

ПРО АСИМПТОТИЧНИЙ РОЗКЛАД РОЗВ'ЯЗКІВ КВАНТОМЕХАНІЧНОЇ ЗАДАЧІ ТРЬОХ КУЛОНІВСЬКИХ ЦЕНТРІВ

В.Ю.Лазур, М.В.Хома, В.Л.Пучков.

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул Волошина, 54

В рамках асимптотичного методу одержано аналітичний вираз для одноелектронної трьохцентрової функції Гріна. Знайдений вираз використано для побудови асимптотики хвильової функції атомного електрона в околі чужого молекулярного іона.

Досягнутий в останні роки прогрес у вивченні одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом (перезарядка, іонізація, передача збудження та ін.) при повільних іон-атомних зіткненнях у великій мірі зобов'язаний розвитку дослідження квантомеханічної задачі про рух електрона в полі двох кулонівських центрів (так звана задача Z_1eZ_2). На даний момент в наявності є великий об'єм матеріалу, отриманого шляхом обчислення цієї задачі на ЕОМ та з допомогою асимптотичних методів для різних граничних випадків (див., наприклад [1-4] та посилання в них). Застосування моделі Z_1eZ_2 для згаданих вище процесів базується на адіабатичності повільних зіткнень важких частинок, внаслідок якої задачу про електронні переходи розбивають на дві частини – розрахунок термів, що відповідають двоатомній молекулі при нерухомих ядрах і наступний розв'язок багатоканальної задачі розсіяння для ядерної хвильової функції (або нестационарної задачі для електронної хвильової функції). Істотно, що в рамках такого підходу вдалося досить точно описати велику кількість експериментальних даних, а вся сукупність отриманих результатів свідчить про перспективність використання задачі Z_1eZ_2 для аналізу різноманітних процесів зіткнення багатоелектронних атомних частинок.

Протилежна ситуація спостерігається для одно- та двоелектронних процесів з перерозподілом в іон-молекулярних зіткненнях. Тут теорія помітно відстає від експерименту і не може претендувати на точний кількісний опис наявних експериментальних даних. Основною причиною такого стану теорії процесів з перерозподілом є виключна складність математичних задач, з якими необхідно мати справу. Занадто прямолінійний підхід до них заздалегідь приречений на невдачу. Тому існуючі теоретичні підходи базуються або на квазікласичному наближенні [5], в якому молекула мішені розглядається як єдине ціле і будуються діаграми енергетичних рівнів, що залежать від відстані між налітаючою частинкою і центром маси молекули мішені, або на наближених напівемпіричних методах розрахунку квазімолекулярних електронних термів і хвильових функцій трьохатомної системи [6].

Однак, слід очікувати, що прогрес в цій області досліджень буде суттєво пов'язаний саме з розробкою теорії та методів розв'язування квантомеханічної задачі трьох кулонівських центрів в рамках рівняння Шредінгера (задача $Z_1Z_2Z_3e$). На її основі можна строго сформулювати ряд задач атомно-молекулярної фізики і розв'язати їх з точністю, що забезпечить необхідну узгодженість між теоретичними та

експериментальними даними. По суті, тільки із задачі трьох центрів починається нетривіальна теорія повільних іон-молекулярних зіткнень, що дозволяє вивчати процеси з перерозподілом частинок та енергії, котрі відбуваються в дискретному спектрі системи іон + двоатомна молекула. Поряд з цим технічні труднощі, що виникають у процесі розв'язування трьохцентрової задачі $Z_1Z_2Z_3e$, вимагають розробки і застосування якісно нових методів.

Метою даної роботи є побудова асимптотики одноелектронної хвильової функції водневоподібного іону $A^{(Z_a-1)+}$ в околі молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$, яка задовольняє рівнянню Шредінгера:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{1a}(\vec{r}_a) + V_{2b}(\vec{r}_b) - E_1\right) \cdot \Psi_{ab}(\vec{r}_a) = 0, \quad (1)$$

де $\vec{r}_{a,b}$ - радіус вектори електрона відносно атомного ядра A^{Z_a+} і вибраного центра молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$, відповідно; $V_{1a}(\vec{r}_a), V_{2b}(\vec{r}_b)$ - ефективні потенціальні енергії взаємодії електрона з частинками A^{Z_a+} і $B_2^{Z_b+}$ відповідно. Їх асимптотики визначаються виразами:

$$\begin{aligned} V_{1a}(\vec{r}_a) &\xrightarrow{r_a \rightarrow \infty} -\frac{Z_a}{r_a}, \\ V_{2b}(\vec{r}_b) &\xrightarrow{r_b \rightarrow \infty} -\frac{Z_b}{r_b}, \end{aligned} \quad (2)$$

де Z_a, Z_b - ефективні заряди атомного та молекулярного залишків. В нульовому наближенні енергія E_1 рівна:

$$E_1 = E_{1a} - \frac{Z_b}{R}, \quad (3)$$

де E_{1a} - енергія незбуреного стану ізолюваного іону $A^{(Z_a-1)+}$, R - відстань між атомним ядром A^{Z_a+} і вибраним центром молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$. Шукаючи розв'язок (1), будемо користуватися граничною умовою:

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_a) \xrightarrow{r_a \ll R} \Psi_{1a}(\vec{r}_a). \quad (4)$$

Хвильову функцію $\Psi_{1a}(\vec{r}_a)$ незбуреного стану ізолюваного іону $A^{(Z_a-1)+}$ на асимптотиці $r_a \gg 1$ можна зобразити у вигляді:

$$\Psi_{1a}(\vec{r}_a) \xrightarrow{r_a \gg 1} \frac{P_a(r_a)}{r_a} \cdot Y_{\ell m}(\vec{n}_a); \quad \vec{n}_a = \frac{\vec{r}_a}{r_a}. \quad (5)$$

У нульовому наближенні для $P_a(r_a)$ справедливий вираз:

$$P_a(r_a) = a_1 \cdot r_a^{Z_a/\alpha} \cdot \exp(-\alpha \cdot r_a); \quad E_{1a} \equiv -\frac{\alpha^2}{2}. \quad (6)$$

Коефіцієнт a_1 у водневоподібному наближенні рівний:

$$a_1 = \frac{\alpha \cdot [2 \cdot \alpha]_{\alpha}^{Z_a}}{\left[Z_a \cdot \Gamma\left(\frac{Z_a}{\alpha} + \ell_a + 1\right) \Gamma\left(\frac{Z_a}{\alpha} - \ell_a\right)\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (7)$$

В подальшому нам необхідно знайти хвильову функцію Ψ_{ab} в міжядерній області. Запишемо двоцентрове рівняння Шредінгера (1) для хвильової функції Ψ_{ab} в міжядерній області, використовуючи нульове наближення для енергії (3) і асимптотичні вирази для потенціалів (2):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_a}{r_a} - E_{1a} + W_1(r_b)\right) \cdot \Psi_{ab}(\vec{r}_a) = 0, \quad (8)$$

де збурення $W_1(r_b)$ можна подати у вигляді:

$$W_1(r_b) = \frac{Z_b}{R} - \frac{Z_b}{r_b}. \quad (9)$$

Розв'язок рівняння (8) шукаємо у формі:

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_a) = \Psi_{1a}(\vec{r}_a) \cdot \chi_a(\vec{r}_a), \quad (10)$$

де $\chi_a(\vec{r}_a)$ - поправкова функція, яка задовольняє граничну умову:

$$\chi_a(\vec{r}_a) \xrightarrow{1/r_a \ll R} 1. \quad (11)$$

Використовуючи стандартну процедуру [5,7,8] знаходження поправкової функції, отримуємо у першому наближенні для $\chi_a(\vec{r}_a)$ вираз:

$$\chi_a(\vec{r}_a) = \left[\frac{r_a - R \cdot \cos \theta_a + r_b}{R \cdot (1 - \cos \theta_a)} \right]^{\frac{Z_b}{\alpha}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_b}{\alpha \cdot R} \cdot r_a\right), \quad (12)$$

де θ_a кут між векторами \vec{r}_a і \vec{R} .

Для визначення хвильової функції Ψ_{ab} атомарного іону $A^{(Z_a-1)+}$ в околі молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$ запровадимо одноелектронну функцію Гріна для аксіально-симетричного потенціалу $V_{2b}(\vec{r}_b)$, яка задовольняє рівнянню:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{2b}(\vec{r}_b) - E_{1a}\right) \cdot G_{2b}^{(0)}(E_{1a}, \vec{r}_b, \vec{r}_b') = \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b'). \quad (13)$$

У випадку, коли частинка $B_2^{Z_b+}$ є молекулярним іоном водню H_2^+ , функція $G_{2b}^{(0)}$ детально вивчена у роботі [14]. Для більш загального випадку аксіально-симетричного потенціалу гомоядерного молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$, функція Гріна може бути представлена у вигляді розкладу за повною ортогональною системою функцій $S_{m\ell}(p, \eta) \cdot \exp(\pm im\phi)$ [1]:

$$G_{2b}^{(0)}(E_{1a}, \vec{r}_b, \vec{r}_b') = \sum g_{m\ell}(E_{1a}, \xi, \xi') \cdot S_{m\ell}(p, \eta) \times \times S_{m\ell}^*(p, \eta') \cdot \frac{e^{im(\phi - \phi')}}{2\pi}. \quad (14)$$

Тут $S_{m\ell}(p, \eta)$ - нормовані витягнуті кутові сфероїдальні функції [1]; ℓ, m - орбітальне і магнітне квантові числа валентного електрона в молекулярній частинці $B_2^{(Z_b-1)+}$; $g_{m\ell}(E_{1a}, \xi, \xi')$ - радіальні функції Гріна [9].

В якості енергії у рівнянні (13) фігурує незбурена енергія E_{1a} , а не більш точне значення $E_1 = E_{1a} - \frac{Z_b}{R}$.

Хвильова функція електрона $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ в околі молекулярного іону буде виражена через асимптотику функції Гріна, однак ця асимптотика, як і сама функція $G_{2b}^{(0)}(E_{1a}, \vec{r}_b, \vec{r}_b')$ не враховує кулонівську далекодію потенціалу $V_{1a}(\vec{r}_a)$ атомарного іону $A^{(Z_a-1)+}$. З цією метою розглянемо двоцентрову молекулярну функцію Гріна $G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b')$, яка задовольняє рівнянню:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_a}{r_a} + V_{2b}(\vec{r}_b) - E_1\right) \cdot G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b') = \delta(\vec{r}_b - \vec{r}_b') \quad (15)$$

За аналогією з (10) зобразимо $G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b')$ у вигляді:

$$G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b') = G_{2b}^{(0)}(E_{1a}, \vec{r}_b, \vec{r}_b') \cdot \chi_b(\vec{r}_b), \quad (16)$$

де поправкова функція $\chi_b(\vec{r}_b)$ у першому наближенні рівна

$$\chi_b(\vec{r}_b) = \left[\frac{r_a + r_b - \vec{n}_b \cdot \vec{R}}{R - \vec{n}_b \cdot \vec{R}} \right]^{\frac{Z_a}{\alpha}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_b}{\alpha \cdot R} \cdot r_b\right); \quad \vec{n}_b = \frac{\vec{r}_b}{r_b}. \quad (17)$$

Приймаючи до уваги симетрію функції Гріна за змінними \vec{r}_b і \vec{r}_b' , представимо $G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b')$ у вигляді:

$$G_{2b}^M(E_1, \vec{r}_b, \vec{r}_b') = G_{2b}^{(0)}(E_{1a}, \vec{r}_b, \vec{r}_b') \cdot \chi_b(\vec{r}_b) \cdot \chi_b(\vec{r}_b'), \quad (18)$$

причому $\chi_b(\vec{r}_b) \xrightarrow{r_b \rightarrow 1} 1$.

Для визначення функції Ψ_{ab} в околі молекулярного іону домножимо рівняння (15) на Ψ_{ab} , а рівняння (1) на G_{2b}^M , потім віднімемо одне від другого і результат проінтегруємо по півпростору Ω , який

включає в себе молекулярний іон $B_2^{Z_b+}$. Далі, скориставшись формулою Гріна для переходу від об'ємного інтеграла до поверхневого, отримаємо:

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) = -\frac{1}{2} \int_S d\vec{s} \cdot (\Psi_{ab} \cdot \vec{\nabla} G_{2b}^M - G_{2b}^M \cdot \vec{\nabla} \Psi_{ab}), \quad (19)$$

де $d\vec{s}$ - векторний елемент поверхні S, яка обмежує півпростір Ω . Поверхневий інтеграл (19) обчислюється наступним чином. Площину S можна вибрати перпендикулярною до міжядерної осі і таку, що проходить через її середину. В якості Ψ_{ab} візьмемо знайдену вище функцію (10). Оскільки основний внесок в інтеграл робить область поблизу міжядерної осі, можна використати

наступні асимптотичні представлення для поправкових функцій $\chi_a(\vec{r}_a)$, $\chi_b(\vec{r}_b)$:

$$\chi_a(\vec{r}_a) = \left(\frac{R}{r_b}\right)^{\frac{Z_b}{\alpha}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_b}{\alpha \cdot R} \cdot r_a\right),$$

$$\chi_b(\vec{r}_b) = \left(\frac{R}{r_a}\right)^{\frac{Z_a}{\alpha}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_a}{\alpha \cdot R} \cdot r_b\right). \quad (20)$$

Крім того, при обчисленні градієнтів ми маємо право диференціювати тільки експоненти, що забезпечує отримання головного члена асимптотичного розкладу. Виконуючи інтегрування в (19) методом стаціонарної фази і використовуючи асимптотичні представлення (20), отримаємо наступний вираз для хвильової функції електрона Ψ_{ab} в околі молекулярного іону $B_2^{Z_b+}$:

$$\Psi_{ab}(\vec{r}_b) = a_1 \cdot 2^{|m_{1a}|+1} \cdot \Gamma(|m_{1a}|+1) \cdot \alpha^{-|m_{1a}|} \cdot B_{\ell_a, m_{1a}} \cdot \exp\left(-\frac{Z_b}{\alpha}\right) \cdot R^{\frac{Z_a+Z_b}{\alpha} - |m_{1a}| - 1} \cdot e^{-\alpha \cdot R} \times$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \cdot \sum_{\ell=\max(|m|, |m_{1a}|)}^{\infty} D_{m_{1a}, m}^{\ell}(\vec{\beta}_b) \cdot B_{\ell, m_{1a}} \cdot (-1)^{\ell+m_{1a}} \cdot \frac{f_{m\ell}^{(2)}(x)}{x \cdot \sqrt{1 + \frac{4p^2}{x^2}}} \cdot S_{m\ell}(p, \eta) \cdot \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (21)$$

Тут $D_{m_{1a}, m}^{\ell}(\vec{\beta}_b)$ - функція симетричної дзиги для переходу від молекулярної системи координат до лабораторної [13]:

$$Y_{\ell, m}^*(\theta', \phi') = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} D_{m', m}^{\ell}(\alpha_b, \beta_b, \gamma_b) \cdot Y_{\ell, m'}^*(\theta_b, \phi_b), \quad (22)$$

де $(\alpha_b, \beta_b, \gamma_b)$ - кути Ейлера, що задають орієнтацію молекулярної осі відносно лабораторної системи; m_{1a} проекція кутового моменту електрона на міжядерну вісь, $B_{\ell, m}$ - коефіцієнт у асимптотичному розкладі сферичної функції $Y_{\ell, m}(\theta, \phi)$ при малих кутах θ :

$$B_{\ell, m} = \frac{1}{2^{|m|+\frac{1}{2}} \cdot |m|!} \left[\frac{(2\ell+1) \cdot (\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

Побудована таким чином функція $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ необхідна для аналізу ряду задач теорії непружних зіткнень, пов'язаних з нерезонансними переходами електрона від одного центра до іншого. Зазначимо також, що отримана нами функція $\Psi_{ab}(\vec{r}_b)$ є ортогональною до всіх хвильових функцій станів молекулярного іону

$B_2^{(Z_b-1)+}$, енергія зв'язку яких більша за $-\frac{1}{2}\alpha^2$ [9].

Це значно спрощує обчислення матричних елементів обмінної взаємодії двоатомних молекул з багатозарядними іонами.

1. И.В. Комаров, Л.И. Пономарев, С.Ю. Славянов, Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука, (1976) 319с.
2. Л.П. Пресняков, В.П. Шевелько, Р.К. Янев, Элементарные процессы с участием многозарядных ионов, М.: Энергоатомиздат, (1986) 200с.
3. M.I. Chibisov, R.K. Janev, Asymptotic exchange interactions in ion-atom systems, Phys.Rep. **166**, 1, 1 (1988).
4. С.И. Винницкий, Л.И. Пономарев, Адиабатическое представление в задаче трех тел с кулоновским взаимодействием, ЭЧАЯ, **13**, 6, 133 (1982).
5. Б.М. Смирнов, Асимптотические методы в теории атомных столкновений, М.: Атомиздат, (1973).
6. Е.Е. Никитин, С.Я. Уманский, Полуэмпирические методы расчета взаимодействия атомов, М.: ВИНТИ, (1980) 145с.
7. J.N. Bardsley, T. Holstein, B.R. Junker, Swati Sinha, Phys.Rev. **A11**, 1911 (1975).
8. К.Т. Tang, J.P. Toennies, M. Wanschura, C.L. Yui, Phys.Rev. **A46**, 3746 (1992).
9. В.Ю. Лазур, Т.П. Грозданов, Р.К. Янев, Хим. Физика **5**, 11, 1471 (1986).
10. N.L. Manakov, V.D. Ovsianikov, Phys.Lett. **A58**, 6, 385 (1976).
11. К. Фламмер, Таблицы волновых сфероидальных функций, М.: ВЦ АН СССР, (1962).
12. Г.О. Ярковой, Функция Грина для задачи – электрон в поле двух кулоновских центров. Препринт ИТФ-75-54р, Киев, (1975).
13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Изд. 3-е, перераб., и доп. М.: Наука, (1974) 752с.
14. В.Ј. Laurenzi, J.Chem.Phys. **55**, 6, 2681, (1971).

ON THE ASYMPTOTIC EXPANSION OF THE QUANTUM-MECHANICAL PROBLEM SOLUTIONS OF THE THREE COULOMBIC CENTERS

V.U. Lazur, M.V. Khoma, V.L. Puchkov

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin, 54

Analytic expression of the one-electron, three-center Green's function is derived within the framework of the asymptotic method. Obtained result used for calculation electron wavefunction of atom in the vicinity of distant molecular ion.