

21

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ

Том 46

Вып. 3, 1964

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА

ОТРЫВ ЭЛЕКТРОНА ПРИ МЕДЛЕННОМ СТОЛКНОВЕНИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА С АТОМОМ

Ю. Н. Демков

Рассмотрена в общем виде нестационарная квантовая задача, когда при медленном изменении внешнего параметра связанное состояние квантовой системы сближается, а затем на некоторое время сливается со сплошным энергетическим спектром. Подобные условия могут иметь место при столкновении отрицательного иона с атомом. Получено распределение вылетающих частиц (электронов) по энергиям и определена вероятность того, что система останется в связанном состоянии (т. е. не произойдет отрыва электрона от отрицательного иона).

1. Введение

В квантовой механике хорошо разобран случай, когда в нестационарной задаче, при медленном изменении внешних параметров системы, два дискретных энергетических состояния оказываются близкими и между ними происходит переход. Для расчета вероятности такого перехода в разных случаях можно использовать формулы Ландау — Зинера [1], Ландау — Теллера [2], Зинера — Розена [3] и другие [4]. Однако все эти формулы становятся неприменимыми, когда при изменении внешних параметров дискретный уровень энергии сближается, а затем сливается со сплошным спектром оператора энергии. В этом случае мы имеем дело со взаимодействием между собой не двух, а бесконечного числа уровней энергии, и поэтому попытки рассматривать такой процесс в приближении двух уровней и использовать, например, формулу Ландау — Зинера, неправильны. Это видно хотя бы из того, что в этом случае нет никакого ограничения, препятствующего слиянию, подобного теореме Неймана — Вигнера для дискретных уровней. Конкретным примером такого процесса слияния является столкновение отрицательного иона A^- с атомом B , когда при расстоянии R между ядрами, меньшем некоторого критического расстояния R_0 , связанное состояние отрицательного молекулярного иона AB^- исчезает. Это заведомо имеет место, например, при столкновении $H^- + H$, поскольку отрицательный ион составного атома He^- отсутствует.

Гиршфельдером и др. [5] был рассчитан терм отрицательного молекулярного иона H_2^- и найдено значение R_0 , при котором терм H_2^- пересекается с термом H_2 , однако приводимая в работе часть кривой для H_2^- при $R < R_0$ не имеет никакого смысла. Очевидно, что при вариационном расчете такого терма по мере увеличения числа варьируемых параметров мы должны просто приближаться к границе сплошного спектра, т. е. к терму H_2 , а отклонение от этого терма определяет лишь ошибку, сделанную при выборе функции, и ничего более. Считать, что такая кривая определяет, например, положение некоторого квазистационарного состояния на фоне сплошного спектра нет никаких оснований.

Отметим, что случай слияния невозможен при столкновении атомов или положительных ионов, так как удаленный электрон находится в этом случае в эффективном кулоновском поле и около границы сплошного спектра имеется бесконечное число дискретных состояний.

Очевидно, что при сближении ядер на расстояния, меньшие, чем R_0 , связанное состояние исчезает, волновая функция слабо связанного электрона представляет собой составленный из состояний сплошного спектра волновой пакет, который постепенно расплывается. После столкновения, при дальнейшем увеличении расстояния между ядрами до $R > R_0$ связанное состояние снова возникает, часть расплывшегося волнового пакета снова «захватывается» в образовавшуюся эффективную потенциальную яму, а оставшаяся часть удаляется на бесконечность.

Вопросы, на которые должна ответить теория, следующие.

1. Какова вероятность w того, что электрон останется в связанном состоянии, т. е. вероятность того, что ионизация не произойдет?

2. Каков энергетический спектр $W(E)$ электронов, образующихся при ионизации?

2. Постановка задачи и переход к интегральному уравнению

Для того чтобы подойти к рассмотрению сформулированной задачи о слиянии, отметим, что когда дискретное состояние находится далеко от границы сплошного спектра и изменение внешних параметров происходит медленно (малая скорость сталкивающихся частиц), то волновая функция системы развивается со временем адиабатически и никаких переходов не происходит. Условие адиабатичности нарушается лишь тогда, когда дискретный уровень и сплошной спектр весьма близки. В этом случае потенциал ионизации системы очень мал, а волновая функция слабо связанного электрона имеет размеры существенно большие, чем та область, в которой эффективный потенциал заметно отличен от нуля. Электрон находится главным образом в той части пространства, в которой никакие силы не действуют, так что волновая функция его удовлетворяет уравнению Шредингера для свободной частицы. Наличие эффективной потенциальной ямы переменной глубины можно учесть, задавая логарифмическую производную волновой функции как функцию t на границе ямы или же, пренебрегая размерами ямы, в начале координат. (Вопросы, связанные со справедливостью сделанных здесь и далее предположений, т. е. пределы применимости теории, обсуждаются далее, в разделе 5.)

Мы приходим таким образом к следующей постановке задачи. Требуется решить уравнение Шредингера для свободного электрона в предположении, что волновая функция сферически симметрична, т. е. уравнение

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(r, t) = 0, \quad (1)$$

при граничном условии

$$\left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=0} = f(t). \quad (2)$$

Функция $f(t)$ имеет вид, изображенный на рис. 1.

При $t \rightarrow \pm \infty$, $f(t) \rightarrow -\alpha < 0$, и эффективный гамильтониан имеет одно дискретное собственное значение $-\alpha^2/2$ и собственную функцию $e^{-\alpha r}$. При $f = 0$ происходит слияние со сплошным спектром, и при $f \geq 0$ связанное состояние отсутствует, причем при больших f собственные функции сплошного спектра близки к собственным функциям свободной частицы, т. е. $\psi_k \approx \sin kr$.

Из сказанного видно, что если рассматривать, как обычно, термы как функции межъядерного расстояния, то терм, соответствующий связанному

состоянию, и граница сплошного спектра должны соприкасаться в точке R_0 , как это показано на рис. 2; пересечение обеих кривых под некоторым ненулевым углом невозможно. (Речь идет все время о Σ -термах — состояниях с одинаковой симметрией.)

Роль начального условия в дополнение к (1), (2) играет требование, чтобы при $t \rightarrow -\infty$ функция $\psi(r, t)$ имела вид

$$\psi(r, t) = V\sqrt{2\alpha} \exp\{-\alpha r + i\alpha^2 t/2\} \text{ при } t \rightarrow -\infty. \quad (3)$$

Если проинтегрировать уравнение (1) при условиях (2), (3), то при $t \rightarrow \infty$ функция будет иметь вид

$$\psi(r, t) = cV\sqrt{2\alpha} \exp\{-\alpha r + i\alpha^2 t/2\} + R(r, t).$$

Квадрат модуля коэффициента c определяет вероятность w того, что ионизация не произойдет и электрон останется в связанном состоянии.

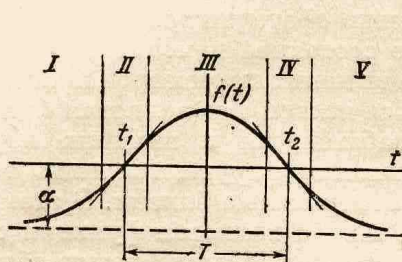


Рис. 1

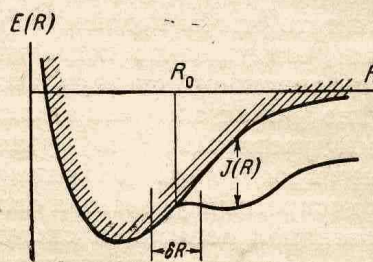


Рис. 2

Остаточный член $R(r, t)$ стремится к нулю при всех r и представляет собой расплывающийся волновой пакет. При больших t этот пакет характеризует свободную частицу и, следовательно, разложив $R(r, t)$ в интеграл Фурье, мы получим при $t \rightarrow \infty$ распределение вылетевших частиц по импульсам.

Из качественных соображений ясно, что чем резче меняется функция $f(t)$, тем медленнее будет спадать распределение вылетевших частиц при больших импульсах и тем быстрее будет расплываться волновой пакет. Ясно также, что основную роль играет поведение функции $f(t)$ вблизи точек слияния, т. е. производные $\dot{f}(t_1) = -\dot{f}(t_2)$ и, кроме того, время $T = t_2 - t_1$, в течение которого связанное состояние отсутствует. Величина $\dot{f}(t_1)$ может быть выражена через скорость сталкивающихся частиц (точнее, через $(dR/dt)_{R_0}$) и производную $(d^2J/dR^2)_{R_0}$, где $J(R)$ — энергия связи электрона в системе AB^- . Эти величины являются, таким образом, характерными параметрами задачи.

Для дальнейшего рассмотрения перейдем от полубесконечного интервала $0 \leq r < \infty$ к бесконечному $-\infty < x < \infty$ и заменим в уравнении (1) r на x . Тогда граничные условия (2) будут автоматически выполняться, если в уравнение (1) ввести потенциал $f(t)\delta(x)$ и рассматривать симметричное по x решение. Действительно, интегрируя уравнение

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - i \frac{\partial \psi}{\partial t} = -f(t) \delta(x) \psi \quad (4)$$

по x в малом интервале от $-\varepsilon$ до $+\varepsilon$ и устремляя ε к нулю, получаем как раз условие (2).

Напишем теперь формальное решение уравнения (4), рассматривая правую часть как неоднородность и используя функцию Грина для опера-

тора $-(1/2)\partial^2/\partial x^2 - i\partial/\partial t$ (которая подобна функции Грина для уравнения теплопроводности):

$$G(x-x', t-t') = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t-t')}} \exp\left[\frac{i(x-x')^2}{2(t-t')} + i\frac{\pi}{4}\right], \quad t' < t;$$

$$G = 0 \quad t' > t.$$

Получаем

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-3i\pi/4} \int_{-\infty}^t f(t') \psi(0, t') \exp\left[\frac{ix^2}{2(t-t')}\right] \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}}. \quad (5)$$

Полагая теперь $x = 0$, приходим к интегральному уравнению для функции $\Psi(t) = \psi(0, t)$

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-3i\pi/4} \int_{-\infty}^t \frac{f(t') \Psi(t')}{\sqrt{t-t'}} dt'. \quad (6)$$

Если решить полученное интегральное уравнение и найти Ψ при заданном $f(t)$, то, подставляя решение в правую часть формулы (5), получаем искомую функцию $\psi(x, t)$.

Однако, по-видимому, уравнение (6) трудно решить аналитически, если функция f имеет сколько-нибудь сложный вид.

В простейшем случае, когда $f(t) = -\alpha = \text{const} < 0$, мы имеем очевидное решение $\exp(i\alpha^2 t/2)$. Нетрудно убедиться, что в таком случае эта функция действительно удовлетворяет уравнению, а подстановка в (5) дает функцию (3).

Если $f(t)$ линейно зависит от t , то нетрудно убедиться, что решение уравнения (6) может быть представлено в виде контурного интеграла. Между тем, как это видно, например, из рис. 1, в интересующих нас областях — окрестностях точек слияния — функцию $f(t)$ как раз естественно аппроксимировать линейной функцией.

3. Решение уравнения при линейной аппроксимации для $f(t)$

Положим в (6)

$$f(t) = \beta t$$

и будем искать решение уравнения в виде контурного интеграла

$$\Psi(t) = \int_C e^{iut} Z(u) du. \quad (7)$$

Форму контура интегрирования уточним в дальнейшем.) Подставляя (7) в (6) и действуя обычным образом, получаем для Z уравнение

$$Z(u) = -\frac{i\beta}{\sqrt{2u}} Z'(u).$$

Решив это уравнение, получаем выражение для Ψ

$$\Psi = A \int_C \exp\left[\frac{i}{3\beta}(2u)^{3/2} + iut\right] du, \quad (8)$$

причем обе ветви контура должны уходить на бесконечность так, чтобы экспонента под интегралом убывала.

Подставляя решение (8) в уравнение (5) для $\psi(x, t)$ и выполняя необходимые интегрирования, получаем

$$\psi(x, t) = A \int_C \exp \left[\frac{i}{3\beta} (2u)^{3/2} + iut - \sqrt{2u} |x| \right] du.$$

Чтобы избавиться от двузначности, введем переменную $v = \sqrt{2u}$. Тогда получаем особенно простое выражение для ψ

$$\psi = A \int_C \exp \left[\frac{i}{3\beta} v^3 - v|x| + i \frac{v^2}{2} t \right] v dv, \quad (9)$$

из которого непосредственно видно, что ψ является решением уравнения Шредингера для свободной частицы. Легко также убедиться непосредственно, дифференцируя (9) по параметру и интегрируя по частям, что граничное условие (2) действительно выполняется.

Остается только определить форму контура C . Для этого достаточно рассмотреть поведение ψ при $x = 0$ и $t \rightarrow \pm \infty$. При $t \rightarrow -\infty$ можно написать в адиабатическом приближении

$$\psi \sim \sqrt{-2\beta t} \exp [\beta t x + i\beta^2 t^3/6]. \quad (10)$$

В то же время при $t \rightarrow \infty$ функция ψ должна убывать при всех x как некоторая степень t .

Точки перевала для интеграла (9) имеют при $x = 0$ значения $v = 0$ и $v = -\beta t$. Поведение модуля экспоненты под интегралом изображено на рис. 3, причем заштрихованы области, в которых экспонента больше единицы по модулю. Правая и левая точки перевала соответствуют значениям 0 и $-\beta t$, в зависимости от того, которая из этих величин больше.

Вычисляя интеграл по методу перевала, находим, что контур интегрирования имеет вид, изображенный на рис. 3. Тогда при $t \rightarrow -\infty$ Ψ действительно имеет асимптотический вид

$$\Psi(t) \sim \sqrt{2\beta t} \exp (i\beta^2 t^3/6), \quad (11)$$

а при $t \rightarrow \infty$ убывает:

$$\Psi(t) \sim -i\sqrt{2/\beta^3 t^5}.$$

Константа A при этом равна $(i\beta\pi)^{-1/2}$. Таким образом, нормированная волновая функция имеет окончательный вид

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{i\beta\pi}} \int_C \exp \left(\frac{iv^3}{3\beta} + i \frac{v^2}{2} t - v|x| \right) v dv. \quad (12)$$

Если $|x| \neq 0$, то правая точка перевала смещается вниз и вправо, а левая — вверх и влево, и асимптотический вид функции ψ также нетрудно исследовать. При $t \rightarrow -\infty$ мы действительно получаем асимптотический вид (10), но только при $x \ll \beta t^2$; при очень больших x , когда $x \gg \beta t^2$, функция убывает быстрее — по закону

$$\psi \sim \exp \left(-\frac{2}{3} \sqrt{-i\beta x^3} \right),$$

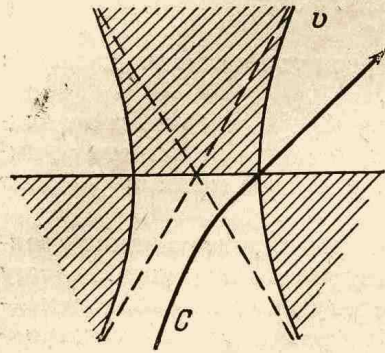


Рис. 3

что нетрудно понять, так как при больших x не должны мгновенно, заметным образом, сказываться те изменения, которые происходят в точке $x = 0$, так что при очень больших x адиабатическое приближение не выполняется. При больших x функция как бы «хранит» сведения о значении $f(t)$ в предшествующие моменты времени и соответственно убывает быстрее.

Исследование асимптотики при $x \neq 0$ и $t \rightarrow +\infty$ показывает, что функция действительно убывает с возрастанием t при всех x по степенному закону. Нетрудно выразить также функцию $\psi(x, t)$ через функцию Эйри (см., например, [6]). Получаем

$$\psi(x, t) = -2\beta^{-1/6} e^{i(\beta^2 t^3 + \pi)/12} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ e^{\beta t x/2} \Phi \left[\beta^{1/2} e^{-i\pi/6} \left(x + \frac{i\beta t^2}{4} \right) \right] \right\}.$$

Однако при исследовании удобнее пользоваться непосредственно выражением (12) для ψ в виде контурного интеграла.

4. Распределение импульсов вылетевших электронов и вероятность ионизации

Рассмотрим теперь импульсное представление для функции $\psi(x, t)$ при $t \rightarrow \infty$. Для этого умножим функцию (12) на нормированную функцию свободной частицы $\sqrt{2/\pi} \sin kx$ и проинтегрируем по x от нуля до бесконечности. Получаем

$$\varphi(k, t) = \sqrt{\frac{2}{i\beta\pi^2}} \int_0^\infty \sin kx dx \int_C \exp\left(\frac{iv^3}{3\beta} + i\frac{v^2}{2}t - vx\right) v dv.$$

Если теперь сместить контур C так, чтобы он целиком лежал в правой полуплоскости, то можно заменить порядок интегрирования и вычислить элементарный внутренний интеграл по x . Имеем тогда

$$\varphi(k, t) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2}{i\beta}} \int_{C'} \exp\left(\frac{iv^3}{3\beta} + i\frac{v^2}{2}t\right) \frac{kvdv}{v^2 + k^2}.$$

Если вычислять этот интеграл при $t \rightarrow \infty$ по контуру C , проходящему через точку перевала $v = 0$, то мы получим функцию, которая при всех x стремится к нулю. Однако такой контур проходит между полюсами $v = \pm ik$, тогда как контур C' после деформации проходит справа от обоих полюсов. Разность между интегралами по контуру C' и по контуру C есть интеграл по замкнутому контуру, обходящему полюс $v = -ik$. Вычисляя вычет подынтегрального выражения, получаем

$$\varphi(k, t) = \sqrt{\frac{2}{\beta}} k \exp\left\{-\frac{k^3}{3\beta} + \frac{ik^2}{2}t - i\frac{3\pi}{4}\right\} + \sqrt{\frac{2}{i\pi^2\beta}} \int_C \exp\left\{\frac{iv^3}{3\beta} + i\frac{v^2}{2}t\right\} \frac{kvdv}{v^2 + k^2}.$$

Часть, которая выделилась при интегрировании по вычету, не убывает при $t \rightarrow \infty$ и имеет вид импульсной волновой функции свободной частицы. Она и дает нам искомое (весьма характерное) распределение электронов по импульсам:

$$W(k) = \frac{2}{\beta} k^2 \exp\left\{-\frac{2k^3}{3\beta}\right\}. \quad (13)$$

Условие нормировки

$$\int_0^\infty W(k) dk = 1$$

автоматически выполняется. Качественное предсказание, сделанное в конце раздела 2, оправдывается. Действительно, при больших β , т. е. при

более быстром изменении $f(t)$ спектр вылетевших электронов смещается в сторону более высоких энергий.

Используя линейную аппроксимацию для $f(t)$, мы, очевидно, не можем непосредственно вычислить вероятность ионизации. Поскольку $f \rightarrow +\infty$ при $t \rightarrow +\infty$, ионизация происходит с единичной вероятностью в отличие от реального случая. Полученное здесь распределение вылетевших электронов по импульсам также имеет смысл лишь тогда, когда вероятность ионизации для реальной функции близка к единице и система практически наверняка распадается уже вскоре после достижения критического расстояния R_0 , когда еще справедлива линейная аппроксимация.

Для того, чтобы тем не менее оценить для электрона вероятность остаться в связанном состоянии после столкновения, обратим внимание на то, что если мы имеем два решения $\psi_1(r, t)$ и $\psi_2(r, t)$, удовлетворяющие уравнению (1) и граничному условию (2), но с разными начальными условиями, то интеграл

$$\int_0^{\infty} \psi_2^* \psi_1 dr \quad (14)$$

не зависит от времени. Отсюда видно, что искомая вероятность есть квадрат модуля такого интеграла, если вместо ψ_1 подставить функцию, которая удовлетворяет условию (3) при $t \rightarrow -\infty$, а вместо ψ_2 — функцию, удовлетворяющую тому же условию при $t \rightarrow +\infty$. Условие (3) означает, что частица полностью находится в связанном состоянии. Таким образом, функция ψ_1 соответствует обычной постановке задачи, а для ψ_2 мы требуем, чтобы частица находилась в связанном состоянии после столкновения.

Если разбить весь интервал $-\infty < t < +\infty$ изменения функции $f(t)$ на пять частей (см. рис. 1), выделив окрестности точек слияния, то для функции ψ_1 мы имеем в области I обычное адиабатическое решение, которое плавно переходит в области II в рассмотренное здесь решение, соответствующее линейной аппроксимации f . В области III это последнее переходит в решение для свободной частицы. Аналогично, для ψ_2 мы можем построить решение, которое переходит в области V в адиабатическое, а в области III — в решение для свободной частицы, и вычислить интеграл (14) при некотором значении t в области III. Тем самым мы избавляемся от необходимости продолжать функцию ψ_1 в области IV, V и функцию ψ_2 — в области II и I.

Удобнее вычислить этот интеграл в импульсном представлении. Функция $\varphi_1(k, t)$ в области III будет равна первому члену формулы (26). Для $\varphi_2(k, t)$ нетрудно получить тем же путем, учитывая сдвиг начала отсчета времени на T , выражение

$$\varphi_2(k, t) = \sqrt{\frac{2}{\beta}} k \exp \left[-\frac{k^3}{3\beta} + \frac{ik^2}{2}(t - T) + i\frac{3\pi}{4} \right].$$

Получаем

$$w = \left| \int_0^{\infty} \varphi_2^* \varphi_1 dk \right|^2 = \left| \frac{2}{\beta} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{2k^3}{3\beta} + \frac{ik^2}{2} T \right) k^2 dk \right|^2. \quad (15)$$

Вычисляя этот интеграл при больших T и пренебрегая первым членом в показателе экспоненты, получаем окончательно

$$w = 2\pi/\beta^2 T^3. \quad (16)$$

5. Обсуждение области применимости полученных формул и сделанных предположений

Сначала уточним смысл входящего в окончательные формулы параметра β . При $t < 0$ в окрестности точки слияния имеем

$$J = \frac{\beta^2 t^2}{2}, \quad \beta = \left(\frac{d^2 J}{dt^2} \right)_{t=0}^{1/2} = \left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_{R_0}^{1/2} \left(\frac{dR}{dt} \right)_{R_0}.$$

После этого формулы (13), (16) можно, переходя к произвольной системе единиц и к распределению по энергии, записать в виде

$$W(E) = \gamma E^{1/2} \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma E^{3/2}\right), \quad \gamma = \frac{2^{3/2}}{h} \left(\frac{dR}{dt} \right)_0^{-1} \left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_0^{-1/2}; \quad (17)$$

$$w = \frac{2\pi h}{T^3} \left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_0^{-1} \left(\frac{dR}{dt} \right)_0^{-2}. \quad (18)$$

Величина $(dR/dt)_0$ есть проекция скорости относительного движения ядер на соединяющую их линию в момент слияния уровня со сплошным спектром. При различных оценках ее можно заменять на V — скорость относительного движения ядер на бесконечности.

Перейдем теперь к оценке пределов применимости теории. Распределение (13) имеет максимум при $k = \beta^{1/3}$, что соответствует энергии $\beta^{2/3}/2$. Очевидно, что частицу можно рассматривать как свободную лишь в том случае, если величина $(1/2)f^2$ при $f > 0$, аналогичная энергии связанного состояния при $f < 0$, велика по сравнению с $1/2\beta^{2/3}$, т. е.

$$\frac{1}{2} f^2 = \frac{1}{2} \beta^2 t^2 \gg \frac{1}{2} \beta^{2/3}, \quad \beta^2 t^3 \gg 1.$$

Вплоть до времени t , определяемого этим неравенством, должна быть справедлива линейная аппроксимация для f . Заменяя t на $\delta R/V$, где δR — интервал в окрестности R_0 , в котором линейная аппроксимация справедлива, получаем

$$\left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_0 \frac{(\delta R)^3}{hV} \gg 1 \quad (19)$$

— условие, аналогичное известному адиабатическому критерию Месси.

Из этого же самого условия следует, что в тех случаях, когда теория применима, вероятность w мала, а также то, что интеграл (15) можно вычислять по методу перевала. При $\beta^2 t^3 \sim 1$ теория неприменима, а вероятность ионизации может существенно отличаться от единицы.

Отметим, что указанное здесь ограничение со стороны больших V целиком связано с приближенным способом решения сформулированной в разделе 2 задачи. Решая эту задачу, например численно, для реальной функции $f(t)$ (а для уравнения типа Вольтерра такое решение можно производить по методу шагов), мы можем ценой усложнения расчетов избавиться от этого ограничения.

Другое существенное ограничение связано с заменой системы обоих атомов на точечную особенность в начале координат. Очевидно, что такая замена справедлива лишь для импульсов, которым соответствует длина волны, существенно большая, чем размеры системы сталкивающихся атомов. Мы приходим, таким образом, к неравенству

$$\beta^{1/3} = m^{1/2} (hV)^{1/2} \left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_0^{1/6} \ll 2\pi h/R,$$

или

$$V^{1/3} \ll 2\pi R^{-1} m^{-1/2} h^{2/3} \left(\frac{d^2 J}{dR^2} \right)_0^{-1/6}, \quad (20)$$

где R — эффективный размер системы.

Это ограничение является весьма существенным, потому что скорость входит в неравенство в степени $1/3$. Поэтому даже при очень малых скоростях левая часть может быть всего в несколько раз меньше правой.

Можно, однако, ожидать, что даже в тех условиях, когда это неравенство не выполняется, распределение вылетевших электронов по энергиям будет описываться формулой (17) при малых энергиях, в то время как положение максимума и поведение при больших энергиях будут определяться конечными размерами системы сталкивающихся частиц.

Наконец, существует очевидное ограничение, связанное с классическим рассмотрением ядер сталкивающихся атома и иона, со стороны малых скоростей. При этом необходимо, чтобы кинетическая энергия относительного движения атома была заметно больше энергии отрыва электрона от отрицательного иона. Только в этом случае мы можем приписать определенную относительную скорость V ядрам в окрестности точки слияния R_0 .

6. Выводы

Непосредственно применить полученные результаты для истолкования экспериментальных данных затруднительно, поскольку, по-видимому, не имеется данных об энергии электронов, вылетающих в реакции $A + B \rightarrow A + B + e$.

Кроме того, величина $(d^2J/dR^2)_0$, входящая в теорию, не рассчитана даже для простейшего случая $H^- + H$. Однако, тем не менее рассмотренная теория позволяет сделать следующие общие предсказания.

1. Средний импульс вылетающих электронов довольно медленно (как $V^{1/3}$) падает при уменьшении скорости сталкивающихся частиц. Это обстоятельство существенно ограничивает пределы применимости теории, однако нарушение условий применимости может привести (при $V \leq 1$) лишь к смещению среднего импульса к величине $k_0 = 2\pi\hbar/R$, т. е. во всяком случае не может привести к очень малым его значениям.

2. Для малых импульсов k распределение вылетевших электронов изотропно и пропорционально квадрату импульса (энергии). Распределение импульсов при больших k будет следовать формуле (13) вплоть до $k \sim k_0$.

3. Вероятность ионизации велика, если величина $\beta^2 R_0^3/V^3$ много больше единицы. В этом случае сечение ионизации определяется геометрическим сечением мишени радиуса R_0 [7]. Если же указанная величина меньше единицы, то теория неприменима, вероятность ионизации при $R < R_0$ уменьшается, адиабатическое рассмотрение непригодно, и существенный вклад в сечение вносят также далекие столкновения, в которых атомы не сближаются на расстояние R_0 .

4. Рассмотренная здесь задача о «выталкивании» связанного состояния квантовой системы в сплошной спектр посредством медленного изменения внешнего параметра носит довольно общий характер. Вполне возможно, что полученные результаты можно будет использовать и в других случаях.

В заключение я благодарю В. А. Фока, Г. Ф. Друкарева, Г. В. Дубровского, А. М. Ермолаева и других сотрудников теоретического отдела физического факультета ЛГУ за обсуждение работы и ценные советы.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
26 сентября 1963 г.

Литература

- [1] L. L a n d a u. Sow. Phys., 2, 46, 1932. С. Z e n e r. Proc. Roy. Soc., A137, 696, 1932. Ю. П. М о р д в и н о в, О. Б. Ф и р с о в. ЖЭТФ, 39, 427, 1960.

- [2] L. Landau, E. Teller. *Sov. Phys.*, **10**, 34, 1936.
[3] N. Rosen, C. Zener. *Phys. Rev.*, **40**, 502, 1932. Ю. Н. Демков. *ЖЭТФ*, **45**, 195, 1963.
[4] Л. Вайнштейн, Л. Пресняков, И. Собельман. *ЖЭТФ*, **43**, 518, 1962.
[5] H. Eyring, J. O. Hirschfelder, H. S. Taylor, J. Chem. Phys., **4**, 479, 1936. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, ИИЛ, 1961, стр. 835.
[6] В. А. Фок. Таблицы функций Эйри, 1946. Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика, Гостехиздат, 1948, § в Дополнений.
[7] В. И. Хвостенко, В. М. Дукельский. *ЖЭТФ*, **33**, 851, 1957.

DETACHMENT OF ELECTRONS IN SLOW COLLISIONS BETWEEN
NEGATIVE IONS AND ATOMS

Yu. N. Demkov

The nonstationary quantum problem in which the bound state of a quantum system at first approaches and then for a certain time merges with the continuous energy spectrum due to the slow variation of an external parameter is considered in the general form. Such conditions may occur during collisions between negative ions and atoms. The energy distribution of the emitted particles (electrons) is obtained and the probability that the system remain in the bound state (i. e. no electron is detached from the negative ion) is determined.
