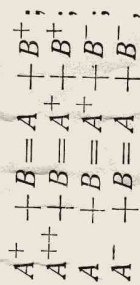


## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Ю. Н. Демков

### § 1. СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ПЕРЕЗАРЯДКИ

Одним из возможных результатов столкновения двух атомных систем (атомов, положительных или отрицательных ионов) является перезарядка, т. е. переход электрона от одной системы к другой. Эти процессы можно схематически представить формулами так же, как изображаются ядерные реакции. Например:



и т. п.

В дальнейшем все наши примеры будут относиться к первой и второй из этих формул, т. е. к столкновениям положительных ионов с нейтральными атомами, так как подобные процессы практически наиболее интересны.

Особенно интересен случай так называемой резонансной перезарядки, т. е. перезарядки при столкновении атома и иона одного и того же элемента. Как было экспериментально обнаружено [1], при прохождении ионов через газ, рассеяние резко возрастает, если газ имеет ту же природу, что и ионы ( $He^+ + He$ ,  $H_2^+ + H_2$ , и т. п.).

При этом появляется большое число медленных ионов. Это объясняется тем, что эффективное сечение резонансной перезарядки велико, т. е. перезарядка может происходить и при больших параметрах удара, и ион, продолжая двигаться без отклонения, превращается в нейтральный атом, а атом превращается в ион, оставаясь почти неподвижным.

Такое увеличение эффективного сечения перезарядки, как будет показано далее, связано с тем, что электрон

в данном случае, при переходе от одного атома к другому, не меняет своей энергии, т. е. имеет место своего рода резонанс уровней энергии. Если же подобный резонанс отсутствует, то изменение энергии электрона компенсируется изменением кинетической энергии ядер. Подобный энергетический обмен затрудняет процесс и уменьшает эффективное сечение.

Строго говоря, резонансная перезарядка неотличима от другого рассеяния, ибо ядра в этом случае неразличимы, и при точном квантово-механическом расчете необходимо было бы учесть ядерный обмен. Считая, что нейтральный атом покинется как до, так и после столкновения, мы получили бы тогда, что рассеяние ионов происходит преимущественно в направлениях с  $\theta \approx 0$  и  $\theta \approx \pi$  — угол отклонения движения иона от первоначального). Рассеяние ионов в направлении  $\theta \approx 0$  соответствует упругому соударению, рассеяние же в направлении  $\theta \approx \pi$  соответствует перезарядке. Ядерный обмен скажется, в основном, на рассеянии в промежуточные углы, которое происходит при столкновениях, близких к лобовому. Такие столкновения мало вероятны и не повлияют на общий результат. Таким образом, мы можем пренебречь ядерным обменом, считая ядра различными, и, тем самым, разграничивать рассеяние и перезарядку.

Экспериментально задача сводится к подсчету количества появившихся медленных ионов при прохождении через газ пучка ионов этого же газа.

Такие опыты проделаны неоднократно [2], причем обнаружено следующее: эффективное сечение резонансной перезарядки имеет величину порядка  $100 \text{ \AA}^2$  (а — борковский радиус); оно медленно убывает с увеличением энергии сталкивающихся частиц, чем меньше потенциальная ионизация атома, тем эффективное сечение больше.

В настоящей работе производится квантово-механический расчет явления перезарядки, причем отмеченные выше экспериментальные факты совпадают с результатами расчета.

Исследование резонансной перезарядки необходимо, в частности, для объяснения процессов происходящих в плазме газового разряда, состоящей из атомов и ионов какого-либо элемента и электронов. Столкновения всех этих частиц происходит в плазме при энергиях порядка электрон-вольт.

Как было впервые указано Л. А. Сена [3], резонансная перезарядка играет основную роль среди всех происходящих в плазме явлений, поскольку сечение перезарядки велико по сравнению с сечениями других процессов.

Поэтому любая теория плазмы газового разряда должна учитывать явление перезарядки.

Из предположения об основной роли перезарядки в плазме исходит В. А. Фок в своей работе "О движении положительных ионов в плазме" [4]. В этой статье принимается, что сечение перезарядки не зависит от энергии сталкивающихся частиц и распределение скоростей ионов определяется исключительно перезарядкой.

Все это делает квантово-механический расчет резонансной перезарядки актуальной задачей.

Среди методов, которые применялись при рассмотрении перезарядки, можно отметить следующие:

1. *Параметрический метод*. В этом методе оба ядра рассматриваются в первом приближении. Впервые параметрический метод был применен для перезарядки в работе Бринкмана и Крамерса [5]. Однако для резонансной перезарядки их результаты заведомо не годятся, ибо первое приближение в этом случае дает для малых параметров ударя несерый результат. В случае же отсутствия резонанса, результат верен лишь при энергиях больше 100 eV.
2. *Обычный метод Борна*. Он применим также при энергиях больше 100 eV. Вычисления проделаны в той же работе Бринкмана и Крамерса, причем авторы получили, что параметрический метод и метод Борна приводят к одинаковым результатам. Причина этого была выяснена в работе Мотта [6]. В ней доказано, что для больших энергий оба метода эквивалентны.

3. Кроме того, явление перезарядки было исследовано Мессе и Смитом [7] методом возмущенных волновых функций. В их методе волновая функция разлагается по собственным функциям электрона в поле двух неподвижных ядер. Такой метод, очевидно, наиболее точный, но вычисления весьма громоздки, а волновые функции точно неизвестны, и приходится довольствоваться весьма грубой аппроксимацией, так что за результаты нельзя поручиться. В указанной работе результаты приведены только для случая  $\text{He}^+ - \text{He}$  при энергии иона 1000 eV.

4. Наконец, специально случай резонансной перезарядки рассмотрен в книге Л. А. Сена [8]. Этим автором достигнуто очень хорошее согласие с экспериментальными данными, однако результаты получены при весьма нестрогих предположениях, так что могут претендовать лишь на качественную оценку явления.

В настоящей работе использован параметрический метод. Для случая резонансной перезарядки он применим в весьма широких пределах, начиная примерно от энергии

1 eV и выше. Это связано с тем, что относительная скорость ядер при соударении не меняется.

По предложению П. П. Павинского. метод несколько изменен, применительно к резонансной перезарядке. Кроме того, в рамках параметрического метода рассмотрено еще одно обобщение, которое позволяет получить угловое распределение для перезарядки и обосновать предположения первого метода, а также представляет некоторый принципиальный интерес.

## § 2. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Оба ядра рассматриваются как два силовых центра, движущихся по определенной траектории, т. е. классически. Вычисляется вероятность перезарядки, т. е. перехода электрона от одного ядра к другому при столкновении. Вычисления ведутся в первом приближении, причем отличие от обычной теории возмущений заключается в выборе функции являющегося приближения, куда уже входит невяно время, вследствие движения ядер.

Силы взаимодействия между нейтральным атомом и ионом быстро спадают, а эффект перезарядки, как будет показано дальше, в случае резонанса уровней становится значительным уже при больших прицельных расстояниях. Поэтому можно без особой погрешности считать, например, что ион в данной системе координат покоится, а атом движется мимо иона по прямой равномерно со скоростью  $v$  и с прицельным расстоянием  $D$ .

Рассмотрим сначала одноэлектронную задачу. Выберем такую систему координат, в которой ион находится в начале, а атом имеет координаты  $(vt, D, 0)$ , т. е. движется прямолинейно и равномерно. Тогда задача сводится к исследованию поведения электрона в поле с потенциальной энергией, зависящей от времени. Уравнение Шредингера будет иметь вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_I(r) + U_A(r) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Здесь  $U_I$  и  $U_A$  — потенциальные энергии электрона в поле иона и атома соответственно;

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \quad r' = \sqrt{(x - vt)^2 + (y - D)^2 + z^2}.$$

Электрон до столкновения находился возле атома в основном состоянии. Это значит, что  $\Psi$  при  $t = -\infty$  имеет вид

$$\Psi = u_0(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} (E_0 + \frac{mv^2}{2}) t} \quad (2.2)$$

Здесь  $\psi_0(r')$  удовлетворяет уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta' + U_A(r') \right] \psi_0(r') = E_0 \psi_0(r'). \quad (2,3)$$

Добавочный множитель  $e^{\frac{i}{\hbar}(mex - \frac{m\pi^2}{2}t)}$  появляется вследствие поступательного движения атома. Чтобы найти вероятность захвата электрона ионом при столкновении, надо продолжить во времени волновую функцию  $\psi$  вплоть до  $t \rightarrow +\infty$  и разложить ее по функциям конечных состояний:

$$\underline{\psi} = \sum_n a_n(t) \varphi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t}. \quad (2,4)$$

Здесь  $\varphi_n$  — волновые функции электрона в поле иона. Они удовлетворяют уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_i(r) \right] \varphi_n(r) = \epsilon_n \varphi_n(r). \quad (2,5)$$

Тогда вероятность захвата электрона ионом в  $n$ -тое состояние будет

$$w_n = |a_n(+\infty)|^2. \quad (2,6)$$

Чтобы найти  $a_n$ , поступаем как обычно, подставляя разложение (2,4) в уравнение (2,1). Имеем тогда

$$\sum_n U_A(r') a_n(t) \varphi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t} = i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \varphi_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t}.$$

Отсюда

$$i\hbar \dot{a}_n = \int \varphi_n^*(r) U_A(r') \psi d\tau \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t}. \quad (2,7)$$

Из формул (2,2) и (2,4) видно, что все  $a_n$ , относящиеся к дискретному спектру при  $t \rightarrow -\infty$ , стремятся к нулю. Отсюда

$$i\hbar \dot{a}_n(+\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_n t} dt \cdot \int \varphi_n^* U_A \psi d\tau. \quad (2,8)$$

Вместо  $\psi$  мы можем в эту формулу подставить выражение (2,2), предполагая в нулевом приближении, что взаимодействие между атомом и ионом отсутствует и, следовательно, вероятность перезарядки равна нулю. Тогда

первое приближение будет верным лишь при условии, что  $w_n \ll 1$ . Подставляя, имеем

$$i\hbar a_n(+\infty) = \int e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \frac{mv^2}{2} - \epsilon_n)t} dt \int \varphi_n^*(r) U_A(r) \psi_0(r) e^{\frac{i}{\hbar}mvx} dr. \quad (2.9)$$

Рассмотрим простейший случай столкновения протона и атома водорода. Вычислим  $a_0$ , соответствующее резонансной перезарядке. Тогда

$$\varphi_0(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}; \quad \psi_0(r') = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r'}{a}};$$

$$U_A = -\frac{e^2}{r}; \quad E_0 = \epsilon_0$$

и

$$i\hbar a_0 = -\frac{e^2}{\pi a^3} \int e^{-\frac{1}{a}(v+r)t} \cdot \frac{1}{r'} e^{\frac{i}{\hbar}mvx} \cdot dt \cdot e^{\frac{i}{\hbar}mv \frac{t}{2}}$$

При энергиях налетающего атома меньше 100 eV величина  $\frac{mvx}{\hbar}$  становится сравнимой с единицей лишь при таких  $x$ , при которых подынтегральная функция уже очень мала. Поэтому множители  $e^{\frac{i}{\hbar}mvx}$  и  $e^{\frac{i}{\hbar}mv \frac{t}{2}}$  можно для этих энергий положить равными единице.

Тогда

$$i\hbar a_0 = -\frac{e^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-\frac{R}{a}}; \quad R = \sqrt{(vt)^2 + D^2}.$$

Интегрируя по  $t$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ , имеем:

$$i\hbar a_0(+\infty) = -\frac{e^2}{v} 2\rho [2K_1(\rho) + \rho K_0(\rho)]; \quad \rho = \frac{D}{a}.$$

И отсюда

$$w_0 = \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 4\rho^2 [2K_1(\rho) + \rho K_0(\rho)]^2. \quad (2.10)$$

Здесь  $K_0$  и  $K_1$  — функции Бесселя от мнимого аргумента. Эти функции связаны с функциями Ханкеля первого рода.

$$K_0(\rho) = \frac{1}{2} \pi i H_0^{(1)}(i\rho); \quad K_1(\rho) = -\frac{1}{2} \pi H_1^{(1)}(i\rho).$$

На рис. 1 кривая I дает зависимость  $\lg \omega_0 + \lg E$  от параметра удара  $\rho$ . Чтобы непосредственно получить  $\lg \omega_0$ , надо за ось абсцисс брать линию с соответствующей отметкой  $E$  справа, например

$$E = 100 \text{ eV}; \quad \rho = 8,2; \quad -\lg \omega_0 = -1; \quad \omega_0 = 0,1.$$

Прерывистой изображена линия, получающаяся, если вместо  $K_0(\rho)$  и  $K_1(\rho)$  взять их асимптотическое представ-

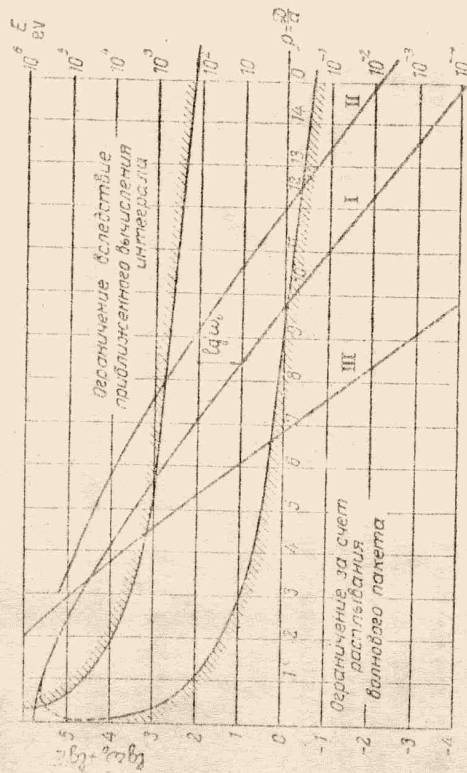


Рис. 1.

ление  $\sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} e^{-\rho}$ . Как видно из графика, обе кривые совпадают для  $\rho > 2$ . Тогда

$$\omega_0 = \left(\frac{e^2}{\pi v}\right)^2 2\pi e^{-2\rho} \rho(\rho+2)^2. \quad (2,11)$$

Как видно из графика, при малых  $\rho$ ,  $\omega_0$  много больше единицы, и, очевидно, наше приближение не годится. Можно предположить (что будет далее и доказано), что вероятность перезарядки при этих  $\rho$  колеблется между нулем и единицей, и поэтому в среднем можно считать ее равной половине. Тогда эффективное сечение перезарядки будет

$$\sigma \approx \frac{\pi \omega_0}{2}, \quad (2,12)$$

где  $\rho_0$  — значение  $\rho$ , при котором  $\omega_0 = \frac{1}{2}$ . Та добавка которая получается за счет вероятности перезарядки при  $\rho > \rho_0$ ,

как легко показать, незначительна и составляет не более 10% результата. Более точное выражение имеет вид

$$\sigma \approx \frac{\pi}{2} \left( \rho_0 + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.13)$$

Действительно, имеем для  $\rho > \rho_0$

$$\omega_0 \approx Ae^{-2\rho};$$

причем

$$Ae^{-2\rho_0} = \frac{1}{2}.$$

Тогда добавка к эффективному сечению равна

$$\Delta\sigma = 2\pi A \int_{\rho_0}^{\infty} e^{-2\rho} \rho d\rho = 2\pi A \left( \frac{\rho_0}{2} + \frac{1}{4} \right) e^{-2\rho_0} = \pi \left( \frac{\rho_0}{2} + \frac{1}{4} \right)$$

и

$$\sigma \approx \frac{\pi\rho_0^2}{2} + \frac{\pi\rho_0}{4} + \frac{\pi}{2} \left( \rho_0 + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Однако само предположение, что  $\omega_0 = \frac{1}{2}$  при  $\rho < \rho_0$ , достаточно грубо, так что погрешность порядка 10% вполне вероятна и в исправленной формуле.

Область заштрихованная сверху (рис. 1), соответствует таким значениям  $\rho$  и  $E$ , для которых  $\frac{mv_0}{h} \rho > 1$ , и поэтому

множители  $e^{\frac{i}{h}mv_0x}$  и  $e^{-\frac{i}{h}mv_0^2 t}$  нельзя полагать равными единице.

Посмотрим теперь, в каких пределах мы имеем право рассматривать оба ядра как классические частицы. Согласно соотношению неопределенности, должна иметься некоторая неточность в определении координаты и импульса ядра. Кроме того, за время столкновения будет происходить распыление волнового пакета.

Для того чтобы иметь право трактовать ядра как классические частицы, необходимо, чтобы неточность определения координат была много меньше параметра удара в течение всего времени столкновения.

Это время можно приближенно оценить как

$$\tau \sim \frac{2D}{v_x}.$$

Тогда, если до столкновения неопределенность координаты была  $\Delta x$ , то после столкновения она будет равна

$$\Delta x' = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta v_x \tau)^2} \ll D;$$

из этих двух формул следует естественное условие

$$\Delta M v_x \ll M v_x$$

( $M$  — масса ядра).

Используя, наконец, соотношение неопределенности, легко получить

$$\frac{M v_x}{h} \gg 1. \quad (2,14)$$

Последнее неравенство должно быть очень сильным, ибо мы возводим сильное неравенство в квадрат.

Область, заштрихованная на графике снизу, соответствует значениям  $E$  и  $\rho$ , для которых

$$\frac{M v_x}{h} \rho < 100. \quad (2,15)$$

Видно, что, во всяком случае начиная с энергий 1eV, теория годится.

Отметим, что этот предел применимости принципиальный, в отличие от первого, связанного с приближенным вычислением интеграла, и не может быть расширен в рамках подобного рассмотрения.

Последнее предположение, сделанное нами о том, что искривлением траектории ядер можно пренебречь, оправдывается тем, что формулы применяются здесь для  $\rho \approx 10$ . На таком расстоянии для атома с энергией 1eV отклонение будет порядка  $1^\circ$ , даже если учесть поляризационные силы.

Отметим здесь же, что все эти соображения применимы, как это нетрудно показать, не только для водорода, но и во всех остальных случаях, рассматриваемых в настоящей работе. Поэтому область применимости, указанная на графике, остается почти неизменной для всех трех изображенных на нем кривых.

Напишем, наконец, явное выражение для эффективного сечения, воспользовавшись тем, что в пределах применимости теории можно с достаточной точностью заменить кривую на графике прямой линией.

Пренебрегая степенным множителем, можем написать:

$$\begin{aligned} E w_0 &= C e^{-2\rho_0}; \\ \frac{1}{2} E &= C e^{-2\rho_0}; \\ \ln E &= \ln 2C - 2\rho_0; \\ \sigma &= \frac{\pi}{2} \left( A - \frac{1}{2} \ln E \right)^2. \end{aligned}$$

Подставляя  $E = 1eV$ , находим из графика

$$\sigma = \frac{\pi}{2} \left( 10,5 - \frac{1}{2} \ln E \right)^2 \quad (2,16)$$

( $E$  здесь измеряется в eV;  $\sigma$ , как и всюду — в  $a^2$ ).

Рассмотрим теперь случай, когда резонанс уровнев отсутствует. Тогда, при интегрировании по  $t$ , осциллирующий множитель  $e^{\frac{i}{h}(e-E)t}$  в (2,9) сильно уменьшает вероятность перезарядки.

Возьмем, например, случай двух ядер с разными зарядами  $Z_a e$  и  $Z_i e$ . Пусть ядро с зарядом  $Z_a e$  имело до столкновения электрон в состоянии  $1S$ .

Вычислим по формуле (2,9) вероятность захвата электрона ядром с зарядом  $Z_i e$  также в основном состоянии. Тогда в формуле (2,9)

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \varphi_0 = \left( \frac{Z_i}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z_i r}{a}}; \quad \psi_0 = \left( \frac{Z_a}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Z_a r}{a}}; \\ U_A &= -\frac{Z_a e^2}{r}; \quad E_0 - \epsilon_0 = -\frac{e^2 Z_a^2}{2a} + \frac{e^2 Z_i^2}{2a} = 2a (Z_i^2 - Z_a^2). \end{aligned}$$

Интегрируя по  $d\tau$ , находим

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_0 &= -\frac{8 e^2 (Z_a Z_i)^{5/2}}{a (Z_i^2 - Z_a^2)^{3/2}} \left[ a \left( e^{-\frac{R}{a} Z_i} - e^{-\frac{R}{a} Z_a} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{Z_i^2 - Z_a^2}{2Z_i} e^{-\frac{R}{a} Z_i} \right] e^{-\frac{i}{h} \frac{e^2}{2a} (Z_i^2 - Z_a^2) t}. \end{aligned}$$

Интегрируя по  $t (R = \sqrt{(vt)^2 + D^2})$ , находим окончательно

$$\begin{aligned} w_0 &= |a_0|^2 |t = \infty = 2^8 \frac{(Z_a Z_i)^5 a^2}{(Z_i^2 - Z_a^2)^4} \times \\ &\quad \times \left[ K_0 \left( A \frac{\rho}{2} \right) - K_0 \left( A_i \frac{\rho}{2} \right) - \frac{Z_i^2 - Z_a^2}{A_i} K_1 \left( A_i \frac{\rho}{2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2,17)$$

Здесь

$$\begin{aligned} A_a &= \sqrt{4Z_a^2 + a^2 (Z_i^2 - Z_a^2)^2}; \\ \alpha &= \frac{e^2}{h v}; \quad A_i = \sqrt{4Z_i^2 + a^2 (Z_i^2 - Z_a^2)^2}. \end{aligned}$$

Например для случая  $Z_a = 1$ ,  $Z_i = 2$  (столкновение атома водорода и  $\alpha$ -частицы)

$$\begin{aligned} w_0 &= \frac{2^{18}}{3^4} \alpha^2 \left[ K_0 \left( \frac{\rho}{2} \sqrt{4 + 9\alpha^2} \right) - K_0 \left( \frac{\rho}{2} \sqrt{16 + 9\alpha^2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{\sqrt{16 + 9\alpha^2}} K_1 \left( \frac{\rho}{2} \sqrt{16 + 9\alpha^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2,18)$$

Для  $E = 100 eV$ ,  $w_0 = \frac{1}{2}$  уже при  $\rho \approx 0,04$ .



Однако таким методом можно получить лишь качественные результаты, ибо предположение о том, что ядра движутся равномерно в течение всего процесса неверно для энергий ядер, сравнимых по величине с разностью уровней. Здесь играет роль энергетический обмен между ядрами и электроном, а этот обмен нельзя уложить в схему параметрического описания.

Интересно, что при столкновении атома водорода с  $\alpha$ -частицей имеет место "случайный" резонанс между уровням 1s-водорода и 2s, 2p-частицы. Рассчитаем вероятность захвата на 2s-уровень. Тогда в формуле (2,9)

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{a}}; \quad \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}; \quad U_A = -\frac{e^2}{r}; \quad E_0 = \varepsilon_n.$$

Имеем после интегрирования:

$$i\hbar a_2 = \frac{2e^2}{3a} \rho^2 e^{-\rho}; \quad \rho = \frac{R}{a} \frac{1}{a} \sqrt{(\omega t)^2 + D^2}.$$

И после интегрирования по  $t$ :

$$\omega_2 = \frac{16}{9} \alpha^2 \rho^2 [\rho K_0(\rho) + (2 + \rho^2) K_1(\rho)]^2. \quad (2,19)$$

Зависимость  $\lg \omega_2 + \lg E$  от  $\rho$  изображена на рис. 1 кривой II.

Нетрудно показать, что вероятность захвата на 2p-уровень равна нулю в первом приближении.

Делая те же преобразования, что и раньше, получаем

$$\sigma = \frac{\pi}{2} \left(12,7 - \frac{1}{2} \ln E\right),$$

если положить, что атом водорода покоится, а  $E$  — энергия  $\alpha$ -частицы.

Таким образом электрон должен преимущественно захватываться на возбужденный уровень, а затем, с испусканием квантов ( $\lambda \approx 300 \text{ \AA}$ ) или при неупругом ударе второго рода, переходить в основное состояние.

Экспериментально этот эффект трудно наблюдать, вследствие малой длины волны испускаемого света и трудности получения атомарного водорода. Однако, вероятно, можно подобрать такие два вещества, для которых оба эти затруднения опали бы. Необходимо только, чтобы разность между уровнями была невелика.

Обозначая разность уровней через  $\Delta$ , из формулы (2,17) нетрудно получить условие резонанса:

$$\frac{e}{\hbar v} \frac{2a}{e^2} \Delta < 1 \quad (2,20)$$

или, приблизительно,

$$\Delta < 0,1 \sqrt{\frac{E}{A}}.$$

Здесь  $E$  — энергия налетающей частицы,  $A$  — ее атомный вес.  $E$  и  $\Delta$  измеряются в электрон-вольтах.

### § 3. АДИАБАТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПЕРЕЗАРЯДКИ

Для случая резонансной перезарядки можно применить другой метод, который даст результаты, верные в тех же пределах, что и прежде (в незаштрихованной части наших графиков), но зато позволит избавиться от предположения о том, что  $\omega \ll 1$ . Тем самым мы получим возможность проверить предположение о поведении  $\omega(\rho)$  для  $\rho < \rho_0$ .

Мы будем предполагать, что скорость движения атомов мала и что, наглядно выражаясь, электрон успеет сделать много оборотов по своей орбите, прежде чем взаимное расположение ядер изменится заметно. Это значит, что в каждый момент мы, в нулевом приближении, можем считать волновую функцию такой, как если бы ядра покоились. Мы увидим, что выражение для вероятности перезарядки получится уже в нулевом приближении. Первое же приближение и все последующие, получаемые обычным способом, результат не изменят и позволят лишь убедиться в правильном выборе нулевого приближения.

Рассмотрим волновые функции электрона, находящегося в поле двух одинаковых ядер, отстоящих друг от друга на значительном расстоянии. Ядра попрежнему рассматриваем классически. Тогда каждому уровню энергии отдельного атома будут соответствовать два близких уровня в данной системе. Иначе говоря, мы имеем два решения — симметричное и антисимметричное относительно координат

Будем обозначать эти решения через

$$\Psi_{ns}(\vec{r}, \vec{R}, t); \quad \Psi_{na}(\vec{r}, \vec{R}, t),$$

а соответствующие энергии через

$$E_{ns}(\vec{R}); \quad E_{na}(\vec{R}).$$

Здесь:  $\vec{r}$  — радиус-вектор электрона;

$\vec{R}$  — радиус-вектор относительного положения ядер.

При достаточно больших  $R$  можем записать:

$$\Psi_{ns} = \Psi_{na}(\vec{r}, \vec{R}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{ns} t} = \frac{\Psi_{n1} + \Psi_{n2}}{\sqrt{2 + 2Q_n}} e^{-\frac{i}{\hbar} \left( E_n + \frac{A_n + B_n}{1 + Q_n} \right) t};$$

$$\Psi_{na} = \Psi_{na}(\vec{r}, \vec{R}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{na} t} = \frac{\Psi_{n1} - \Psi_{n2}}{\sqrt{2 - 2Q_n}} e^{-\frac{i}{\hbar} \left( E_n + \frac{A_n + B_n}{1 + Q_n} \right) t}. \quad (3,1)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$A_n$  — кулоновский интеграл взаимодействия,  
 $B_n$  — резонансный интеграл взаимодействия,  
 $Q_n$  — интеграл наложения.

Для них мы имеем выражения

$$A_n(R) = \int |\Psi_{n1}|^2 U_2 d\tau;$$

$$B_n(R) = \int \Psi_{n1}^* U_1 \Psi_{n2} d\tau;$$

$$Q_n(R) = \int \Psi_{n1}^* \Psi_{n2} d\tau,$$

$\Psi_{n1}$  и  $\Psi_{n2}$  — собственные функции  $n$ -го состояния электрона в поле первого и второго ядра;  $U_1$  и  $U_2$  — потенциальные энергии электрона в поле первого и второго ядра соответственно.

Применимость формул определяется малостью  $Q_n$  по сравнению с единицей для больших  $R$ , и поэтому можно приближенно написать:

$$\Psi_{ns} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n1} + \Psi_{n2}); \quad \Psi_{na} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n1} - \Psi_{n2});$$

$$E_{ns} = E_n + A_n + B_n; \quad E_{na} = E_n + A_n - B_n. \quad (3,2)$$

Тогда волновые функции будут:

$$\Psi_{ns} = \Psi_{ns} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{ns} t}; \quad \Psi_{na} = \Psi_{na} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{na} t}. \quad (3,3)$$

Эти функции согласно исходному предположению должны являться приближенным решением уравнения.

Мы, очевидно, должны считать, что силовые центры движутся и что  $\Psi_{ns}$ ,  $\Psi_{na}$ ,  $E_{ns}$  и  $E_{na}$  неявно зависят от времени через  $\vec{R}(t)$ . Т. е., например,

$$\Psi_{ns} = \Psi_{ns}[\vec{R}(t), \vec{r}] e^{-\frac{i}{\hbar} E_{ns}[\vec{R}(t) t]}.$$

Однако в написанной таким образом волновой функции не учитывается ее "предистория". Значение фазового множителя  $e^{-\frac{i}{\hbar} E^{(0)} t}$  в момент  $t_0$  не зависит здесь от вида функции  $E(t)$  при всех значениях  $t$ , а зависит лишь от значения  $E(t)$  в момент  $t_0$ . На самом же деле фаза есть величина аддитивная и "накапливается" за все время движения. Примем за начальный момент  $t=0$  и найдем, учитывая это замечание, фазу в момент  $t$ . Для этого разобьем отрезок времени  $(0, t)$  на малые интервалы:

$$t_0 = 0 < t_1 < t_2 < \dots < t_n = t;$$

$$\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_n;$$

$$\Delta t_i = t_i - t_{i-1}.$$

На каждом интервале приращение фазы будет:

$$E(t_i) \Delta t_i, \quad E(t_2) \Delta t_2, \dots, \quad E(t_n) \Delta t_n$$

с точностью до малых высшего порядка.

Переходя к пределу, получаем полное изменение фазы

$$\int_0^t E(t) dt. \quad (3,4)$$

Таким образом  $\Psi_{ns}$  и  $\Psi_{na}$  запишутся следующим образом:

$$\Psi_{ns} = \Psi_{ns} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt}; \quad \Psi_{na} = \Psi_{na} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{na} dt}. \quad (3,5)$$

При  $\vec{R}$ , не зависящем от времени, эти функции переходят в (3,3).

Отметим, что мы не делали пока никаких предположений о характере относительного движения ядер.

Решение уравнения (2,1) будем искать в виде

$$\Psi = \sum_n a_n(t) \Psi_{ns} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt} + b_n(t) \Psi_{na} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{na} dt}. \quad (3,6)$$

Подставляя в уравнение, имеем:

$$\sum_n [a_n(t) \Psi_{ns} + a_n(t) \Psi_{ns}] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt} + [b_n(t) \Psi_{na} + b_n(t) \Psi_{na}] e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{na} dt} = 0;$$

$$a_n + \sum_m a_m e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{ms} - E_{ns}) dt} \cdot \int \Psi_{ns}^* \frac{d}{dt} \Psi_{ms} d\tau + b_m e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{na} - E_{ns}) dt}$$

Учитывая, что вследствие ортогональности и нормировки

$$\int \Psi_m^* \frac{d}{dt} \Psi_m d\tau = - \int \Psi_m \frac{d}{dt} \Psi_m^* d\tau,$$

имеем:

$$a_n = \int \Psi_{ns} \frac{d}{dt} \Psi_{ns}^* d\tau \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt};$$

$$b_n = \int \Psi_{na} \frac{d}{dt} \Psi_{na}^* d\tau \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{na} dt}.$$

(3,7)

Далее, очевидно, надо выбрать  $\Psi$  в нулевом приближении и подставить в эти формулы. Для того чтобы это сделать, рассмотрим сначала физический смысл  $a_n$ ,  $b_n$  при больших расстояниях между ядрами. Тогда

$$a_n(t) \Psi_{ns} + b_n(t) \Psi_{na} = a_n(t) \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n1} + \Psi_{n2}) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt} + b_n(t) \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n1} - \Psi_{n2}) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{na} dt} = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_{ns} dt} \left[ (a_n + b_n) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{na} - E_{ns}) dt} \right] \Psi_{n1} + \left[ (a_n - b_n) e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{na} - E_{ns}) dt} \right] \Psi_{n2}.$$

Отсюда видно, что величины

$$\omega_n^{(1)}(t) = \frac{1}{2} \left| a_n(t) + b_n(t) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{na} - E_{ns}) dt} \right|^2;$$

$$\omega_n^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left| a_n(t) - b_n(t) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t (E_{na} - E_{ns}) dt} \right|^2$$

(3,8)

суть вероятности найти электрон в  $n$ -ом состоянии соответственно около первого или около второго ядра.

При  $t \rightarrow -\infty$  до перезарядки мы, очевидно, должны положить  $\omega_0^{(1)}(-\infty) = 1$ , а все остальные  $\omega_n = 0$ . Обозначая

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^0 (E_{na} - E_{ns}) dt = P \quad (3,9)$$

( $P$  зависит только от вида функции  $\vec{R}(t)$ , т. е., в конечном счете, от параметра удара и энергии сталкивающихся частиц), получаем из этих условий:

$$a_n(-\infty) = b_n(-\infty) = 0 \quad n \neq 0; \quad a_0(-\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad b_0(-\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iP}.$$

В нулевом приближении мы возьмем поэтому

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{0s} + \Psi_{0a} \cdot e^{-iP}). \quad (3,10)$$

Если подставить это выражение для  $\Psi$  в формулы (3,7) и сделать самое общее предположение о симметрии орбиты ядер (т. е. что  $R(-t) = R(t)$ ), то легко видеть, что  $a_0(t)$ ,  $b_0(t)$  будут антисимметричными функциями времени и по этому

$$a_0(+\infty) = a_0(-\infty) = 1;$$

$$b_0(+\infty) = b_0(-\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-iP}.$$

Подставляя эти значения в формулы (3,8) при  $t \rightarrow +\infty$ , имеем, учитывая, что в случае симметрии орбиты

$$\int_{-\infty}^0 (E_{0a} - E_{0s}) dt = \int_0^{\infty} (E_{0a} - E_{0s}) dt = P;$$

$$\omega_0^{(1)}(+\infty) = \frac{1}{4} |1 + e^{-2iP}| = \cos^2 P;$$

$$\omega_0^{(2)}(+\infty) = \frac{1}{4} |1 - e^{-2iP}| = \sin^2 P.$$

$\omega_0^{(2)}(+\infty)$ , очевидно, и есть вероятность перезарядки, и, таким образом, имеем в явном виде

$$\omega = \sin^2 \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (E_{0a} - E_{0s}) dt.$$

Если предположить, что расстояние между ядрами остается большим, так что  $\omega$  мало, то можно воспользоваться выражением (3,2) для  $E_{0a}$  и  $E_{0s}$  в первом приближении. Тогда получим

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \sin^2 \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [(E_0 + A - B) - (E_0 + A + B)] dt = \\ &= \sin^2 \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} B dt \approx \left[ \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (\int \Psi_{01} U_2 \Psi_{02} d\tau) dt \right]^2, \quad (3,11) \end{aligned}$$

что совпадает с полученным в § 2 выражением (2,9) с точностью до величин, которыми мы уже пренебрегли.

Таким образом, при больших параметрах удара мы получили для  $\omega_0$  прежнее выражение, а при малых, как и было предположено сначала, колебание вероятности между нулем и единицей.

Если нам известна потенциальная энергия взаимодействий между атомом и ионом, то, считая что частицы движутся по классической траектории, получим без труда

$$\omega_0 = \sin^2 \sqrt{\frac{M}{2m}} \int_{R_0}^{\infty} \frac{(E_{0a} - E_{0s}) dR}{\sqrt{(1 - \frac{D^2}{R^2}) E - U(R)}}, \quad (3,12)$$

здесь:  $D$  — параметр удара;

$M$  — приведенная масса ядра;

$E$  — энергия ядра;

$R_0$  — наибольший корень выражения, стоящего под радикалом. Все величины надо считать в атомных единицах.

Значения  $E_{0a} - E_{0s}$  и  $U$  для разных  $R$  известны, например для случая  $H^+$ ,  $H$  (молекулярный ион водорода), и, таким образом, можно определить поправку на искривление траектории, а также угловое распределение, если учесть, что классическое выражение для угла отклонения:

$$\theta = \pi - 2 \int_{R_0}^{\infty} \frac{\sqrt{E D} dR}{R^2 \sqrt{(1 - \frac{D^2}{R^2}) E - U(R)}}. \quad (3,13)$$

Для того чтобы оценить пределы применимости этих формул, отметим, что ядра попрежнему трактуются как

классические частицы, и сделанные ранее оценки остаются в силе.

Кроме того, очевидно, должна существовать оценка, ограничивающая скорость движения ядер, как это было сказано в начале параграфа.

Чтобы привести соответствующую оценку, отметим, что в случае медленно меняющегося от точки к точке потенциала, координатную часть волновой функции можно представить в виде

$$e^{\frac{i}{\hbar} \int p dx}$$

Условие применимости этого полуклассического рассмотрения, как известно, будет

$$\frac{d\lambda}{dx} \ll 1, \text{ где } \lambda = \frac{h}{p}.$$

Аналогично и здесь мы предположили, что ядра движутся медленно, т. е. потенциал меняется медленно со временем, и временную часть волновой функции представили в виде

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \int E dt}$$

Условие применимости такого предположения будет аналогично:

$$\frac{d\tau}{dt} \ll 1; \quad \tau = \frac{h}{E},$$

$$\text{или} \quad h \frac{dE}{dt} \ll E^2, \text{ но } E \sim \frac{e^2}{a}, \quad \frac{dR}{dt} \sim v.$$

Отсюда

$$h v \frac{dE}{dR} \ll \frac{e^4}{a^2}.$$

Легко показать, что

$$\frac{dE}{dR} = f\left(\frac{R}{a}\right) \cdot \frac{e^2}{a^2},$$

где  $f\left(\frac{R}{a}\right)$  — функция, убывающая экспоненциально с увеличением  $R$ , и достигающая максимума порядка 1 при  $R \sim a$ . Отсюда получаем

$$\frac{e^2}{h v} \gg 1. \quad (3,14)$$

Это ограничение совпадает с тем, которое появилось у нас в предыдущем параграфе вследствие приближенного вычисления интеграла.

Действительно, множитель  $e^{\frac{i}{\hbar}mvx}$  под интегралом по-  
явился именно вследствие движения ядра, здесь же мы  
всюду рассматриваем волновые функции электрона в поле  
покоящихся ядер и пренебрегаем возмущениями, внося-  
щими движение их.

С этим, в частности, связано то обстоятельство, что  
в первом приближении мы получили нулевую вероятность  
захвата на высшие уровни: пренебрегая возмущениями,  
вносимыми движением ядер, получим симметричную, отно-  
сительно времени, задачу, и коэффициенты  $a_n, b_n$  будут  
иметь одинаковые значения при  $t = \pm \infty$  в любом прибли-  
жении, а не только в первом.

Отметим еще, что мы здесь, равно как и в предыдущем  
разделе, всюду пренебрегли вандерваальсовыми силами  
поляризации. Однако, как мы уже видели, перезарядка опре-  
деляется расщеплением уровней  $E_{0s} - E_{0a}$ , а вандервааль-  
совы силы на это расщепление заметно не влияют, так как  
являются силами притяжения независимо от симметрии  
состояния.

Влияние этих сил, однако, необходимо оценить при опре-  
делении  $U(r)$  в формулах (3,12), (3,13).

Здесь для определенности было рассмотрено столкно-  
вение  $\text{H}^+$  и  $\text{H}$ , однако формулы (3,10), (3,11), (3,12) спра-  
ведливы и для любого другого случая, ибо во всем выводе  
вид собственных функций нигде не уточнялся.

#### § 4. ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ $\text{He}^+$ И $\text{He}$

В этом случае надо решить трехэлектронную задачу.  
Уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} - \frac{2e^2}{r_3} - \frac{2e^2}{r_1'} - \frac{2e^2}{r_2'} - \frac{2e^2}{r_3'} + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}} \right] \Psi = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi. \quad (4,1)$$

Начальное и конечное состояния системы изображены  
схематически на рис. 2.

Пренебрежем сначала обменом и будем считать, что  
электрон  $e_2$  переходит от одного ядра к другому. Тогда  
функция исходного состояния будет

$$\Psi_0(\vec{r}_1' \vec{r}_2' \vec{r}_3') \varphi_0(\vec{r}_1) e^{\frac{i}{\hbar}mv(x_2 + x_3)} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n + mv^2)t}, \quad (4,2)$$

а функции конечных состояний, по которым производится  
разложение, —

$$\psi_m(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3') e^{\frac{i}{\hbar}mvx_3} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n + \frac{mv^2}{2})t}. \quad (4,3)$$

В этих выражениях  $\psi_m$  и  $\varphi_n$  удовлетворяют уравнениям:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_m(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = E_m \psi_m(\vec{r}_1 \vec{r}_2); \quad (4,4)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_3 - \frac{re^2}{r_3} \right] \varphi_n(\vec{r}_3) = \epsilon_n \varphi_n(\vec{r}_3). \quad (4,5)$$

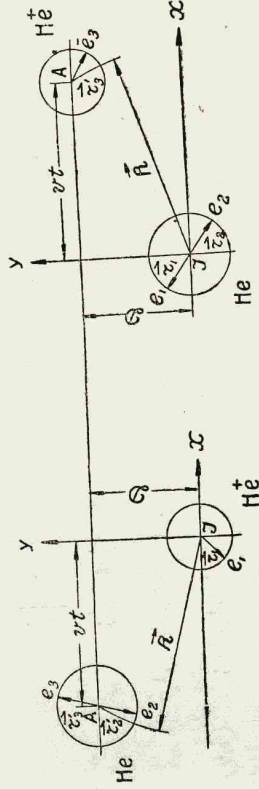


Рис. 2.

Разложение искомой функции  $\Psi$  по конечным состоя-  
ниям будет

$$\Psi = \sum_{mn} a_{mn}(t) \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) e^{\frac{i}{\hbar}mvx_3} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n + \frac{mv^2}{2})t}. \quad (4,6)$$

Поступая далее так же, как и в случае водорода, на-  
ходим, пренебрегая опять множителями  $e^{\frac{i}{\hbar}mvx}$ ,  $e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{mv^2}{2}t}$ ,

$$i\hbar \dot{a}_{mn}(t) = e^2 \iint \psi_m^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3') \times \\ \times \left( -\frac{2}{r_3} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3; t). \quad (4,7)$$

Подставив вместо  $\Psi$  в нулевом приближении (4,2), нахо-  
дим для резонансной перезарядки

$$i\hbar \dot{a}_{00} = e^2 \iint \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_0(\vec{r}_3) \left( -\frac{2}{r_3} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right) \times \\ \times \Psi_0(r_2' r_3') \varphi_0(r_1) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = e^2 (I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5). \quad (4,8)$$

Функция  $\varphi_0$  известна точно:

$$\varphi_0 = \left( \frac{8}{\pi a^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{2r_3}{a}}.$$

Для функции  $\Psi_0$  хорошим приближением является выражение

$$\Psi_0 = \left(\frac{z^3}{\pi a^3}\right)^{1/2} e^{-\frac{z}{a}(r_1+r_2)}, \quad z = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}.$$

Если подставить эти выражения в формулу (4,8), то интегралы вычисляются до конца. Для этого надо перейти к эллиптическим координатам. Получаем:

$$\begin{aligned} I_1 &= I_2 = -\frac{1}{a} \frac{2^{10} \cdot z^8}{(z+2)^6} \left(1 + zp + \frac{1}{3} z^2 p^2\right) \times \\ &\quad \times \left[\frac{1}{p} e^{-zp} - \left(\frac{1}{p} + \frac{z+2}{2}\right) e^{-2(z+1)p}\right]; \\ I_3 &= -\frac{1}{a} \frac{2^{10} \cdot z^4}{(z+2)^6} \left(1 + zp + \frac{1}{3} z^2 p^2\right) e^{-zp}; \\ I_4 &= \frac{1}{a} \frac{2^9 \cdot z^3}{(z+2)^6} \left\{ \frac{1}{p} e^{-zp} - \left[\frac{1}{p} + \frac{11}{16}(z+2) + \frac{3}{16}(z+2)^2 p + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{48}(z+2)^3 p^2\right] e^{-2(z+1)p} \right\} \left(1 + zp + \frac{1}{3} z^2 p^2\right); \quad (4,9) \\ I_5 &= \frac{1}{a} \frac{2^9 z^4}{(z+2)^6} \left\{ (1+zp) e^{-zp} - \frac{4z^3}{(3z+2)(z+2)^2} \left[ \frac{(z+2)(5z+4)}{z} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{2(7z+6)}{3z+2} \cdot \frac{1}{p} \right] e^{-zp} + \left( z+2 + \frac{2(7z+6)}{3z+2} \frac{1}{p} \right) e^{-2(z+1)p} \right\}; \\ p &= \frac{1}{a} \sqrt{(vt)^2 + D^2}. \end{aligned}$$

После интегрирования по  $t$  имеем

$$\begin{aligned} i\hbar a_0(+\infty) &= \frac{2e^2}{v} \left\{ (-1.35 - 5.57 \rho^2) K_0(z\rho) - 18.89 \rho K_1(z\rho) + \right. \\ &\quad \left. + (1.35 + 7.70 \rho^2 - 4.45 \rho^4) K_0[2(z+1)\rho] + \right. \\ &\quad \left. + (12.01 \rho - 2.50 \rho^3 - 0.97 \rho^5) K_1[2(z+1)\rho] \right\}. \quad (4,10) \end{aligned}$$

В этом выражении часть, содержащая  $K_0[2(z+1)\rho]$  и с первой, вследствие быстрого убывания этих функций, и мы можем ею пренебречь. Тогда, подставляя опять асимптотическое представление функций  $K_0(z\rho)$  и  $K_1(z\rho)$ , имеем

$$\omega = a^2 \pi \frac{1}{z\rho} (5.57 \rho^2 + 18.89 \rho + 1.35) e^{-2z\rho}. \quad (4,11)$$

Если произвести те же упрощения, что и в прежних формулах, получим

$$\omega = \frac{\pi}{2} \left( 7.0 - \frac{1}{z} \ln E \right)^2. \quad (4,12)$$

На рис. 1 кривая III изображает зависимость  $\lg \omega_0 + \lg E$  от  $\rho$  для этого случая.

Посмотрим теперь, как изменятся наши результаты, если учесть свойство симметрии волновой функции. Чтобы получить правильные функции, по которым производить, чтобы разложение, надо функции (4,3) антисимметризовать, например, по координатам  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_{mn} a_{mn}(t) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3') - \right. \\ &\quad \left. - \Psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_1') \right] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n)t}, \quad (4,13) \\ &\quad e^{\frac{i}{\hbar} m v x}, e^{-\frac{i}{\hbar} m v^2 \frac{t}{2}}. \end{aligned}$$

если положить, как и всюду, множители  $e^{\frac{i}{\hbar} m v x}$ ,  $e^{-\frac{i}{\hbar} m v^2 \frac{t}{2}}$  равными единице.

Следует отметить, что для функций, по которым производится разложение, свойства ортогональности и нормировки не выполняются точно. Однако мы всюду будем предполагать, что эти свойства справедливы, пренебрегая появляющимися при строгом рассмотрении высшими степенями интегралов наложения. Поскольку нас интересуют соударения лишь с большим параметром удара, это пренебрежение не ухудшает наших результатов.

Кроме того, надо симметризовать и нулевое приближение. Согласно принятой схеме надо сначала симметризовать  $\Psi^{(0)}$  по  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ , а затем антисимметризовать по  $\vec{r}_1, \vec{r}_3$ :

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)} &= c \left[ \psi_0(\vec{r}_2', \vec{r}_3') \varphi_0(\vec{r}_1) + \psi_0(\vec{r}_1', \vec{r}_3') \varphi_0(\vec{r}_2) - \right. \\ &\quad \left. - \psi_0(\vec{r}_1', \vec{r}_2') \varphi_0(\vec{r}_2) - \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_3') \varphi_0(\vec{r}_2) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0)t} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_0(\vec{r}_1', \vec{r}_3') \varphi_0(\vec{r}_1) - \psi_0(\vec{r}_1', \vec{r}_2') \varphi_0(\vec{r}_3) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0)t}. \quad (4,14) \end{aligned}$$

Далее делаем то же самое, что и прежде, но с некоторым усложнением.

Подставляя разложение  $\Psi$  в уравнение (4,1), получим

$$\begin{aligned} \sum_{mn} i\hbar a_{mn}(t) \left[ \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) - \psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n(\vec{r}_1) \right] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n)t} = \\ = \sum_{mn} e^2 \left\{ \left[ -\frac{2}{r_3} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right] \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) - \right. \\ \left. - \left[ -\frac{2}{r_3} - \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_3} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{13}} \right] \psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n(\vec{r}_1) \right\} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_n)t}. \quad (4,15) \end{aligned}$$

Считая, как уже было сказано, функции, по которым ведется разложение, ортогональными, имеем

$$2ih\dot{a}_{00} = e^2 \iint \left[ \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0^*(\vec{r}_3) - \psi_0^*(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0^*(\vec{r}_1) \right] \times \\ \times \left[ \left( -\frac{2}{r_3} \frac{1}{r_1} - \frac{2}{r_2} \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_{13}} \right) \sum_{mn} a_{mn} \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) - \right. \\ \left. - \left( -\frac{2}{r_1} \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r_3} \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{23}} \right) \sum_{mn} a_{mn} \psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n(\vec{r}_1) \right] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \quad (4,16)$$

Теперь надо посмотреть, каким частям функций  $\Psi^{(0)}$  соответствуют суммы, стоящие после каждой из круглых скобок.

Для этого разложим  $\Psi^{(0)}$  по конечным состояниям

$$\Psi^{(0)} = [\psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0(\vec{r}_1) - \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_3)] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0)t} = \\ = \sum_{mn}^{(0)} [\psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) - \psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n(\vec{r}_1)] e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_0)t},$$

отсюда

$$a_{mn}^{(0)} = \iint \left[ \psi_m^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n^*(\vec{r}_3) - \psi_m^*(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n^*(\vec{r}_1) \right] \times \\ \times [\psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0(\vec{r}_1) - \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_3)] \times \\ \times d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0 - E_m - \epsilon_0)t}. \quad (4,17)$$

Произведения, лежащие накрест, пропорциональны кубу интеграла наложения, а два другие — его первой степени. Пренебрегая первыми, имеем отсюда

$$\sum_{mn}^{(0)} a_{mn} \psi_m(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \varphi_n(\vec{r}_3) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_0)t} = \\ = \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0(\vec{r}_1) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0)t}; \\ \sum_{mn}^{(0)} a_{mn} \psi_m(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \varphi_n(\vec{r}_1) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m + \epsilon_0)t} = \\ = \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_3) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0 + \epsilon_0)t}. \quad (4,18)$$

Таким образом

$$2ih\dot{a}_{00} = e^2 \iint \left[ \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0^*(\vec{r}_3) - \psi_0^*(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0^*(\vec{r}_1) \right] \times \\ \times \left[ \left( -\frac{2}{r_3} \frac{1}{r_1} - \frac{2}{r_2} \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_{13}} \right) \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \psi_0(\vec{r}_1) - \right. \\ \left. - \left( -\frac{2}{r_1} \frac{1}{r_2} - \frac{2}{r_3} \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{23}} \right) \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_3) \right] d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \quad (4,19)$$

Схематически правая часть имеет вид

$$[A(1, 2, 3) - A(3, 2, 1)] \cdot [B(1, 2, 3) - B(3, 2, 1)].$$

Оба произведения 1—1 и 2—2 равны; равны также и произведения 1—2 и 2—1.

Имеем отсюда

$$ih\dot{a}_{00} = f - g. \quad (4,20)$$

Здесь:  $f$  — интеграл (4,7), который уже был вычислен,  $g$  — поправка, получившаяся вследствие учета обмена —

$$g = e^2 \iint \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_0(\vec{r}_3) \left[ -\frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} - \frac{2}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} \right] \times \\ \times \psi_0(\vec{r}_1', \vec{r}_2') \psi_0(\vec{r}_3) d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 = e^2 [k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5]. \quad (4,21)$$

Подставляя значения  $\psi_0$  и  $\varphi_0$ , можно было бы вычислить интегралы  $K_i$ , но непосредственно видно, что все они будут убывать с увеличением  $R$ , как  $e^{-2(\epsilon+1)\frac{R}{a}}$ , и поэтому внесут поправки лишь в ту часть интеграла  $f$ , которой мы уже пренебрегли. Таким образом электронный обмен не играет роли при перезарядке, поскольку этот эффект значителен уже при больших параметрах удара.

### § 5. СЛУЧАЙ ПРОИЗВОЛЬНЫХ АТОМОВ

Здесь для расчета резонансной перезарядки можно воспользоваться опять тем обстоятельством, что вероятность процесса велика уже при больших параметрах удара и поэтому в формулах основную роль играет поведение волновой функции электрона на большом расстоянии от ядра. Поэтому мы можем приближенно считать

$$\psi_0 = Ce^{-\frac{r}{\hbar} \sqrt{2m} U_i} \quad (5,1)$$

или

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{z^3}{\pi a^3}} e^{-\frac{z}{a} r}, \quad (5,2)$$

где

$$z^2 = \frac{U_i}{13,5},$$

$U_i$  — здесь потенциал ионизации, выраженный в электрон-вольтах.

Кроме того функцию  $U_A(\vec{r})$  можно считать для больших  $r'$  равной

$$U_A(r') = -\frac{e^2}{r'} \quad (5,3)$$

вследствие экранировки.

Тогда мы имеем согласно формуле (2,9)

$$i\hbar \dot{a}_0 = -\frac{e^2 z^3}{\pi a^3} \int e^{-\frac{z}{a}(r+r')} \cdot \frac{dr}{r'} = -\frac{e^2 z}{a} (1 + zp) e^{-zp};$$

$$\omega_0 = \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \cdot 4z^2 \rho^2 [2K_1(z\rho) + \rho K_0(z\rho)]^2. \quad (5,4)$$

Мы пришли к той же формуле, что и для водорода, но только вместо  $\rho$  всюду стоит  $z\rho$ . Таким образом, имеем окончательно

$$\sigma = \frac{\pi}{2z^2} \left(10.5 - \frac{1}{2} \ln \frac{E}{A}\right) = \frac{1}{U_i} (48 - 1.0 \lg \frac{E}{A}). \quad (5,5)$$

Эта формула должна быть справедлива для атомов с одним оптическим электроном.

В случае если имеются два оптических электрона, мы приходим к случаю гелия, когда оба электрона взаимно экранируют друг друга. Аналогично получаем для атомов двумя оптическими электронами

$$\sigma = \frac{\pi}{2z^2} (7 - 0.3 \ln \frac{E}{A}). \quad (5,6)$$

Отметим, однако, что формула (5,5) дает неплохой результат и для гелия. Получается

$$\frac{\pi}{2} (7.9 - 0.37 \ln E)^2$$

вместо более точного

$$\frac{\pi}{2} (7.0 - 0.3 \ln E)^2$$

§ 6. СРАВНЕНИЕ С ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

Посмотрим теперь, насколько полученные результаты подтверждаются опытом. Для случая атомарного водорода экспериментальные результаты отсутствуют. Для гелия такие результаты имеются. На рис. 3 приведены результаты Вольфа. Прерывистая линия соответствует теоретическому результату из формулы (2,13). Из графика видно, что теория дает результат, несколько превышающий эксперимен-

тальные данные, однако следует отметить, что сами эти данные довольно неточны и, как показал Сена, нуждаются в некоторых поправках.

Убывание сечения с энергией так же происходит не сколько быстрее, чем это предсказывает теория. Штрих-пунктир на графике соответствует оценке, сделанной Сена в его книге:

$$\sigma = \frac{\pi}{2} \left(\frac{4e}{U_i}\right)^2. \quad (6,1)$$

Однако эта оценка сделана при предположениях, заведомо уменьшающих эффективное сечение.

Кроме того, можно сравнить с опытом любую формулу (5,5) для любого элемента. Теоретическая кривая и экспериментальные точки приведены на рис. 4.

Опять-таки результаты в большинстве случаев не сколько ниже, чем дает теория, за исключением ртути. Отметим, что оценка (6,1) зависимости сечения перезарядки от ионизационного потенциала гораздо лучше удовлетворяет экспериментальным данным, хотя элементарно.

Особенно резко будут отличаться результаты, полученный здесь, и эта оценка для элементов с малым ионизационным потенциалом, например для калия ( $U_i = 4.3 \text{ eV}$ ). Измерение эффективного сечения перезарядки для этого случая должно послужить, отчасти, проверкой теории.

7\*

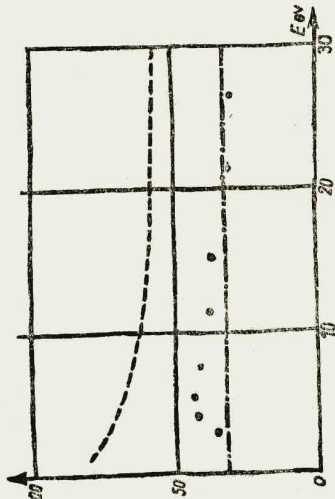


Рис. 3.

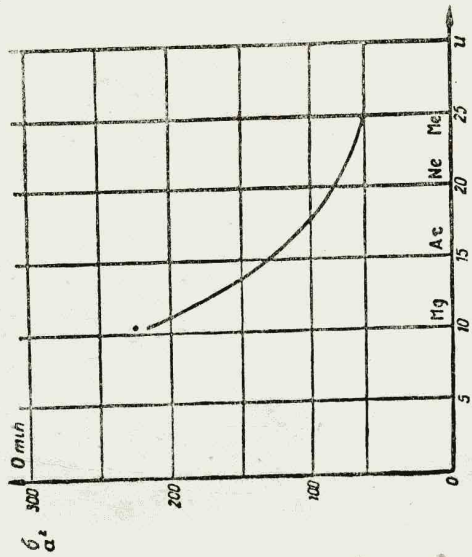


Рис. 4.