалентной связи в системе $\text{Ca}^- + \text{Rb}^+$. Расчеты были выполнены с помощью точных выражений (26) и (27), полученных в данной работе, а также в рамках дипольного приближения (28). Видно, что результаты дипольного приближения хорошо согласуются с точным результатом при $n < 15$. Поэтому для случая столкновений атомов $\text{Rb}(nl) + \text{Ca}$ дипольное приближение хорошо описывает поведение и абсолютные величины сечений образования ионной пары $\text{Ca}^- + \text{Rb}^+$ в наиболее интересной области значений n . Это прямо следует из сравнения на рис. 7б соответствующих результатов расчетов сечений, проведенных с использованием точной и приближенной формул для величины $|V_{cp}(R_c)|^2$, при относительной скорости столкновения атомов $v = 10^{-3}$ ат. ед.

Для системы $\text{Ba}(6s^2) + \text{Rb}(nl)$, напротив, результаты, полученные в дипольном приближении (28) для квадрата модуля параметра ионно-ковалентной связи, могут существенно отличаться от точных результатов, описываемых формулами (26) и (27). Как видно из рис. 8а, если при малых значениях главного квантового числа дипольное приближение занижает величины $|V_{cp}(R_c)|^2$ на 15%, то при $n > 7$ формула (28) занижает величину квадрата матричного элемента на два и более порядка. Результаты вычисления сечений процесса образования ионной пары (рис. 8б) также существенно отличаются от расчетов, выполненных с использованием точных выражений и формул дипольного приближения.

Сравнение результатов, представленных на рис. 7а и 8а, показывает, что, как правило, дипольное приближение несколько занижает значения параметра связи. Различия увеличиваются с ростом главного квантового числа. Следует отметить, что энергия связи аниона бария $|\varepsilon_{j=1/2}| = 144$ мэВ значительно превышает сродство к электрону атома кальция $|\varepsilon_{j=1/2}| = 24$ мэВ. В этих условиях следовало бы ожидать, что отличия результатов дипольного приближения от точных расчетов будут больше для системы $\text{Ca}(4s^2) + \text{Rb}(nl)$ из-за большего радиуса волновой функции аниона Ca^- по сравнению со случаем аниона Ba^- . Тем не менее, проведенное сравнение показывает, что это не так. Данное обстоятельство, а также существенное различие результатов, получаемых для ns - и nf -состояний атома рубидия, указывают на то,

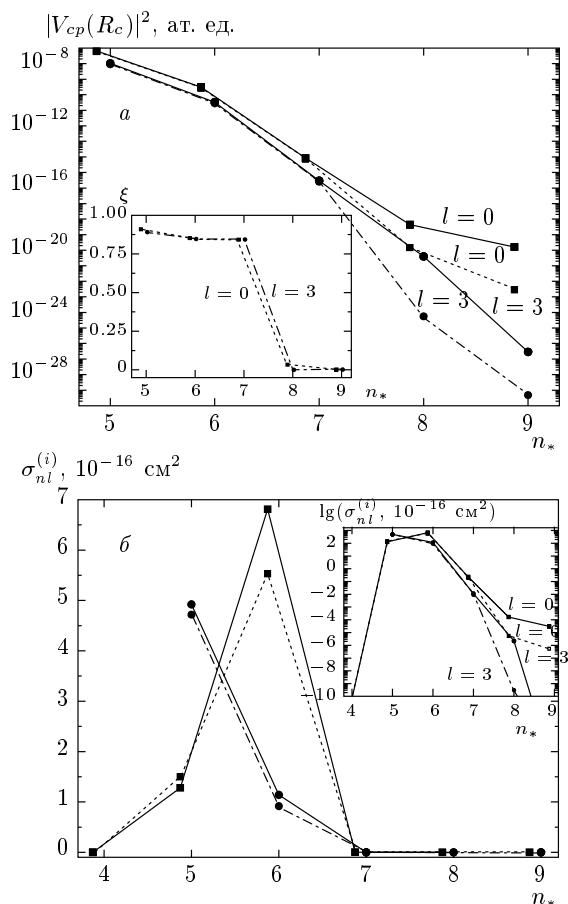


Рис. 8. То же, что и на рис. 7, для процесса столкновения атомов $\text{Rb}(nl) + \text{Ba}(6s^2) \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{Ba}^-(6s^2 6p^2 P_{1/2})$ при относительной скорости столкновения $v = 0.001$ ат. ед.

что степень влияния дальнедействующего взаимодействия определяется не только характерными размерами аниона, но и величиной поляризационного взаимодействия, а также структурой радиальной части волновой функции ридберговского электрона вблизи точки пересечения ковалентного и ионного термов.

В общем случае определить условия применимости дипольного приближения к исследованию процессов образования ионной пары в конкретной системе достаточно непросто. Как показано на вставке к рис. 7а, поведение отношения приближенного значения квадрата модуля параметра связи к его точному значению, $\xi = |V_{cp}^{dip}(R_c)|^2 / |V_{cp}^{exact}(R_c)|^2$, при изменении n_* имеет достаточно сложный вид. Это связано с наличием в выражении (26) двух интегралов от быстроосциллирующих функций. Результатом этого интегрирования может стать как увеличение, так

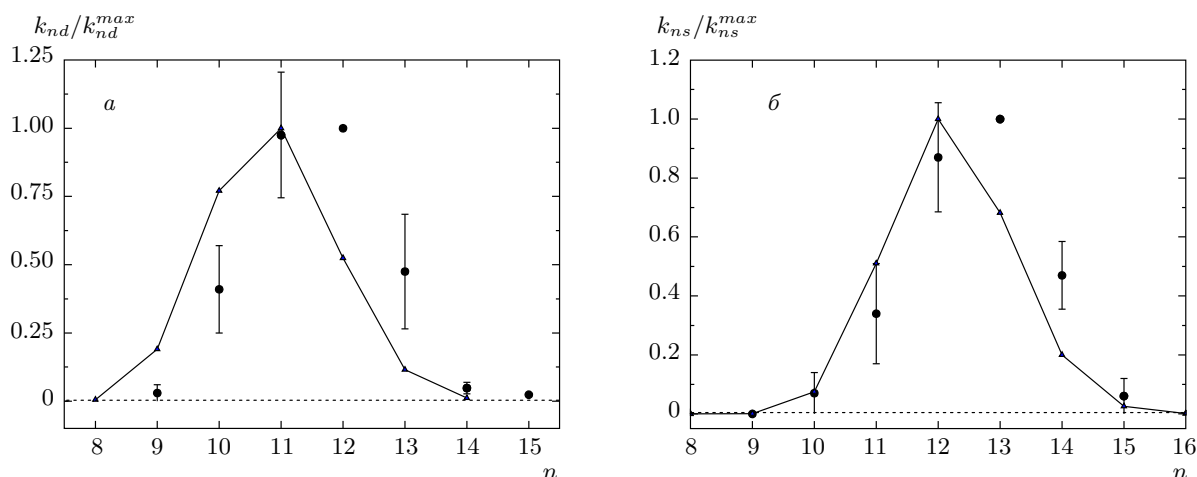


Рис. 9. Зависимость относительной константы скорости образования ионной пары в системе $\text{Ne}(nl) + \text{Ca}(4s^2) \rightarrow \text{Ca}^- + \text{Ne}^+$ от главного квантового числа при $l = 2$ (а) и $l = 0$ (б). Кружки — экспериментальные данные [17]; треугольники — расчет в рамках нашей теории

и уменьшение величины матричного элемента. Проведенные расчеты указывают на то, что дипольное приближение нарушается при достаточно больших значениях главного квантового числа ридберговского состояния и/или большой величине дипольной поляризуемости возмущающего атома.

4.1.4. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для процесса образования ионной пары

В данном разделе проводится сравнение теоретических и экспериментальных данных для константы скорости образования ионной пары. На настоящий момент надежные экспериментальные данные по образованию слабосвязанных отрицательных ионов в столкновениях нейтральных атомов с атомами, находящимися в ридберговских состояниях, получены лишь для реакции $\text{Ne}(nl) + \text{Ca} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ca}^-$ при $l = 0$ и $l = 2$. Квантовые дефекты ns - и nd -уровней атомов неона составляют соответственно $\delta_s = 1.313$ и $\delta_d = 0.02$. Относительные величины константы скорости этой реакции, рассчитанные с использованием разработанной здесь теории и соответствующие результатам измерений из работы [17], приведены на рис. 9. Видно, что предложенная теория дает хорошее количественное описание эксперимента. Следует отметить, что полученные теоретические значения положений максимумов профилей констант скорости ($n = 11$ и $n = 12$ соответственно для состояний неона nd и ns) оказываются меньше обнаруженных экспериментально на одну единицу.

Тем не менее рассчитанные значения n_{max} согласуются с экспериментом в пределах погрешности измерений.

Абсолютное значение константы скорости в максимуме для системы $\text{Ne}(ns) + \text{Ca}(4s^2)$ находится в хорошем согласии и с результатами расчетов, проведенных в работах [17, 25]. Вместе с тем наша теория дает несколько меньшую величину отношения максимальных значений констант скорости для состояний ns и nd : нами получено значение $k_{ns}/k_{nd} = 1.25$, тогда как работа [25] дает значение 1.37. Кроме того, рассчитанные нами величины константы скорости оказываются несколько меньше (до 25%) полученных в [25] значений при $n < n_{max}$ и несколько больше (до 20%) этих значений при $n > n_{max}$. Небольшие различия результатов связаны с несколько различным видом использованных выражений для факторов выживания аниона, а также с большей точностью метода расчета параметра связи в данной работе.

4.2. Резонансное тушение ридберговских уровней $\text{Rb}(nl)$ атомами Ca , Sr , Ba

4.2.1. Зависимости сечений от главного и орбитального квантовых чисел, скорости столкновения и энергии сродства атома к электрону

На рис. 10 приведены результаты расчетов сечений резонансного тушения селективно возбужденных ns -, nd - и nf -уровней и ридберговских состоя-

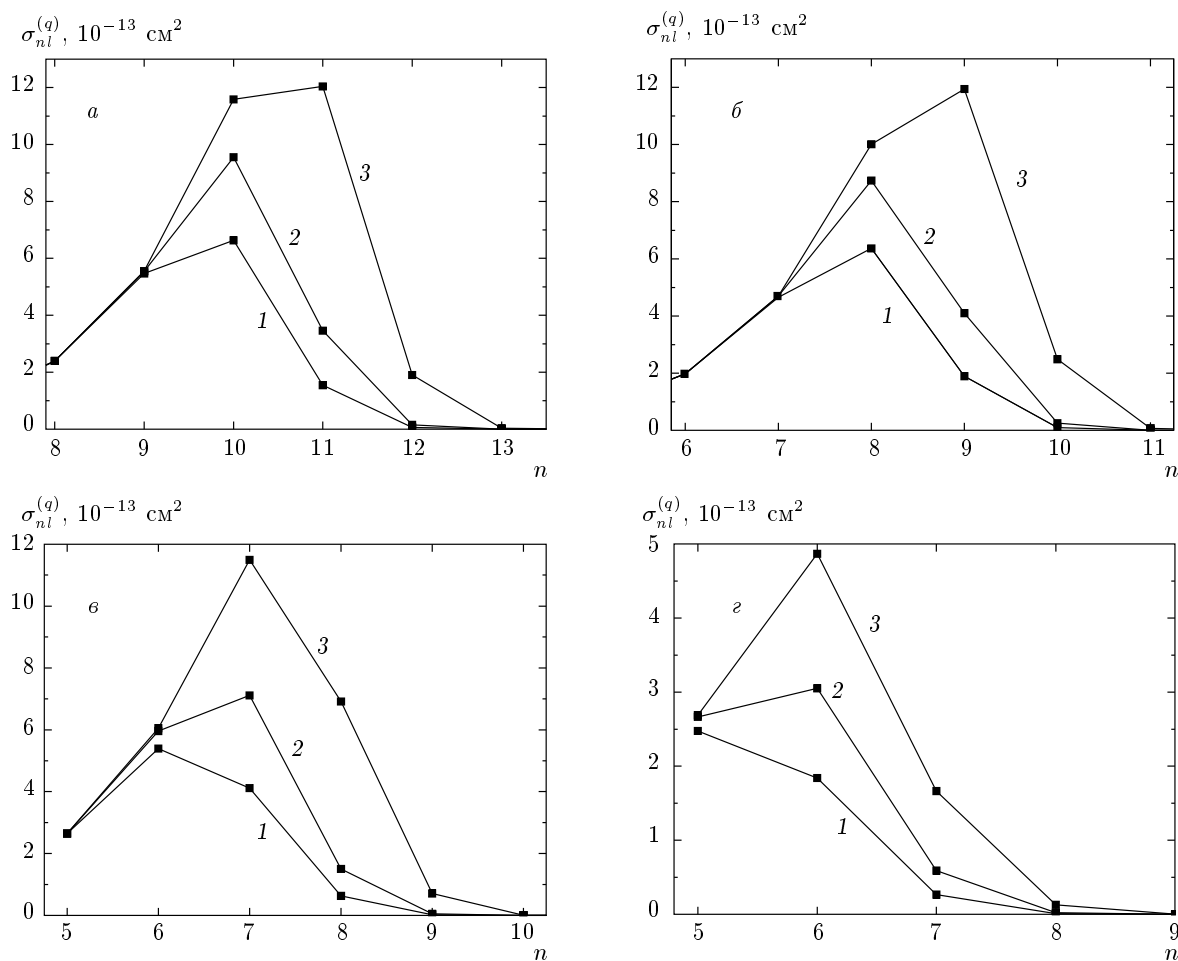


Рис. 10. Сечения резонансного тушения селективно возбужденных уровней ns (а), nd (б) и nf (в) и состояний с $l = n - 1$ (г) атомов Rb атомами $Sr(5s^2)$ в зависимости от главного квантового числа n при скоростях столкновения v [ат. ед.] = 10^{-3} (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $2 \cdot 10^{-4}$ (3)

ний с $l = n - 1$ атомов рубидия при тепловых столкновениях с атомами $Sr(5s^2)$ в зависимости от главного квантового числа n . Расчеты были проведены по формулам (19), (20) из разд. 3 с использованием точных выражений (26) и (27) для параметра ионно-ковалентной связи. Факторы выживания вычислялись по формулам (22). Как видно из рис. 10, сечения процесса тушения, обусловленного механизмом переноса электрона, носят характер достаточно резких пиков, положения максимумов которых n_{max} и величины σ_{max} существенно зависят от значения орбитального момента l ридберговского атома. Отметим, что увеличение орбитального момента nl -состояния приводит к смещению положения максимума в сторону меньших значений n и заметно уменьшает величину σ_{max} . Так, например, для рассмотренного здесь примера столкновений атомов

$Rb(nl) + Sr$ максимальные значения сечений тушения состояний с $l = n - 1$ оказываются приблизительно в три раза ниже, чем для ns -уровней. Эти различия проявляются наиболее существенным образом при уменьшении энергии сродства возмущающего атома к электрону, что наглядно видно из сравнения соответствующих результатов при столкновениях атомов $Rb(nl) + Ca$.

Обсудим зависимости приведенных на рис. 10 результатов для сечений резонансного тушения ридберговских уровней от скорости относительного движения сталкивающихся частиц. Вид этих зависимостей определяется двумя факторами: а) влиянием скорости столкновения на факторы выживания S_1 , S_2 и S_{12} в формулах (22) и (19) и б) присутствием скорости в знаменателе показателя экспоненты в выражении (20). Первый фактор доминирует при

малых значениях главного квантового числа, тогда как второй отвечает за зависимость от скорости при больших n . Как видно из рис. 10а-в, в случае селективно возбужденных nl -уровней с малыми значениями l резонансный профиль сечения смещается в целом в сторону меньших значений n при увеличении скорости v . В случае же ридберговских nl -состояний с $l = n - 1$ смещение положения максимума сечения с изменением скорости практически не происходит, а уменьшаются лишь абсолютные значения сечений при $n = n_{max}$ и модифицируется форма профиля зависимости $\sigma_{nl}^{(q)}(n)$ (см. рис. 10г).

На рис. 11 представлены результаты расчетов сечений тушения, $\sigma_{nl}^{(q)}$, nl -уровней атомов рубидия ($l = 0, 2, 3, n - 2, n - 1$) в зависимости от эффективного главного квантового числа $n_* = n - \delta_l$ для случая их столкновений с атомами $Ba(6s^2)$, $Sr(5s^2)$ и $Ca(4s^2)$. Анализ этих результатов позволит установить поведение сечений резонансного тушения при существенно различных значениях энергии связи щелочноземельного аниона ($|\varepsilon|$ изменяется от 19 мэВ для Ca^- при $j = 3/2$ до 144 мэВ для Ba^- при $j = 1/2$). Результаты расчетов показывают, что при заданном значении орбитального момента l увеличение энергии $|\varepsilon|$ приводит к смещению положения максимума сечения $\sigma_{nl}^{(q)}$ в сторону малых n . Одновременно происходит значительное уменьшение величины сечения в максимуме. Так, например, для ns -уровней Rb сечения тушения в максимумах $n_{max} = 11, 10, 8$ составляют соответственно $1.2 \cdot 10^{-12}, 6.6 \cdot 10^{-13}, 3.3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$ для столкновений с атомами Ca, Sr и Ba при относительной скорости столкновения $v = 10^{-3}$ ат. ед. Обратим также внимание на тот факт, что для селективно-возбужденных ридберговских nl -уровней с фиксированными значениями l (s -, d - и f -уровни в нашем случае) положение максимумов сечений тушения по шкале эффективного главного квантового числа $n_* = n - \delta_l$ относительно слабо зависит от величины орбитального момента l .

4.2.2. Роль каналов резонансного тушения и образования ионной пары в опустошении ридберговских уровней

Обсудим роль первого и второго каналов реакции (1) в опустошении ридберговских nl -уровней при различных значениях $l = 0, 2, 3, n - 2, n - 1$ на примере столкновений атомов $Rb(nl) + Ca(4s^2)$. На рис. 12 приведены результаты расчетов сечений резонансного тушения nl -уровней (сплошные кривые), а также суммарные сечения процессов резонансно-

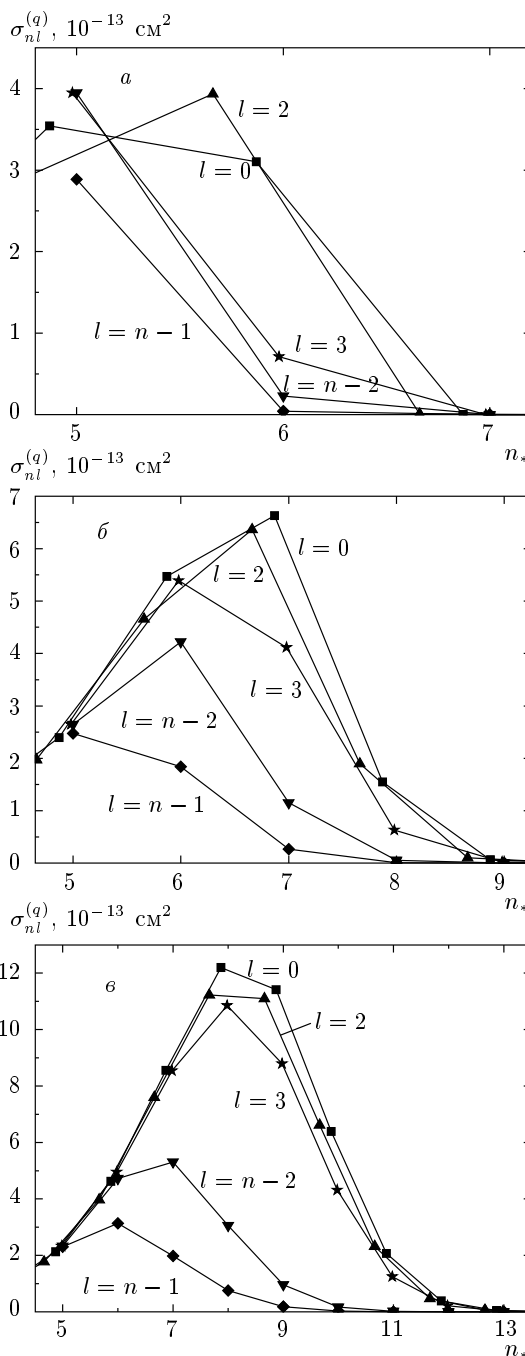


Рис. 11. Зависимости сечений резонансного тушения ридберговских nl -уровней атомов Rb атомами $Ba(6s^2)$ (а), $Sr(5s^2)$ (б) и $Ca(4s^2)$ (в) от эффективного главного квантового числа n_* при различных значениях орбитального момента $l = 0, 2, 3, n - 2, n - 1$. Скорости относительного движения атомов: $v = 10^{-3}$ ат. ед. (Ca, Sr), $v = 2 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. (Ba)

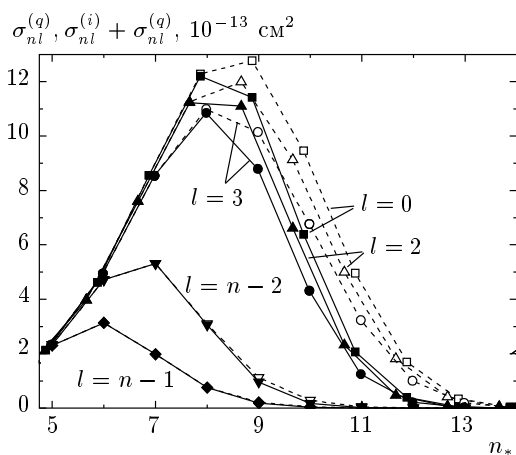


Рис. 12. Сечения столкновительного опустошения nl -уровней атомов рубидия атомами $\text{Ca}(4s^2)$ в результате процессов, связанных с переходами между ридберговскими ковалентными термами и ионными термами с $j = 1/2$ и $j = 3/2$: $l = 0, 2, 3, n - 2, n - 1$. Штриховые кривые — суммарный вклад резонансного механизма тушения и образования ионной пары (первый и второй каналы реакции (1)); сплошные кривые — вклад процесса резонансного тушения (второй канал реакции (1)). Относительная скорость атомов $v = 10^{-3}$ ат. ед.

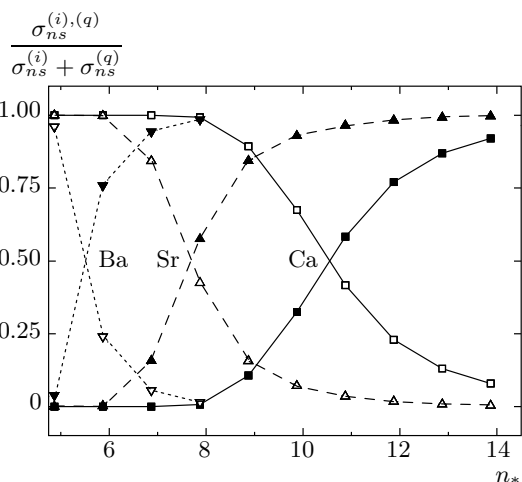


Рис. 13. Относительные вклады процессов резонансного тушения, $\sigma_{ns}^{(q)} / (\sigma_{ns}^{(i)} + \sigma_{ns}^{(q)})$ (светлые значки), и образования ионной пары, $\sigma_{ns}^{(i)} / (\sigma_{ns}^{(i)} + \sigma_{ns}^{(q)})$ (черные значки), в полное сечение реакции (1) для столкновений атомов $\text{Rb}(ns)$ с атомами щелочноземельных элементов $\text{Ca}(4s^2), \text{Sr}(5s^2), \text{Ba}(6s^2)$ (соответственно сплошные, штриховые и пунктирные кривые). Относительная скорость атомов $v = 10^{-3}$ ат. ед.

го тушения и образования ионной пары $\text{Rb}^+ + \text{Ca}^-$ (штриховые кривые). В нашем подходе заселение канала тушения (1b) происходит в результате распада аниона, и рис. 12 наглядно демонстрирует степень влияния процессов распада на динамику образования ионной пары. При малых n вероятности выживания S_1 и S_{12} пренебрежимо малы и основной вклад в сечение реакции (1) вносят столкновения с $\rho \lesssim R_c$. Таким образом, резонансное тушение ридберговского состояния подавляет образование ионной пары $\text{Ca}^- + \text{Rb}^+$. Так, например, при $n = 11, 12, 13$ сечения тушения ns -уровней превышают соответствующие сечения образования ионной пары соответственно в 151, 8.4, 2.1 раза при относительной скорости атомов $v = 10^{-3}$ ат. ед. Увеличение главного квантового числа приводит к большим величинам характерных межъядерных расстояний и, соответственно, к меньшим ширинам распада (23), (24). Как следствие, процесс образования ионной пары становится преобладающим при больших n . Так, при $n = 14, 15, 16$ отношение величин $\sigma_{ns}^{(i)} / \sigma_{ns}^{(q)}$ составляет соответственно 1.40, 3.36, 6.66.

Этот факт иллюстрирует рис. 13, на котором приведены относительные значения сечений процесса образования ионной пары, $\sigma_{ns}^{(i)} / (\sigma_{ns}^{(i)} + \sigma_{ns}^{(q)})$,

и процесса резонансного тушения, $\sigma_{ns}^{(q)} / (\sigma_{ns}^{(i)} + \sigma_{ns}^{(q)})$ в зависимости от эффективного главного квантового числа n_* для столкновений $\text{Rb}(ns) + \text{Ca}(4s^2), \text{Sr}(5s^2), \text{Ba}(6s^2)$. Видно, что конкретные значения n , при которых процесс образования ионной пары значительно преобладает над вкладом резонансного тушения в опустошении ns -уровня рубидия (так что вкладом последнего можно пренебречь) существенно зависят от величины энергии сродства к электрону $|\varepsilon|$ щелочноземельного атома. При этом чем меньше энергия $|\varepsilon|$, тем при больших значениях n_* вклад процесса образования ионной пары начинает доминировать над резонансным тушением в расселении ns -уровня.

Отметим также, что рис. 12 дает наглядное представление о том, каким образом величина орбитального момента l влияет на вклад процесса резонансного тушения $\sigma_{nl}^{(q)}$ в полное сечение $\sigma_{nl}^{(q)} + \sigma_{nl}^{(i)}$ столкновительного опустошения nl -уровней в зависимости от n_* . Видно, в частности, что для состояний с $l = n - 2$ и $l = n - 1$ резонансное тушение доминирует над образованием ионной пары в области значений n_* , описывающей основную часть резонансного профиля сечения $\sigma(n_*)$ в окрестности его максимума $n_* = n_*^{max}$. Доминирование же канала образо-

вания ионной пары, по-прежнему, происходит здесь лишь в области достаточно больших n_* . Однако, в отличие от случая малых l , абсолютные величины сечения $\sigma_{nl}^{(q)} + \sigma_{nl}^{(i)}$ здесь уже настолько малы, что не представляют особого интереса для приложений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный общий подход [29] для расчета матричных элементов перехода между ионным и ридберговскими ковалентными термами квазимолекулы был применен в данной работе к изучению процессов образования ионной пары и резонансного тушения уровней при тепловых столкновениях высоковозбужденных атомов рубидия и неона с атомами щелочноземельных элементов. Получена система уравнений сильной связи для амплитуд вероятностей переходов, которая может быть использована для самосогласованного описания вкладов каналов тушения и образования ионной пары. Для описания процессов переноса слабосвязанного электрона с участием отрицательных ионов в p -состоянии из общей точной формулы (25) получено явное выражение (27) для параметра ионно-ковалентной связи (21). Показано, что в дипольном приближении выражение (27) сводится к существенно более простому результату (28).

Выполнены конкретные расчеты и проведен анализ результатов для сечений образования ионной пары при столкновениях атомов $Rb(nl)$ и $Ne(nl)$ с атомами Ba, Sr, Ca. Показано, что формулы из работы [36], полученные в рамках асимптотического подхода [37], основанные на преобладании вклада короткодействующего взаимодействия электрона с возмущающим атомом и предназначенные изначально для описания процессов переноса электрона с участием отрицательных ионов с достаточно большой энергией связи, оказываются неприменимыми для надежного количественного расчета параметра ионно-ковалентной связи и сечений реакций (1a) и (1b) в случае столкновений ридберговских атомов с атомами Ba, Sr, Ca. В общем случае здесь необходим точный расчет матричных элементов перехода, корректно описывающий вклад дальнедействующего поляризационного взаимодействия и учитывающий изменение волновой функции ридберговского атома на характерном размере аниона с внешним электроном в p -состоянии. В окрестности максимума n_{max} в зависимости сечения образования ионной пары от n это можно с неплохой точностью сделать с помощью более простой формулы (28) дипольного приближения. Однако при больших значениях n , когда процесс образования ионной пары протекает

при особенно больших межъядерных расстояниях, дипольное приближение не дает адекватного описания процесса и необходимо использование точных формул (26), (27). Показано, что даже для бария, сродство к электрону которого составляет 144 мэВ, сечения, полученные в дипольном приближении, в широком диапазоне n отличаются на порядок величины от сечений, вычисленных с использованием точных значений матричных элементов.

Наряду с резонансным характером зависимостей сечений образования ионной пары от главного квантового числа (обнаруженным впервые в работах [16, 17]) установлена сильная зависимость результатов от орбитального момента l ридберговского атома. Обнаружены большие различия в величинах и положениях максимумов сечений образования ионной пары для атомов Ba, Sr и Ca с различными значениями энергии сродства к электрону (см. рис. 4). Изучены зависимости сечений реакции (1a) от скорости движения атомов (см. рис. 3). Показано, что результаты наших расчетов для столкновений атомов $Ne(ns)$ и $Ne(nd)$ с атомами Ca находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [17] для относительных констант скоростей k_{ns}/k_{nd} образования ионной пары.

Для случая тепловых столкновений атомов $Rb(nl)$ с атомами Ba, Sr и Ca проведены детальные расчеты сечений резонансного тушения селективно возбужденных nl -уровней с малым орбитальным моментом ($l \ll n$) и состояний с большими значениями $l = n - 1$. Так же как и для канала реакции (1a), нами продемонстрирована здесь сильная зависимость результатов для величин σ_{max} и положений n_{max} максимумов сечений тушения от энергии $|\varepsilon|$ сродства щелочноземельного атома к электрону. Продемонстрирована также сильная зависимость результатов от орбитального момента l ридберговского атома. В частности, показано, что в случае ридберговских атомов в состояниях с большими значениями орбитального момента $l \sim n - 1$ скорости процессов образования ионной пары и столкновительного тушения значительно ниже, чем для nl -уровней с $l \ll n$. Так, например, при столкновениях $Rb(nl) + Sr$ значения сечений образования ионной пары в окрестности максимумов ($n \approx n_{max}$) различаются в 22 раза для состояний с $l = 0$ и $l = n - 1$ (см. рис. 2). Это свидетельствует о большей устойчивости циркулярных ридберговских состояний по отношению к возмущению нейтральными частицами по сравнению с селективно возбужденными состояниями с малыми орбитальными моментами.

Установлена также относительная роль процессов резонансного тушения и образования ионной пары в опустошении ридберговских состояний. Показано, что в области относительно небольших значений n преобладает вклад резонансного тушения. В то же время при увеличении главного квантового числа определяющий вклад в опустошение ридберговских уровней вносит процесс образования ионной пары (см. рис. 13). Конкретные значения n , для которых доминирующим является тот или иной канал реакции (1), зависят от энергии связи щелочноземельного аниона, орбитального момента l ридберговского атома и величины δ_l квантового дефекта nl -уровня.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-00713-а, 11-08-00879-а), проектов Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы (соглашения №№ 8576, 8396), программы «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» Отделения физических наук РАН. Авторы благодарны А. Д. Кондорскому за ценные рекомендации относительно использования эффективных методов численных расчетов волновых функций анионов и матричных элементов перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).
2. V. S. Lebedev, *Collision Processes Involving Highly Excited Atoms and Neutral Particles*, Cambridge Sci. Publ., Cambridge (2004).
3. T. Pohl, H. R. Sadeghpour, and P. Schmelcher, *Phys. Rep.* **484**, 181 (2009).
4. R. Löw, H. Weimer, J. Nipper et al., *J. Phys. B* **45**, 113001 (2012).
5. S. Haroche and J.-M. Raimond, *Exploring the Quantum: Atoms, Cavities, and Photons*, Oxford Univ. Press, Oxford (2006).
6. M. Saffman, T. G. Walker, and K. Mølmer, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2313 (2010).
7. A. V. Gorshkov, J. Otterbach, M. Fleischhauer et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 133602 (2011).
8. T. E. Lee, H. Häffner, and M. C. Cross, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 023602 (2012).
9. K. Afrousheh, P. Bohlouli-Zanjani, D. Vagale et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 233001 (2004).
10. V. D. Ovsiannikov, A. Derevianko, and K. Gibble, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 093003 (2011).
11. М. Б. Кадомцев, М. Г. Левашова, В. С. Лисица, Письма в ЖЭТФ **85**, 599 (2007); ЖЭТФ **133**, 735 (2008).
12. R. S. Mason, D. J. Mitchell, and P. M. Dickinson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3698 (2010).
13. A. N. Klyucharev, N. N. Bezuglov, A. A. Mihajlov, and Lj. M. Ignjatović, *J. Phys.: Conf. Series* **257**, 012027 (2010).
14. A. K. Pradhan and S. N. Nahar, *Atomic Astrophysics and Spectroscopy*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2011).
15. *Ридберговские состояния атомов и молекул*, под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга, Мир, Москва (1985).
16. C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, and J. P. Schermann, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2436 (1994).
17. M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan et al., *Europhys. Lett.* **40**, 129 (1997).
18. C. Desfrancois, V. Périquet, S. A. Lyapustina et al., *J. Chem. Phys.* **111**, 4569 (1999).
19. C. Desfrancois, Y. Bouteiller, J. P. Schermann et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 083003 (2004).
20. N. I. Hammer, R. J. Hinde, K. Diriri et al., *J. Chem. Phys.* **120**, 685 (2004).
21. L. Suess, Y. Liu, R. Parthasarathy, and F. B. Dunning, *J. Chem. Phys.* **121**, 7162 (2004).
22. M. Cannon, C. H. Wang, Y. Liu et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 244311 (2009).
23. M. O. Vieitez, T. I. Ivanov, E. Reinhold et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 163001 (2008).
24. M. Cannon, C. H. Wang, F. B. Dunning, and C. O. Reinhold, *J. Chem. Phys.* **133**, 064301 (2010).
25. I. I. Fabrikant, *J. Phys. B* **31**, 2921 (1998).
26. I. I. Fabrikant and M. I. Chibisov, *Phys. Rev. A* **61**, 022718 (2000).
27. E. Fermi, *Nuovo Cim.* **11**, 157 (1934).
28. I. I. Fabrikant and V. S. Lebedev, *J. Phys. B* **33**, 1521 (2000).
29. В. С. Лебедев, А. А. Нарлиц, ЖЭТФ **144**, 683 (2013).

30. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
31. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ **49**, 841 (1965).
32. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **60**, 521 (1971).
33. Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ **81**, 918 (1981).
34. I. L. Beigman and V. S. Lebedev, Phys. Rep. **250**, 95 (1995).
35. M. Matsuzawa, J. Phys. B **8**, 2114 (1975); corrigendum **9**, 2559 (1976).
36. R. K. Janev and A. Salin, J. Phys. B **5**, 177 (1972).
37. Б. М. Смирнов, *Асимптотические методы в теории атомных столкновений*, Атомиздат, Москва (1973).