

ПЕРЕНОС СЛАБОСВЯЗАННОГО ЭЛЕКТРОНА ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ РИДБЕРГОВСКИХ АТОМОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ. I. ЭФФЕКТЫ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИОННО-КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

В. С. Лебедев, А. А. Нарич*

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

*Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 6 февраля 2013 г.

Исследованы процессы образования ионной пары при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами, имеющими малую энергию сродства к электрону. Неадиабатические переходы с ридберговского ковалентного термина на ионный терм квазимолекулы рассмотрены в рамках модифицированной теории Ландау – Зинера, дополненной расчетом факторов выживания аниона при его распаде в кулоновском поле положительного ионного остова. С использованием аппарата неприводимых тензорных операторов и импульсного представления волновой функции высоковозбужденного атома получены точные выражения для матричных элементов перехода и параметра ионно-ковалентной связи. Разработанный подход позволяет выйти за рамки традиционно используемого допущения о малости изменения волновой функции ридберговского атома в окрестности точки пересечения термов в области координат электрона, определяемой характерным радиусом волновой функции аниона. Это дает возможность корректно включить в рассмотрение эффекты дальнего взаимодействия слабосвязанного электрона с нейтральным остовом отрицательного иона в исследуемых процессах. На примере тепловых столкновений атомов $\text{Xe}(nf)$ с молекулами CH_3CN показано, что это принципиально важно для надежного количественного описания процессов образования анионов с малой энергией связи. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментом и расчетами в рамках ряда приближенных методов.

DOI: 10.7868/S0044451013100015

1. ВВЕДЕНИЕ

Ряд интенсивно развиваемых направлений современной атомно-молекулярной физики и спектроскопии тесно связан с исследованием механизмов разнообразных столкновительных и радиационных процессов, происходящих при очень больших расстояниях между частицами, а также с изучением эффектов дальнего взаимодействия в слабосвязанных системах. Примерами процессов, происходящих с участием атомных систем очень больших размеров, являются переходы между высоко-

возбужденными уровнями и ионизация ридберговских атомов при столкновениях с заряженными и нейтральными частицами [1–4], а также столкновения ридберговских атомов друг с другом [5, 6]. Сюда относятся также активно проводимые в последние годы исследования процессов образования ридберговских атомов в результате трехчастичной и радиационной рекомбинаций при столкновениях ультрахолодных атомов [7, 8]. Ярким примером чрезвычайно слабосвязанных систем являются образующиеся в ультрахолодном газе двухатомные и трехатомные молекулы с межъядерными расстояниями 10^3 – 10^5 ат. ед., составленные из ридберговского атома щелочного металла и щелочных атомов в основном состоянии [9, 10]. Большой интерес представля-

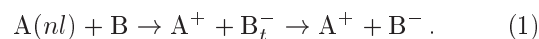
*E-mail: vlebedev@sci.lebedev.ru

ют исследования [11–14] «тяжелых» ридберговских систем большого радиуса, состоящих из положительного и отрицательного ионов в слабосвязанном состоянии. Физические свойства таких систем с кулоновским взаимодействием ионов аналогичны свойствам обычных ридберговских атомов [15–17]. Их образование происходит, в том числе, в процессах переноса электрона при тепловых столкновениях ридберговских атомов с молекулами с малой энергией сродства к электрону [11, 12].

При тепловых скоростях частиц примерами процессов с участием ридберговских атомов, в которых определяющую роль играют эффекты дальнего действующего дипольного или квадрупольного взаимодействия слабосвязанного электрона с возмущающей частицей, являются ионизация и неупругие переходы между высоковозбужденными уровнями при столкновениях с полярными и неполярными молекулами [18–21]. Даже при столкновениях ридберговских атомов с относительно слабополяризуемыми атомами инертных газов традиционные методы расчета сечений квазиупругих [22–24] и неупругих [25–27] переходов между высоковозбужденными уровнями, основанные на модели псевдопотенциала нулевого радиуса Ферми [28] для короткодействующего взаимодействия электрона с возмущающим атомом, дают надежные количественные результаты лишь для He. Однако уже в случае возмущающих атомов Ag, Kг и Хе в [29–31] было обнаружено сильное влияние эффекта Рамзауэра (обусловленного дальнедействующей поляризационной частью электрон-атомного взаимодействия) на поведение и величины сечений тушения ридберговских уровней. В работе [30] был установлен основной вклад поляризационного взаимодействия ридберговского электрона с атомами Ne в сечения неупругого тушения высоковозбужденных уровней. Роль эффектов дальнедействующего поляризационного взаимодействия слабосвязанного электрона с возмущающей частицей становится еще более ярко выраженной при столкновениях ридберговских атомов с сильнополяризуемыми атомами щелочных металлов в основном состоянии. Это связано с наличием низкоэнергетических 3P -резонансов на квазидискретных уровнях отрицательных ионов щелочных металлов [32, 33].

В данной работе исследуются эффекты дальнедействующего взаимодействия в процессах переноса слабосвязанного электрона при тепловых столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами, имеющими малую энергию сродства к электрону (в том числе с полярной молекулой CH_3CN , у которой эта величина составляет 18.6 мэВ). Для

таких возмущающих частиц В одним из возможных результатов столкновения с ридберговским атомом $A(nl) \equiv A^*$ является образование ионной пары $A^+ + B^-$ в конечном канале реакции:



Реакция (1) осуществляется в результате неадиабатических переходов между ионным и ковалентными термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения частиц. Образование ионной пары происходит, когда временно образующийся отрицательный ион B_t^- не распадается (выживает) в результате всех возможных пересечений с ридберговскими ковалентными термами.

Процессы, обусловленные взаимодействием ионного и ковалентного термов квазимолекулы, исследовались в течение многих лет (см. [34–40] и приведенные там ссылки). Активизация экспериментальных исследований процессов переноса электрона при столкновениях высоковозбужденных атомов с нейтральными частицами была инициирована разработкой новых методов создания и регистрации ридберговских состояний атомов [41–43], в том числе эффективных способов их возбуждения и исследования в атомных пучках. Это позволило получить новый обширный экспериментальный материал по радиационным и столкновительным процессам с участием высоковозбужденных атомов, в частности, по процессам столкновения ридберговских атомов с молекулами, имеющими положительное сродство к электрону [44–47]. Основные результаты, полученные на первом этапе исследований в данной области, суммированы в [1, 2, 21, 48, 49].

При рассмотрении процессов образования ионной пары с участием ридберговских атомов необходимо принимать во внимание специфику высоковозбужденных состояний [2, 3] и эффекты многократного пересечения термов [50]. Расчеты процессов переноса электрона при тепловых столкновениях ридберговских атомов с атомами кальция и с полярными молекулами, имеющими малую энергию сродства к электрону, проводились в работах [51–55]. Так, в работе [54] было показано, что модель множественных пересечений ионного терма с ридберговскими ковалентными термами, аналогичная разработанной Демковым и Ошеровым [50], дает возможность объяснить обнаруженную в работе [56] резкую колокообразную зависимость константы скорости образования ионной пары от главного квантового числа n . Аналогично, экспериментальные данные [57] по образованию иона Ca^- при столкновениях ридберговских атомов с атомами Ca были объяснены в

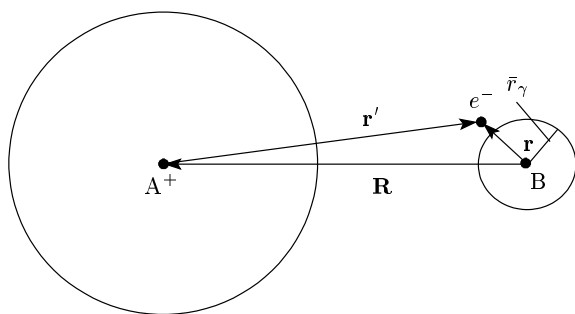


Рис. 1. Схематическое изображение квазимолекулы $A^+ - B$

работе [51] на основе теории Ландау–Зинера и распадной модели [58–60], а затем в работе [53] с использованием метода сильной связи. Модель, аналогичная использованной в работах [51, 52], применялась недавно [55] для получения простого аналитического соотношения для положения максимума n_{max} в зависимости сечения образования ионной пары от n .

Теоретическое описание процессов образования ионной пары (и обратного процесса взаимной нейтрализации) обычно базируется на допущении о том, что волновая функция $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ридберговского атома A^* в окрестности точки R_c пересечения термов мало изменяется в области координат, определяемой характерным радиусом r_{eB} взаимодействия электрона с возмущающим атомом B и характерным размером \bar{r}_γ волновой функции $\Phi(\mathbf{r})$ аниона B^- (рис. 1). Тогда расчет параметра ионно-ковалентной связи в процессах переноса электрона с участием отрицательного иона в сферически-симметричном s -состоянии может быть проведен с использованием простых аналитических результатов [61, 62], полученных в рамках модели псевдопотенциала нулевого радиуса [28] для взаимодействия V_{eB} электрона с возмущающим атомом B (подробнее см. [35, 38]).

При произвольном значении ℓ орбитального углового момента аниона аналитический расчет [63] параметра ионно-ковалентной связи может быть выполнен на основе асимптотического подхода [34], предложенного Ландау и Херрингом [64, 65] и развитого в работах [66–72]. Отметим, что асимптотические формулы [61–63] для параметра ионно-ковалентной связи широко использовались ранее в теории процессов переноса электрона (см. обзор [39]), в том числе в расчетах [54, 55] реакций образования ионной пары при столкновениях высоковозбужденных атомов с полярными молекулами с малым сродством к электрону. Для столкновений с участием ионов Ca^- в p -состоянии расчеты параметра ион-

но-ковалентной связи проводились в работах [51–53] в дипольном приближении с использованием разложения координатной волновой функции ридберговского атома,

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

в окрестности центра аниона $\mathbf{r} = 0$.

Имеющиеся подходы для расчета параметра ионно-ковалентной связи предназначены, строго говоря, для описания процессов переноса электрона в столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами, у которых энергия сродства к электрону не слишком мала, а дальнедействующая часть потенциала взаимодействия электрона с возмущающей частицей — не слишком большая величина, так что доминирующую роль играет их короткодействующее взаимодействие. Это означает, что характерный размер r_{eB} области взаимодействия электрона с возмущающим атомом B и радиус \bar{r}_γ волновой функции $\Phi(\mathbf{r})$ аниона B^- малы, что позволяет применять обычно используемое приближение малости изменения волновой функции ридберговского атома в области координат, соответствующей характерному радиусу аниона.

Одна из основных целей данной работы состоит в том, чтобы устранить это ограничение в теории образования ионной пары. Для этого нами разработан метод расчета матричных элементов перехода между ионным и ридберговскими ковалентными термами квазимолекулы, основанный на разложении волновой функции $\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ атома $A(nl)$ по биполярным сферическим гармоникам и на аппарате неприводимых тензорных операторов [73]. Радиальные интегралы вычислены с помощью импульсного представления волновой функции атома способом, аналогичным предложенному в работе [74] при расчете сечений переходов между ридберговскими уровнями в модели квазисвободного электрона. Полученные формулы для параметра ионно-ковалентной связи позволяют точным образом описать изменение волновой функции ридберговского атома в области координат электрона, определяемой размером слабосвязанного аниона. Это принципиально важно для сильнополяризуемых возмущающих атомов и, тем более, для дипольных и квадрупольных молекул с малым сродством к электрону, когда характерный размер изменения волновой функции ридберговского атома в окрестности точки пересечения ионного и ковалентного термов квазимолекулы становится сравнимым или меньше радиуса области взаимодействия внешнего электрона с нейтральным остовом

аниона и, соответственно, меньше радиуса его волновой функции.

Проведенное в статье рассмотрение является строгим и самосогласованным при столкновениях ридберговских атомов с атомами с малым сродством к электрону. При применении результатов к процессам переноса электрона с образованием молекулярных анионов мы используем здесь приближение сферически-симметричного дипольного потенциала. Это приближение широко применялось ранее [75–78], в том числе во всех работах [54, 55] по расчету сечений переноса электрона при столкновениях высоковозбужденных атомов с молекулами с малой энергией сродства к электрону.

Все формулы статьи записаны в системе атомных единиц $e = m_e = \hbar = 1$.

2. ПОДХОД ЛАНДАУ – ЗИНЕРА И МОДЕЛЬ РАСПАДА АНИОНА В КУЛОНОВСКОМ ПОЛЕ

Схематическое изображение квазимолекулярной системы A^*-B , состоящей из ридберговского атома A^* и возмущающей частицы B в начальном канале реакции (1), а в конечном канале — из положительного и отрицательного ионов A^+ и B^- , приведено на рис. 1. Здесь \mathbf{r} — радиус-вектор внешнего электрона относительно центра частицы B ; $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ — его радиус-вектор относительно центра положительно-го иона A^+ ; \mathbf{R} — радиус-вектор, соединяющий ядра атомов A^* и B . Обозначим через $H_A(\mathbf{r}')$ гамильтониан ридберговского атома в системе координат с началом, связанным с центром ионного остова A^+ :

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

$$H_A\psi_i(\mathbf{r}') = E_i\psi_i(\mathbf{r}'),$$

где E_i — энергия атома A^* в состоянии $|i\rangle \equiv |nlm\rangle$, а соответствующая волновая функция $\psi_i(\mathbf{r}')$ может быть представлена в виде произведения радиальной $\mathcal{R}_{n_i l_i}$ и угловой $Y_{l_i m_i}$ частей:

$$\psi_i(\mathbf{r}') = \mathcal{R}_{n_i l_i}(r') Y_{l_i m_i}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}'}), \quad \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}. \quad (3)$$

Потенциальная энергия $V_{eA^+}(r')$ электрона в поле ионного остова A^+ в выражении (2) определяется в основном кулоновским членом $V_{eA^+} \rightarrow -1/r'$ при $r' \rightarrow \infty$.

Для процессов образования отрицательных ионов (1) с малой энергией связи (1–100 мэВ) среднее расстояние между внешним электроном и остовом аниона может достигать десятков и

даже сотни боровских радиусов. Поэтому движение внешнего электрона в изолированном анионе можно описывать одноэлектронной волновой функцией в виде произведения радиальной $\phi_{\nu_f \ell_f}$ и угловой $Y_{\ell_f m_f}$ частей:

$$\Phi_f(\mathbf{r}) = \phi_{\nu_f \ell_f}(r) Y_{\ell_f m_f}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}), \quad \mathbf{n}_{\mathbf{r}} = \{\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}\}, \quad (4)$$

которая является решением уравнения Шредингера в сферически-симметричном потенциале $V \equiv V_{eB}(r)$ нейтральной частицы B с центром в ядре атома B :

$$\left[-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} + V(r)\right] \Phi_f(\mathbf{r}) = \varepsilon_f \Phi_f(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon_f = -\gamma^2/2$ — энергия аниона в состоянии $|f\rangle \equiv |\nu_f \ell_f m_f\rangle$, ℓ_f и m_f — его орбитальное и магнитное квантовые числа, ν_f — набор остальных квантовых чисел.

При тепловых скоростях столкновения изучаемые процессы происходят при очень больших межъядерных расстояниях. Тогда можно пренебречь взаимодействием ионного остова A^+ атома A^* с частицей B и считать траекторию их относительного движения со скоростью \mathbf{v} прямолинейной, $\mathbf{R}(t) = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t$, где $\boldsymbol{\rho}$ — прицельный параметр. В данной работе для расчета вероятности образования ионной пары мы, следуя работам [51, 52], будем использовать подход Ландау–Зинера, дополненный моделью распада аниона в кулоновском поле ионного остова ридберговского атома. В соответствии с теорией Ландау–Зинера переходы между ионным U_f и ковалентным U_i термами происходят в окрестности точки их пересечения R_c , а их вероятность определяется выражением [65]

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi |V_{cp}(R_c)|^2}{v(\rho) |F_f - F_i|}\right), \quad (6)$$

$$F_f = -\left.\frac{dU_f}{dR}\right|_{R_c}, \quad F_i = -\left.\frac{dU_i}{dR}\right|_{R_c}. \quad (7)$$

Здесь $V_{cp}(R_c)$ — параметр ионно-ковалентной связи, а

$$v(\rho) = \left.\frac{dR(t)}{dt}\right|_{R=R_c} = v_\infty \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{R_c^2}}$$

— радиальная скорость сталкивающихся частиц в точке $R = R_c$ пересечения термов U_i и U_f , а $v_\infty \equiv v$ — скорость относительного движения при $R \rightarrow \infty$. При столкновениях ридберговского атома с атомными частицами 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

$$U_i(R) = E_{n_i l_i} - \frac{\alpha}{2R^4}, \quad U_f(R) = \varepsilon_f - \frac{1}{R}. \quad (8)$$

Здесь $E_{n_i l_i} = -Ry/n_*^2$ — энергия ридберговского атома $A(n_i l_i)$, $n_* = n_i - \delta_{l_i}$ — эффективное главное квантовое число; δ_{l_i} — квантовый дефект, учитывающий отклонение потенциала взаимодействия V_{eA+} от кулоновского. Второй член в первой формуле (8) дает поправку к терму U_i , обусловленную поляризационным взаимодействием (α — поляризуемость атома В), и его вкладом при больших R можно пренебречь. Точка пересечения термов определяется соотношением

$$R_c = \frac{1}{1/2n_*^2 - \gamma^2/2}, \quad (9)$$

а для наклонов термов в выражениях (6), (7) имеем $F_i = 0$ и $|F_f| = 1/R^2$. Это позволяет переписать формулу (6) в виде

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{v(\rho)} |V_{cp}(R_c)|^2 R_c^2\right). \quad (10)$$

Если пренебречь взаимодействием ионного термина со всеми ридберговскими состояниями, кроме начального, то вероятность образования ионной пары будет определяться стандартным выражением $W_i^{(i)} = 2p(1-p)$ [65]. Эта формула не учитывает двух особенностей исследуемого процесса: вероятности распада ионной пары и взаимодействия ионного термина с остальными ридберговскими терминами. Указанные эффекты можно приближенно включить в теорию, проводя расчет факторов выживания [50]. В рамках такого подхода для вероятности и сечения образования ионной пары имеем

$$W_i^{(i)} = p(1-p)(S_1 + S_2), \quad (11)$$

$$\sigma_i^{(i)}(v) = 2\pi \int_0^\infty W_i^{(i)}(\rho, v) \rho d\rho, \quad (12)$$

где S_1 и S_2 — вероятности выживания ионной пары в случае, если она образовалась до или после прохождения расстояния наибольшего сближения. Основным механизмом разрушения ионной пары является распад отрицательного иона в электрическом поле положительного иона.

Соответствующие вероятности выживания

$$S_1 = \exp\left\{-\int_{t_1}^\infty \Gamma[R(t)] dt\right\}, \quad (13)$$

$$S_2 = \exp\left\{-\int_{t_2}^\infty \Gamma[R(t)] dt\right\}$$

выражаются через ширину Γ распада аниона. 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 (13) проводится по классической траектории движения. Существует ряд способов расчета факторов выживания, а сравнение соответствующих результатов дано в работе [51]. Эффективный метод расчета ширин распада отрицательного иона в однородном поле приведен в статье [58]. Теория распада аниона с внешним s -электроном в кулоновском поле была разработана [59] при рассмотрении процесса взаимной нейтрализации положительного и отрицательного ионов с образованием атома в высоковозбужденном состоянии в конечном канале реакции. Полученное при этом выражение [59]

$$\Gamma_{00} = \frac{C^2}{2\gamma R^2} \exp\left[-2R\gamma + \sqrt{8R} f\left(\frac{1}{2}R\gamma^2\right)\right], \quad (14)$$

$$f(x) = \frac{\ln\left[x^{1/2} + (1+x)^{1/2}\right]}{(1+x)^{1/2}} \quad (15)$$

будем использовать в данной работе в конкретных расчетах ширины распада Γ_{00} временно образующегося в ходе реакции (1) отрицательного иона. Здесь $\gamma = (2|\varepsilon_f|)^{1/2}$ определяется энергией связи аниона V^- в конечном канале реакции (1), а константа C — асимптотическим поведением волновой функции аниона при $r \rightarrow \infty$ (см. разд. 3).

Следует отметить, что для образования ионной пары необходимо также выполнение условия

$$\frac{\mu v^2}{2} > |E_{n_i l_i}| - |\varepsilon_f|, \quad (16)$$

где μ — приведенная масса сталкивающихся частиц. Условие (16) следует из закона сохранения энергии и определяет пороговое значение $v = v_{min}$ скорости относительного движения. При $v \leq v_{min}$ ионная пара оказывается захваченной на эллиптическую орбиту, что приводит к распаду аниона и переходу системы на один из ковалентных термов.

Квадрат модуля параметра связи ковалентного и ионного термов в выражениях (10), (11) получается из квадратов модулей матричных элементов $V_{fi}(\mathbf{R})$ усреднением по магнитным квантовым числам m_i начального состояния и суммированием по магнитным квантовым числам m_f конечного состояния:

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i m_f} |V_{fi}(\mathbf{R})|^2. \quad (17)$$

Матричные элементы переходов $|n_i l_i m_i\rangle \rightarrow |\nu_f \ell_f m_f\rangle$ с ковалентного термина U_i на ионный терм U_f имеют вид

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_f(\mathbf{r}) | V(r) | \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle = \int \Phi_f^*(\mathbf{r}) V(r) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (18)$$

С использованием соотношений (3) и (4) можно переписать выражение (18) следующим образом:

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = \iint \phi_{\nu_f \ell_f}^*(r) Y_{\ell_f m_f}^*(\mathbf{n}_r) V(r) \times \times \mathcal{R}_{n_i l_i}(r') Y_{l_i m_i}(\mathbf{n}_{r'}) r^2 dr d\Omega_r, \quad (19)$$

где $d\Omega_r = \sin \theta_r d\theta_r d\varphi_r$ — элемент телесного угла. Отметим, что матричные элементы переходов между ионным и ковалентным терминами вычисляются по волновым функциям, центрированным на различных ядрах квазимолекулы.

3. РАДИАЛЬНАЯ ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ СЛАБОСВЯЗАННОГО ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА

Ввиду большого среднего расстояния между слабосвязанным электроном и остовом аниона (которое может достигать десятков и даже сотни боровских радиусов для энергий сродства к электрону порядка 1–100 мэВ), движение внешнего электрона можно описывать одноэлектронной волновой функцией. Радиальная часть координатной волновой функции (4) внешнего электрона в анионе удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\frac{d^2 \chi_{\nu \ell}}{dr^2} + 2 \left[\varepsilon_f - V(r) - \frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2} \right] \chi_{\nu \ell} = 0. \quad (20)$$

Здесь $\chi_{\nu \ell} = r \phi_{\nu \ell}(r)$, $\varepsilon_f = -\gamma^2/2$ — энергия аниона в конечном канале реакции (1), ℓ — орбитальное квантовое число внешнего электрона.

В случае столкновения ридберговского атома с атомной частицей для расчета волновой функции

слабосвязанного атомарного аниона можно использовать усеченный поляризационный потенциал, т. е. полагать $V = -\alpha/2r^4$ при $r > r_0$ и $V = -|V_0|$ при $r \leq r_0$ [51–53]. При этом эффективная потенциальная энергия внешнего электрона в поле нейтрально-го остова аниона в области средних и больших r является суммой поляризационного и центробежного членов:

$$V_{eff}(r) = -\frac{\alpha}{2r^4} + \frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2}.$$

Асимптотическое поведение волновой функции $\phi_{\nu \ell} = \chi_{\nu \ell}/r$ при $\ell > 0$ определяется лишь центробежным членом.

При столкновениях ридберговских атомов с полярными молекулами, способными к образованию слабосвязанных отрицательных ионов, потенциал взаимодействия электрона с нейтральным молекулярным остатком аниона при больших расстояниях r определяется дипольным членом

$$V = -\frac{d \cos \theta_{\mathbf{rd}}}{r^2}, \quad (21)$$

где d — дипольный момент молекулы, $\theta_{\mathbf{rd}}$ — угол между вектором \mathbf{d} и радиус-вектором электрона \mathbf{r} . Для значений энергии связи молекулярного аниона $|\varepsilon| \sim 1$ –10 мэВ характерный размер $\bar{r}_\gamma \sim 1/\gamma$ области локализации его волновой функции составляет 37–117 ат. ед. Как уже отмечалось выше, мы здесь ограничимся приближением сферически-симметричного дипольного потенциала $V = -d_{eff}/r^2$ и не будем учитывать эффекты, связанные с угловой зависимостью (21) и с вращением оси молекулы. Это оправдано, поскольку основная задача данной работы состоит в разработке метода и демонстрации необходимости корректного учета изменения волновой функции ридберговского атома на характерном размере аниона при вычислении параметра ионно-ковалентной связи и сечения образования ионной пары. Полученные при этом результаты будут сравниваться нами с имеющимися данными расчетов [54, 55] сечений переноса электрона при столкновениях высоковозбужденных атомов с молекулами с малым сродством к электрону, которые были получены в рамках асимптотических моделей, также использующих приближение сферически-симметричного потенциала.

При использовании этого приближения во всей области координат внешнего электрона относительно центра аниона сферически-симметричное ($\ell = 0$) решение уравнения Шредингера (20) для волновой функции $\phi = \chi(r)/r$ имеет вид

$$\phi(r) = \frac{C}{\sqrt{r}} \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi}} K_{in}(\gamma r). \quad (22)$$

Здесь K — функция Макдональда, $\gamma = (2|\varepsilon_f|)^{1/2}$, а вещественная величина η определяется из условия $2d_{eff} = \eta^2 + 1/4$. Величина эффективного дипольного момента d_{eff} обычно близка, но несколько меньше, чем истинное значение d [75–78]. Первый член разложения (22) в асимптотической области координат электрона r имеет вид

$$\phi(r) = Cr^{-1}e^{-\gamma r}.$$

В конкретных расчетах для нахождения волновой функции слабосвязанного молекулярного аниона будем в данной работе использовать сферически-симметричный усеченный дипольный потенциал

$$V(r) = \begin{cases} -|V_0|, & r \leq r_0, \\ -d_{eff}/r^2, & r > r_0. \end{cases} \quad (23)$$

Параметр $|V_0|$ выбирается таким, чтобы энергия $|\varepsilon_f| = \gamma^2/2$, полученная нами из решения уравнения (20), соответствовала реальной энергии связи аниона B^- в рассматриваемом состоянии (рассчитанной из первых принципов или найденной в эксперименте).

Интегрирование радиального уравнения Шредингера (20) с усеченным дипольным потенциалом будет проводиться нами с использованием метода R -матрицы на базе DVR-функций (discrete variable representation functions [79]). Достоинство метода состоит в возможности расчета волновой функции аниона $\phi = \chi/r$ в очень широком диапазоне координат электрона r без потери точности при высокой вычислительной эффективности.

4. ОБЩИЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕХОДОВ

Для вывода точного выражения для матричного элемента перехода (18) используем подход, аналогичный развитому в работе [74], и аппарат неприводимых тензорных операторов. Радиальную часть волновой функции ридберговского электрона, $\mathcal{R}_{n_i l_i}(r')$, выразим через радиальную волновую функцию $g_{n_i l_i}(k)$ в импульсном пространстве:

$$\mathcal{R}_{n_i l_i}(r') = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty g_{n_i l_i}(k) j_{l_i}(kr') k^2 dk, \quad (24)$$

где $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя, k — импульс ридберговского электрона в атоме $A(nl)$. Тогда можно переписать выражение (19) для матричного элемента перехода $|n_i l_i m_i\rangle \rightarrow |\nu_f \ell_f m_f\rangle$ в виде

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_{\ell_f m_f}^*(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}) \times \\ \times \int_0^\infty r^2 dr \phi_{\nu_f \ell_f}^*(r) V(r) \times \\ \times \int_0^\infty k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_{l_i}(kr') Y_{l_i m_i}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}'}) \quad (25)$$

Основная идея нашего подхода состоит в разложении сферической волны по биполярным сферическим гармоникам ранга l_i [73],

$$j_{l_i}(kr') Y_{l_i m_i}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}'}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l_i + 1}} \times \\ \times \sum_{\varkappa_1, \varkappa_2=0}^\infty i^{\varkappa_1 - \varkappa_2 - l_i} \sqrt{(2\varkappa_1 + 1)(2\varkappa_2 + 1)} C_{\varkappa_1 0 \varkappa_2 0}^{l_i 0} \times \\ \times j_{\varkappa_1}(kr) j_{\varkappa_2}(kR) \{Y_{\varkappa_1}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}) \otimes Y_{\varkappa_2}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}})\}_{l_i m_i}. \quad (26)$$

Здесь компонента $(l_i m_i)$ неприводимого произведения тензорных операторов определяется выражением

$$\{Y_{\varkappa_1}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}) \otimes Y_{\varkappa_2}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}})\}_{l_i m_i} = \\ = \sum_{\mu_1 \mu_2} C_{\varkappa_1 \mu_1 \varkappa_2 \mu_2}^{l_i m_i} Y_{\varkappa_1 \mu_1}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}) Y_{\varkappa_2 \mu_2}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}}), \quad (27)$$

где $C_{\varkappa_1 0 \varkappa_2 0}^{l_i 0}$ и $C_{\varkappa_1 \mu_1 \varkappa_2 \mu_2}^{l_i m_i}$ — коэффициенты Клебша–Гордана. Подставляя (26) и (27) в выражение (25) для матричных элементов перехода, получаем

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{4\pi}{2l_i + 1}} \times \\ \times \sum_{\varkappa_1, \varkappa_2=0}^\infty i^{\varkappa_1 - \varkappa_2 - l_i} \sqrt{(2\varkappa_1 + 1)(2\varkappa_2 + 1)} C_{\varkappa_1 0 \varkappa_2 0}^{l_i 0} \times \\ \times \sum_{\mu_1 \mu_2} C_{\varkappa_1 \mu_1 \varkappa_2 \mu_2}^{l_i m_i} \mathcal{J}_{\varkappa_1 \mu_1, \varkappa_2 \mu_2}(\mathbf{R}). \quad (28)$$

Величины $\mathcal{J}_{\varkappa_1 \mu_1, \varkappa_2 \mu_2}(\mathbf{R})$ определяются как

$$\mathcal{J}_{\varkappa_1 \mu_1, \varkappa_2 \mu_2}(\mathbf{R}) = \int_0^\infty r^2 dr \phi_{\nu_f \ell_f}^*(r) V(r) \times \\ \times \int_0^\infty k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_{\varkappa_1}(kr) j_{\varkappa_2}(kR) \times \\ \times Y_{\varkappa_2 \mu_2}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}}) \int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_{\ell_f m_f}^*(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}) Y_{\varkappa_1 \mu_1}(\mathbf{n}_{\mathbf{r}}). \quad (29)$$

Значение углового интеграла в (29) находится из условия ортогональности сферических функций:

$$\int Y_{\ell_f m_f}^*(\mathbf{r}) Y_{\ell_f m_f}(\mathbf{r}) d\Omega_{\mathbf{r}} = \delta_{\ell_f \ell_f} \delta_{m_f m_f}. \quad (30)$$

Подставим (29) и (30) в уравнение (28) и воспользуемся правилами сумм и явными выражениями для коэффициентов Клебша–Гордана через $3j$ -символы [73]. Это позволяет получить следующую формулу для матричных элементов перехода между ридберговским ковалентным $|n_i l_i m_i\rangle$ и ионным $|n_f \ell_f m_f\rangle$ термами двухцентрковой системы:

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = (-1)^{-m_i} i^{\ell_f - l_i} \sqrt{4\pi(2l_i + 1)(2\ell_f + 1)} \times \\ \times \sum_{\kappa=|\ell_f - l_i|}^{\ell_f + l_i} i^{-\kappa} \sqrt{2\kappa + 1} \begin{pmatrix} \ell_f & \kappa & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathcal{F}_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) \times \\ \times \sum_{\mu=-\kappa}^{\kappa} \begin{pmatrix} \ell_f & \kappa & l_i \\ m_f & \mu & -m_i \end{pmatrix} Y_{\kappa \mu}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}}). \quad (31)$$

Помимо угловых коэффициентов в (31) входят радиальные интегралы вида

$$\mathcal{F}_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_{\kappa}(kR) \times \\ \times \int_0^{\infty} r^2 dr \phi_{\nu_f \ell_f}^*(r) V(r) j_{\ell_f}(kr). \quad (32)$$

При заданных значениях орбитальных l_i, ℓ_f и магнитных m_i, m_f квантовых чисел правила отбора для переходов следуют из выражения (31) и свойств $3j$ -символов, в соответствии с которыми величины $|V_{fi}(\mathbf{R})|^2$ отличны от нуля при выполнении условий

$$\ell_f + l_i + \kappa = 2p, \quad |\ell_f - l_i| \leq \kappa \leq \ell_f + l_i, \\ m_f - m_i + \mu = 0, \quad -\kappa \leq \mu \leq \kappa. \quad (33)$$

Здесь p — целое число. Выражение для квадрата модуля параметра связи (17) следует из (31) с помощью правила сумм для сферических функций. Применяя теорему Вигнера–Эккарта, получаем

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i m_f} |V_{fi}(\mathbf{R})|^2 = (2\ell_f + 1) \times \\ \times \sum_{\kappa=|\ell_f - l_i|}^{\ell_f + \ell_f} (2\kappa + 1) \begin{pmatrix} l_i & \kappa & \ell_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times \left| \mathcal{F}_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) \right|^2. \quad (34)$$

Полученные выражения (31) и (34) справедливы в случае сферически-симметричного потенциала $V(r)$ при любых значениях орбитального момента ℓ_f связанного состояния отрицательного иона В^- , а также орбитального квантового числа l_i ридберговского атома. Они позволяют точно учесть изменение атомной волновой функции $\mathcal{R}_{n_i l_i}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ в диапазоне электронных координат $r \sim \bar{r}_{\gamma}$, в котором происходит взаимодействие ковалентного и ионного состояний. Интегрирование в (32) проводится по всем значениям волнового числа k ридберговского электрона. Разработанная теория оказывается, таким образом, применима не только в условиях, когда характерная де-Бройлевская длина волны $\lambda_n = 1/k_n$ существенно превышает \bar{r}_{γ} , но и при $1/k_n \lesssim \bar{r}_{\gamma}$. Это является одним из ключевых новых моментов данной работы в сравнении с существующими теоретическими моделями, в которых волновая функция $\mathcal{R}_{n_i l_i}$ (или ее производная $d\mathcal{R}_{n_i l_i}/dr'$) вычисляется только в одной точке $r' = R$, соответствующей центру аниона.

Согласно (32), в точную формулу для матричного элемента ионно-ковалентной связи помимо потенциала $V(r)$ взаимодействия внешнего электрона с нейтральным остовом аниона и радиальной части его координатной волновой функции $\phi_{\nu \ell}(r)$ входит радиальная волновая функция $g_{nl}(k)$ ридберговского атома в импульсном представлении. Явный вид этой функции для водородоподобных nl -состояний без квантового дефекта хорошо известен (см., например, [3]):

$$g_{nl}(k) = \left[\frac{2}{\pi} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!} \right]^{1/2} n^2 2^{2(l+1)} l! \times \\ \times \frac{(-ix)^l}{(x^2 + 1)^{l+2}} C_{n-l-1}^{l+1} \left(\frac{x^2 - 1}{x^2 + 1} \right), \quad (35)$$

где $x = nk$, а $C_{n-l-1}^{l+1}(z)$ — полиномы Гегенбауэра. При наличии квантового дефекта для расчета импульсной волновой функции можно использовать формулу

$$g_{n_i l_i}(k) = (-i)^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \mathcal{R}_{n_i l_i}(r') j_{l_i}(kr') (r')^2 dr' \quad (36)$$

и разработанный Ситоном [80] метод квантового дефекта для координатной волновой функции $\mathcal{R}_{n_i l_i}(r')$, либо полученные в работе [81] выражения для функции $g_{n_i l_i}(k)$ в случае $\delta_{l_i} \neq 0$.

5. ПАРАМЕТР ИОННО-КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ПЕРЕХОДОВ С УЧАСТИЕМ АНИОНА В s -СОСТОЯНИИ

В случае, когда внешний электрон в анионе находится в состоянии с $\ell_f = 0$, сумма по \varkappa в (34) содержит один член $|V_{cp}(R)|^2 = \left| \mathcal{F}_{\ell_f=0, l_i}^{\varkappa=l_i}(R) \right|^2$ с $\varkappa = l_i$. Тогда точное выражение для квадрата параметра ионно-ковалентной связи приобретает вид

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{2}{\pi} \left| \int_0^\infty r^2 dr \phi_{\nu_f, \ell_f=0}^*(r) V(r) \times \int_0^\infty k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_0(kr) j_{l_i}(kR) \right|^2. \quad (37)$$

В дипольном приближении, когда характерное значение длины $\lambda_n \sim 1/k_n$, на которой происходит существенное изменение волновой функции ридберговского электрона, значительно превышает эффективный размер $\bar{r}_\gamma \sim 1/\gamma$ одноэлектронной волновой функции $\phi_{\nu_f, \ell_f=0}(r)$ отрицательного иона B^- , в выражении (37) можно положить $j_0(kr) = \sin(kr)/kr \approx 1$. В этом случае, учитывая соотношение (24), получаем

$$|V_{cp}(R)|^2 = |\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)|^2 \times \left| \int_0^\infty V(r) \phi_{\nu_f, \ell_f=0}^*(r) r^2 dr \right|^2. \quad (38)$$

Согласно (38), знание конкретного вида потенциала взаимодействия $V(r)$ внешнего электрона с нейтральным остовом аниона и его волновой функции $\phi_{\nu_f, \ell_f=0}(r)$ дает простой приближенный способ определения величины константы ионно-ковалентной связи для процессов с участием анионов в s -состоянии.

Воспользуемся далее моделью псевдопотенциала нулевого радиуса для потенциала взаимодействия возмущающей частицы B со слабосвязанным s -электроном и первым членом разложения в асимптотическом выражении для его волновой функции $\Phi_f(\mathbf{r}) = \phi_{\nu_f, l_f=0}(r) Y_{00}(\mathbf{n}_r)$:

$$V = \frac{2\pi}{\gamma} \delta(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} r, \quad \Phi_f = \frac{C}{\sqrt{4\pi}} \frac{e^{-\gamma r}}{r}. \quad (39)$$

С учетом (39) формула (38) для параметра ионно-ковалентной связи сводится к виду

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{C^2}{4} |\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)|^2. \quad (40)$$

Отметим, что формула (40) следует также из асимптотических выражений работы [63], если положить орбитальный момент аниона $\ell_f = 0$ (подробнее см. [54]). При последующем сравнении конкретных результатов наших точных расчетов матричных элементов перехода с соответствующими приближенными результатами, полученными в рамках асимптотической модели, величину C будем находить непосредственно из сравнения асимптотического поведения волновой функции (22) с результатом численного интегрирования уравнения Шредингера (20) с усеченным дипольным потенциалом в области координат $r \gtrsim \bar{r}_\gamma \sim 1/\gamma$.

Если константу C , определяющую асимптотическое поведение волновой функции, положить в выражении (40) равной $\sqrt{2\gamma}$, то это приводит к формуле

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{\gamma}{2} |\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)|^2, \quad (41)$$

которая совпадает с известным результатом [61, 62] модели псевдопотенциала нулевого радиуса. Такой выбор константы $C = \sqrt{2\gamma}$ соответствует использованию выражения (39) для $\Phi_f(r)$ в интеграле $\int_0^\infty |\Phi_f(\mathbf{r})| r^2 dr d\Omega_r = 1$ во всей области $0 \leq r < \infty$.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обсудим теперь результаты расчетов матричных элементов и сечений образования ионной пары на примере столкновения высоковозбужденных атомов с полярной молекулой ацетонитрила: $Xe(nf) + CH_3CN \rightarrow Xe^+ + CH_3CN^-$, имеющей энергию сродства к электрону $|\varepsilon| = 18.6$ мэВ и дипольный момент $d = 3.92$ Д. На рис. 2 представлены значения квадратов модулей матричных элементов ионно-ковалентной связи для исследуемой реакции, вычисленные с использованием полученной в данной работе точной формулы (37) и ее предельного выражения (38), соответствующего дипольному приближению, а также с помощью асимптотической формулы (40) и стандартной модели (41) псевдопотенциала нулевого радиуса. При проведении расчетов в рамках разработанной здесь теории предполагалось, что молекулярный анион находится в s -состоянии ($\ell_f = 0$), а эффективное значение дипольного момента d_{eff} молекулы полагалось равным его фактическому значению d , не учитывающему вращение молекулы.

Оправданность этих приближений подтверждается расчетами, выполненными в работах [54, 55], где был показан малый вклад состояний с $\ell_f > 0$

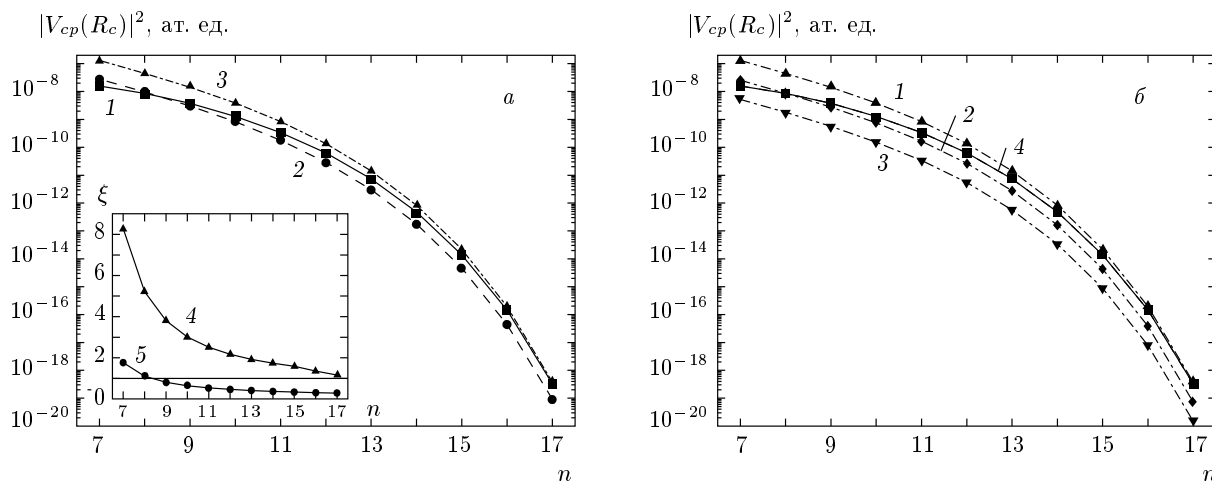


Рис. 2. а) Сравнение величин квадратов матричных элементов перехода в точках пересечения термов $R = R_c$, рассчитанных для системы $\text{Xe}(nf) + \text{CH}_3\text{CN}$ различными методами сплошная: кривая 1 и штриховая кривая 2 соответствуют результатам расчетов разработанным в работе методом по общей формуле (37) и в рамках дипольного приближения (38); штрихпунктирная кривая 3 — результаты расчетов в рамках асимптотической модели [63] по формуле (40) при $C = 1.360$. Вставка — отношение ξ приближенных значений $|V_{cp}(R_c)|^2$, полученных с помощью асимптотической формулы (40) при $C = 1.360$ (кривая 4) и с использованием формулы (38) дипольного приближения (кривая 5), к соответствующим точным значениям $|V_{cp}^{exact}(R_c)|^2$, вычисленным по формуле (37). б) Зависимости результатов расчетов, выполненных с помощью асимптотической формулы (40), от величины константы C : штрихпунктирные кривые 1, 2 и 3 соответствуют значениям $C = 1.360$, $C = 0.601$ и $C = \sqrt{2\gamma} = 0.272$. Для сравнения приведены значения $|V_{cp}(R_c)|^2$, вычисленные по формуле (37) (сплошная кривая 4)

в значение параметра связи, а также установленной в работе [78] логарифмической зависимостью сечений переноса электрона от величины d_{eff} . Представленные на рис. 2а результаты показывают, что для процессов образования слабосвязанных молекулярных анионов приближенные выражения (38) и (40) обеспечивают разумное качественное поведение квадрата параметра ионно-ковалентной связи при увеличении n , однако дают неточные результаты для его абсолютных значений. Приведенные на вставке к рисунку отношения ξ приближенных значений к точным указывают на то, что формула (38) дипольного приближения занижает величину квадрата параметра связи в среднем в три раза. В то же время использованная в работах [54, 55] асимптотическая модель [63] (т.е. формула (40), соответствующая дипольному приближению в комбинации с моделью псевдопотенциала нулевого радиуса), наоборот, завышает квадраты модуля матричных элементов в несколько раз. Существенное различие в результатах связано с тем, что указанные приближенные методы не принимают во внимание изменение волновой функции ридберговского атома на характерном размере волновой функции аниона, учтенное в рамках разработанной в данной работе теории, а асим-

птотическая модель (63) также еще и не включает в рассмотрение в явном виде дальнедействующую (дипольную) часть потенциала взаимодействия $V_{eB}(r)$.

На рис. 2б проиллюстрирована зависимость величин квадрата параметра связи, вычисленных с использованием формулы (40), от значения константы C . Как следует из представленных данных, подбирая величину C , можно добиться согласия значений $|V_{cp}(R_c)|^2$, получаемых с применением асимптотической модели [63], с результатами точных расчетов (формула (37)) при заданном n или в узком интервале величин главного квантового числа. Из рис. 2б видно, что стандартная модель псевдопотенциала нулевого радиуса (41) с константой $C = \sqrt{2\gamma} = 0.272$ занижает результаты более чем на порядок величины. Поэтому она может быть использована лишь для оценки качественного поведения квадратов матричных элементов при изменении n .

Неплохое согласие результатов, предсказываемых формулой (38) дипольного приближения и простой асимптотической формулой (40) (при $C = 0.601$), является, по-видимому, случайным. Указанные приближенные выражения имеют общий множитель $|\mathcal{R}_{nli}(R_c)|^2$, обеспечивающий

одинаковую зависимость квадрата параметра связи $|V_{cp}(R_c)|^2$ от n . Второй множитель в формуле (40) определяется лишь асимптотическим поведением волновой функции молекулярного аниона при больших r , тогда как в формуле дипольного приближения (38) его значение зависит как от поведения волновой функции аниона при всех r , так и от конкретной формы и величины потенциала взаимодействия нейтральной молекулы с внешним электроном. Для молекулы CH_3CN и выбранной нами формы потенциала численные значения второго множителя оказались близкими. Как следует из наших расчетов, для других молекул с малым сродством к электрону (например, для акрилонитрила CH_2CHCN) различия результатов дипольного приближения (38) и его частного случая (40), соответствующего асимптотической модели, могут достигать порядка величины, причем формула (38) дает более близкие к точным значения квадрата модуля параметра связи.

Несмотря на то что асимптотическое выражение (40) было использовано в работах [54, 55] при исследовании процессов образования слабосвязанных молекулярных анионов, строго говоря, оно не является применимым для этого случая в силу невыполнения условия $\gamma^2 R_c \gg 1$. Так, для молекулы CH_3CN имеем $1/\gamma^2 = 731$ ат.ед., что устанавливает формальное ограничение $R_c \gtrsim 2000$ ат.ед., соответствующее $n \gtrsim 21$ (см. (9)). Отметим также, что при $n \gtrsim 21$ асимптотическая модель [63] значительно занижает величины матричных элементов по сравнению с полученной здесь точной формулой (37).

Результаты расчетов сечений образования молекулярных анионов при столкновениях молекул CH_3CN с ридберговскими атомами $\text{Xe}(nf)$ приведены на рис. 3. Скорость относительного движения $v = 6.69 \cdot 10^{-4}$ ат.ед. была выбрана в соответствии со средним значением энергии столкновения, использованным в экспериментальной работе [56]. Расчеты проводились нами с помощью полученной в данной работе точной формулы (37), в дипольном приближении (38), а также в рамках асимптотической модели (40) с различными значениями константы C (в том числе и со значением $C = 0.272$, соответствующим стандартной модели (41) псевдопотенциала нулевого радиуса). Видно, что профили сечений в зависимости от n имеют форму резонансного контура с максимумом при определенном значении n_{max} . Это связано с тем, что поведение сечений при изменении главного квантового числа определяется конкуренцией двух механизмов: распада аниона в поле положительного иона (этот механизм определяет поведе-

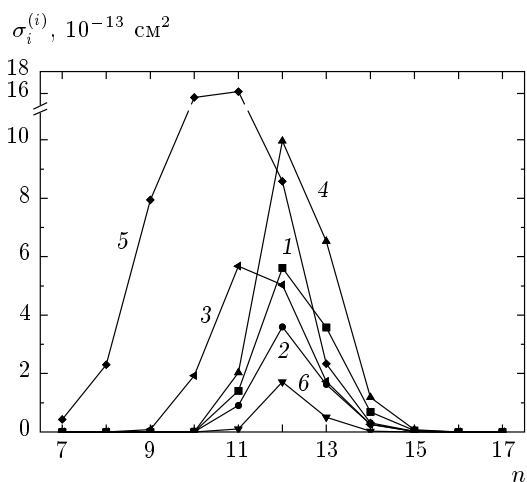


Рис. 3. Сечения процесса образования ионной пары $\text{Xe}(nf) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{Xe}^+ + \text{CH}_3\text{CN}^-$, рассчитанные различными методами при скорости столкновения частиц $v = 6.69 \cdot 10^{-4}$ ат.ед.: кривые 1 и 2 соответствуют результатам расчетов в рамках подхода Ландау–Зинера и распадной модели, выполненным с использованием точной формулы (37) и в дипольном приближении (38) для параметра ионно-ковалентной связи; кривые 3, 4 и 5 — результаты аналогичных расчетов, проведенных с использованием простой асимптотической формулы (40) для $|V_{cp}(R_c)|^2$ соответственно при $C = 0.601$ [54], $C = 1.360$ и $C = \sqrt{2\gamma} = 0.272$, кривая 6 — расчет сечения с помощью аналитического выражения [55], полученного с использованием формулы (40), при $C = 0.601$

ние сечений при малых n) и уменьшения с ростом n характерных величин модуля волновой функции в области точки квазипересечения термов. Как следует из рис. 3, стандартная модель потенциала нулевого радиуса (41) может быть использована лишь для качественной оценки поведения сечений при $n > 11$ (см. кривую 5 на рис. 3). Это связано с тем, что в рамках указанной модели величина константы C в асимптотическом выражении для волновой функции аниона при больших r оказывается значительно меньше значений, предсказываемых с помощью более точных методов. Данное обстоятельство приводит к значительному снижению ширины распада аниона (14) и, как следствие, к некорректному описанию поведения сечений образования ионной пары в окрестности максимума и при малых n .

При использовании эмпирического значения константы $C = 0.601$ из работы [54] аналитическое выражение (см. (31) в статье [55]) для сечения образования аниона, представленное кривой 6 на рис. 3, существенно занижает величины сечений

по сравнению с результатами нашей теории и с другими рассматриваемыми методами, в том числе и с результатами расчетов [54]. Это связано как с использованием при выводе указанного выражения ряда дополнительных приближений, так и с применением упрощенных выражений для матричного элемента ионно-ковалентной связи и ширины распада аниона. Во-первых, используется асимптотическое выражение (40) для параметра связи $|V_{cp}(R_c)|^2$, применение которого для надежного количественного описания процессов образования слабосвязанных молекулярных анионов, вообще говоря, неоправданно, как обсуждалось выше. Во-вторых, в работе [55] используется простая формула $\Gamma_{00} = (C^2/4\gamma^2 R^2) \exp(-2\gamma^3 R^2/3)$ для ширины распада отрицательного иона, полученная в работе [58] в приближении однородного поля. Как показано в [59], при больших расстояниях между центрами сталкивающихся частиц следует более точно описывать форму потенциального барьера, что приводит к выражению (14) для ширины Γ_{00} . В то же время модель, предложенная в работе [55], дает неплохое качественное описание профиля сечения и при определенном выборе константы C способна аналитически воспроизвести определяемое в эксперименте положение максимума n_{max} сечения образования ионной пары.

Как следует из рис. 3, результаты, полученные в рамках разработанного в данной работе подхода (кривая 1), хорошо согласуются с результатами расчетов, проведенными в работе [54] (кривая 3), в части количественного описания величины максимума сечения образования ионной пары. Для положения максимума сечения наш расчет и модель [54] дают соответственно $n = 12$ и $n = 11$. Вместе с тем величины сечений при отдалении от максимума, получаемые с помощью этих моделей, заметно отличаются друг от друга. Данное обстоятельство связано с использованием в указанных работах различных значений квадратов матричных элементов $|V_{cp}(R_c)|^2$ ионно-ковалентной связи (см. рис. 3) и величин константы C , определяющей эффективность распада аниона в поле положительного иона. Следует отметить, что в модели [54] величина C является эмпирическим параметром, выбираемым исходя из наилучшего согласия результатов расчетов с экспериментальными данными [56] по положению максимума константы скорости реакции. При этом для столкновений атомов $\text{Xe}(nf)$ с молекулами ацетонитрила в указанной работе было выбрано значение $C = 0.601$.

Покажем далее, что результаты, предсказываемые

моделью [54], радикальным образом изменяются при варьировании величины C . Для иллюстрации этого обстоятельства на рис. 3 дополнительно приведены результаты для сечений (кривая 4), рассчитанные нами в рамках подхода Ландау–Зинера и распадной модели (см. разд. 2) с использованием простой асимптотической формулы (40) с константой $C = 1.360$, полученной в данной работе методом R -матрицы. Это же значение C использовалось нами при проведении расчетов сечений в рамках того же подхода, но при использовании точной формулы (37) для параметра ионно-ковалентной связи (см. кривую 1 на рис. 3). Сравнение кривых 3 и 4 на рис. 3 показывает, что изменение константы C от значения 0.601 к 1.360 привело к существенным количественным различиям результатов, полученных с использованием простой асимптотической формулы (40), а также к некоторому изменению формы резонансного профиля сечения образования ионной пары в зависимости от n . Это означает, что использование формулы (40) может давать количественное описание процессов образования слабосвязанных молекулярных ионов лишь при наличии соответствующих экспериментальных данных для сечений, на основе которых можно подобрать оптимальное для наилучшего совпадения с экспериментом значение параметра C . Однако это эмпирическое значение C не обязательно будет при этом хорошо воспроизводить реальное асимптотическое поведение волновой функции слабосвязанного аниона при больших r .

Еще раз подчеркнем, что в данной работе при проведении расчетов сечений образования ионной пары с использованием простого асимптотического выражения (40) для матричных элементов перехода (т. е. способом, аналогичным использованному в работе [54]) взаимодействие ионного терма со всеми ковалентными ридберговскими термами (кроме исходного) описывалось на основе формализма Ландау–Зинера в комбинации с распадной моделью [51] и приведенными в разд. 2 формулами для S -факторов (13) и ширины Γ_{00} (14). В статье [54] для этих целей применялась модель множественного пересечения термов, аналогичная развитой в работе Демкова и Ошерова [50]. Как было показано в работах [51, 57] на примере образования атомарных анионов Ca^- , использование S -факторов позволяет достичь лучшего согласия с экспериментальными данными.

В случае реакций образования молекулярных анионов дипольное приближение для параметра ионно-ковалентной связи (кривая 2 на рис. 3) существенно занижает значения сечений (более чем в 1.5

раза в максимуме). Различие между результатами расчетов сечений, проведенными здесь с использованием формулы (38) дипольного приближения и точной формулы (37), увеличивается с ростом главного квантового числа ридберговского атома. Различия в величинах соответствующих сечений возникают при этом лишь благодаря использованию приближенного выражения (38) для квадрата модуля параметра связи $|V_{cp}(R_c)|^2$ вместо точного выражения (37). Формула дипольного приближения (38) не учитывает изменения волновой функции ридберговского атома на размерах аниона и потому не позволяет в полной мере учесть влияние эффектов дальнего взаимодействия в рассматриваемой системе. Вместе с тем дипольное приближение позволяет вполне адекватным образом дать качественное описание поведения сечений образования молекулярных анионов в зависимости от n . Отметим также, что расчеты в дипольном приближении находятся в лучшем количественном согласии с результатами, полученными с помощью точной формулы (37) данной работы, по сравнению с моделью работы [54] и аналитической формулой из [55].

Приведенные на рис. 2 и 3 результаты демонстрируют важность корректного расчета матричных элементов ионно-ковалентной связи при описании процессов переноса слабосвязанного электрона в тепловых столкновениях с участием полярных молекул, обладающих малым сродством к электрону. Расчеты с использованием точной формулы (37) приводят к большим величинам сечений образования аниона как в максимуме, так и при $n > n_{max}$ по сравнению с аналитической формулой [55] и формулой (38) дипольного приближения. Хорошее количественное согласие значений сечений в максимуме, вычисленных в рамках представленного подхода и полученных при расчете методом работы [54], связано с полуэмпирическим характером указанного метода. При этом различие как в положении максимума профиля сечения, так и в величинах сечений при отдалении от максимума показывает, что даже при наличии экспериментальных данных, позволяющих определить оптимальное значение эмпирического параметра C , использование асимптотических выражений (40) для матричных элементов перехода в подходе работы [54] не позволяет корректно учесть эффекты дальнего взаимодействия.

На рис. 4 представлено сравнение результатов расчета относительных величин $k_{nf}(n)/k_{nf}(n_{max})$ константы скорости реакции

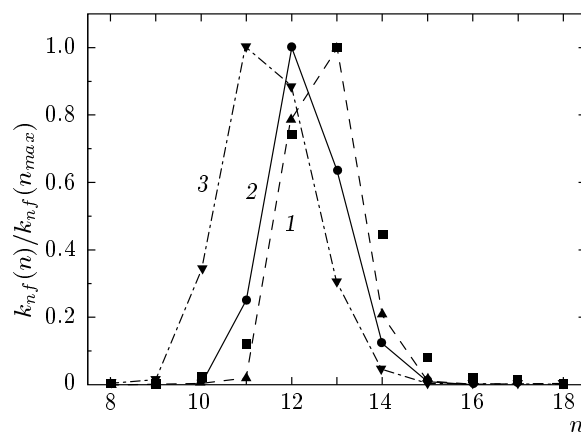


Рис. 4. Относительные значения константы скорости реакции $\text{Xe}(nf) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{Xe}^+ + \text{CH}_3\text{CN}^-$: ■ — экспериментальные данные [56]; кривая 1 — результаты расчета из работы [54], основанного на использовании многоканальной модели [50] и простой асимптотической формулы (40) с эмпирической константой $C = 0.601$; кривая 2 — результаты расчета в рамках подхода Ландау–Зинера и распадной модели с использованием разработанной в данной статье теории для параметра ионно-ковалентной связи (формула (37)) и с полученной нами константой $C = 1.360$ для вычисления ширины Γ распада аниона по формуле (14); кривая 3 — аналогичный расчет, проведенный здесь с использованием формулы (40) с константой $C = 0.601$ из работы [54]

с экспериментальными данными, полученными в работе [56]. Видно, что наилучшее согласие с экспериментом демонстрируют результаты расчетов, проведенных в рамках подхода [54] с использованием модели множественных пересечений [50] и асимптотической формулы (40) для параметра ионно-ковалентной связи. Данное обстоятельство связано с тем, что по самой постановке задачи эмпирические параметры указанного подхода специально выбирались из условия достижения минимального различия результатов расчета с экспериментальными данными. Вместе с тем при описании множественных пересечений ионного термина с ридберговскими ковалентными терминами в рамках модели распада отрицательного иона в поле положительного (см. разд. 2) использование простой формулы (40) с эмпирической константой C из работы [54] дает результаты, в значительной степени отличающиеся от эксперимента. Расчеты, выполненные с использованием разработанной в данной работе теории, в целом находятся в разумном количественном согласии с экспериментальными данными [56]. Получен-

ное при этом положение $n_{max} = 12$ максимума константы скорости незначительно отличается от экспериментального значения $n_{max} = 13$ и попадает в пределы погрешности измерений. Существенное количественное отличие теоретических результатов от экспериментальных данных возникает лишь в области $n \geq 15$ и, по-видимому, вызвано некоторыми возможными дополнительными каналами реакции образования ионной пары при столкновениях ридберговских атомов с многоатомными полярными молекулами. На это обстоятельство было указано еще в работе [56]. Однако эти различия проявляются в той области n , в которой абсолютные величины сечений становятся очень малыми, т. е. в области значений главного квантового числа, которая не представляет особого интереса для предложенного в работах [54, 46] эффективного метода определения энергии связи слабосвязанных молекулярных анионов из экспериментов с ридберговскими атомами и полярными молекулами.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В одноэлектронном приближении в работе выведено точное выражение для матричных элементов перехода между ионным и ридберговским ковалентным термами квазимолекулы. Полученная формула (34) для параметра ионно-ковалентной связи справедлива при любых значениях орбитального момента ℓ_f внешнего электрона в слабосвязанном анионе и орбитального квантового числа l_i ридберговского атома. В качестве частных случаев она содержит ряд аналитических результатов, выведенных в предыдущих работах.

Общее выражение для параметра связи принимает особенно простой вид (37) в случае s -состояния аниона ($\ell_f = 0$). В рамках применимости дипольного приближения (когда расстояние λ_n , на котором происходит существенное изменение волновой функции ридберговского электрона, оказывается много больше характерного размера \bar{r}_γ волновой функции внешнего электрона в анионе) это выражение упрощается и сводится к формуле (38), из которой следует известный результат (41) модели потенциала нулевого радиуса.

Ключевой момент работы состоит в том, что наш подход позволяет корректно описать изменение волновой функции ридберговского атома $\mathcal{R}_{n_i l_i}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ в области координат электрона $r \sim \bar{r}_\gamma$, вносящей основной вклад в переходы между ионным и ковалентным термами. Это особенно важно для процессов (1), происходящих с участием полярных молекул с малым сродством к электрону. Для таких час-

тиц характерный размер $\bar{r}_\gamma \sim 1/\gamma$ области локализации взаимодействия внешнего электрона с молекулой оказывается значительно больше эффективного радиуса r_0 короткодействующей части потенциала и может оказаться одного порядка величины или больше длины $\lambda_n \sim 1/k_n$, на которой происходит существенное изменение волновой функции ридберговского электрона.

Разработанная теория была применена нами к изучению процессов образования ионной пары при тепловых столкновениях высоковозбужденных атомов $\text{Xe}(nf)$ с полярной молекулой CH_3CN , обладающей малой энергией сродства к электрону. При этом использовалась модифицированная модель Ландау – Зинера в сочетании с моделью распада образующегося в ходе реакции отрицательного иона в кулоновском поле ионного остова атома для описания неадиабатических переходов между ридберговскими ковалентными и ионным термами квазимолекулы.

Показано, что стандартный асимптотический подход, основанный на доминировании эффектов короткодействующего взаимодействия электрона с возмущающей нейтральной частицей, оказывается неприменимым к расчетам параметра ионно-ковалентной связи и сечений реакций (1) в случае столкновений ридберговских атомов с нейтральными частицами со сродством к электрону $|\varepsilon_f| \lesssim 10\text{--}100$ мэВ. В общем случае здесь необходим точный расчет матричных элементов ионно-ковалентной связи, корректно учитывающий изменение волновой функции ридберговского атома на характерном размере отрицательного иона и включающий в явном виде как короткодействующую, так и далекодействующую части потенциала взаимодействия внешнего электрона с остовом аниона. Используемые ранее в ряде работ для этих целей асимптотические выражения для матричных элементов ионно-ковалентной связи [63] приводят к результатам для сечений образования слабосвязанных молекулярных анионов, которые сильно отличаются от получающихся при использовании соответствующей точной формулы (37) для $|V_{cp}(R_c)|^2$ (если не предпринимать специальных мер по модификации величины константы C , определяющей асимптотическое поведение волновой функции отрицательного иона, для достижения согласия результатов расчета и эксперимента). Это связано с невыполнением критериев применимости соответствующей асимптотической теории в рассматриваемой в данной работе области малых энергий связи анионов.

В заключение отметим, что разработанный подход может быть использован для изучения процессов переноса слабосвязанного электрона при столкновениях с возмущающими атомами с малой энергией сродства к электрону, для которых такие процессы осуществляются в результате поляризационного взаимодействия, а образующиеся в ходе столкновения отрицательные ионы оказываются в состояниях с ненулевым орбитальным моментом $l_f \neq 0$ (например, $l_f = 1$ в случае щелочноземельных анионов). После определенной модификации этот подход может быть обобщен на случай потенциала взаимодействия внешнего электрона с остовом молекулярного аниона, не обладающего сферической симметрией, с учетом эффектов вращения оси молекулы. Подход может быть также применен к изучению реакций, сопровождающихся образованием долгоживущих метастабильных молекулярных анионов в столкновениях ридберговских атомов с дипольными и квадрупольными молекулами, интерес к которым в последнее время заметно возрос [11–14].

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), а также программы «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения» Отделения физических наук РАН. Авторы признательны А. Д. Кондорскому за обсуждение результатов работы и ценные рекомендации относительно использования эффективных методов численных расчетов волновых функций анионов и матричных элементов перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ридберговские состояния атомов и молекул*, под ред. Р. Стеббинга, Ф. Даннинга, Мир, Москва (1985).
2. T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994).
3. V. S. Lebedev and I. L. Beigman, *Physics of Highly Excited Atoms and Ions*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1998).
4. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, *Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием*, Книжный дом «Либроком», Москва (2009).
5. N. Saquet, A. Cournol, J. Veugnon et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 133003 (2010).
6. C. L. Vaillant, M. P. A. Jones, and R. M. Potvliege, *J. Phys. B* **45**, 135004 (2012).
7. C. Ticknor and S. T. Rittenhouse, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 013201 (2010).
8. T. Pohl, H. R. Sadeghpour, and P. Schmelcher, *Phys. Rep.* **484**, 181 (2009).
9. V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper et al., *Nature (London)* **458**, 1005 (2009).
10. V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 163201 (2010).
11. M. Cannon, Y. Liu, and F. B. Dunning, *Chem. Phys. Lett.* **458**, 35 (2008).
12. M. Cannon and F. B. Dunning, *J. Chem. Phys.* **130**, 044304 (2009).
13. M. Cannon, C. H. Wang, and F. B. Dunning, *Chem. Phys. Lett.* **479**, 30 (2009).
14. M. Cannon, C. H. Wang, F. B. Dunning, and C. O. Reinhold, *J. Chem. Phys.* **133**, 064301 (2010).
15. R. C. Shiell, X. K. Hu, Q. C. J. Hu, and J. W. Hepburn, *Faraday Discuss.* **115**, 331 (2000).
16. E. Reinhold and W. Ubachs, *Mol. Phys.* **103**, 1329 (2005).
17. M. O. Vieitez, T. I. Ivanov, E. Reinhold et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 163001 (2008).
18. М. Мацузава, в [1], гл. 8, с. 305.
19. L. Petitjean, F. Gounand, and P. R. Fournier, *Phys. Rev. A* **30**, 71, 736 (1984); **33**, 143 (1986).
20. M. Kimura and N. F. Lane, *Phys. Rev. A* **42**, 1258 (1990).
21. F. B. Dunning, *J. Phys. B* **28**, 1645 (1995).
22. A. Omont, *J. de Phys.* **38**, 1343 (1977).
23. J. Derouard and M. Lombardi, *J. Phys. B* **11**, 3875 (1978).
24. E. de Prunelé and J. Pascale, *J. Phys. B* **12**, 2511 (1979).
25. F. Gounand and L. Petitjean, *Phys. Rev. A* **30**, 61 (1984).
26. В. С. Лебедев, В. С. Марченко, *ЖЭТФ* **88**, 754 (1985).
27. B. Kaulakys, *J. Phys. B* **18**, L167 (1985).
28. E. Fermi, *Nuovo Cim.* **11**, 157 (1934).

29. V. S. Lebedev and I. I. Fabrikant, Phys. Rev. A **54**, 2888 (1996).
30. V. S. Lebedev and I. I. Fabrikant, J. Phys. B **30**, 2649 (1997).
31. V. S. Lebedev, J. Phys. B **31**, 1579 (1998).
32. В. С. Лебедев, В. С. Марченко, ЖЭТФ **91**, 428 (1986).
33. V. S. Lebedev and V. S. Marchenko, J. Phys. B **20**, 6041 (1987).
34. Б. М. Смирнов, *Асимптотические методы в теории атомных столкновений*, Атомиздат, Москва (1973).
35. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1975).
36. Е. А. Андреев, Е. Е. Никитин, в сб. *Химия плазмы*, вып. 3, под ред. Б. М. Смирнова, Атомиздат, Москва (1976), с. 28.
37. R. K. Janev, Adv. Atom. Mol. Phys. **12**, 1 (1976).
38. В. М. Галицкий, Е. Е. Никитин, Б. М. Смирнов, *Теория столкновений атомных частиц*, Наука, Москва (1981).
39. M. I. Chibisov and R. K. Janev, Phys. Rep. **166**, 1 (1988).
40. М. И. Чибисов, УФН **172**, 2 (2002).
41. R. F. Stebbings, C. J. Latimer, W. P. West et al., Phys. Rev. A **12**, 1453 (1975).
42. T. W. Ducas, M. G. Littman, R. R. Freeman, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. **35**, 366 (1975).
43. T. F. Gallagher, L. M. Humphrey, R. M. Hill, and S. A. Edelstein, Phys. Rev. Lett. **37**, 1465 (1976).
44. C. E. Klots, J. Chem. Phys. **66**, 5240 (1977).
45. G. W. Foltz, C. J. Latimer, G. F. Hildebrandt et al., J. Chem. Phys. **67**, 1352 (1977).
46. B. G. Zollars, C. Higgs, F. Lu et al., Phys. Rev. A **32**, 3330 (1985).
47. И. М. Бетеров, Г. Л. Василенко, Б. М. Смирнов, Н. В. Фатеев, ЖЭТФ **93**, 31 (1987).
48. Б. М. Смирнов, УФН **131**, 577 (1980).
49. I. I. Fabrikant, Comm. Atom. Mol. Phys. **32**, 267 (1996).
50. Ю. Н. Демков, В. И. Ошеров, ЖЭТФ **53**, 1589 (1967).
51. I. I. Fabrikant, J. Phys. B **31**, 2921 (1998).
52. I. I. Fabrikant and V. S. Lebedev, J. Phys. B **33**, 1521 (2000).
53. I. I. Fabrikant and M. I. Chibisov, Phys. Rev. A **61**, 022718 (2000).
54. C. Desfrancois, Phys. Rev. A **51**, 3667 (1995).
55. E. Yu. Buslov and B. A. Zon, Phys. Rev. A **85**, 042709 (2012).
56. C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, and J. P. Shermann, Phys. Rev. Lett. **73**, 2436 (1994).
57. M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan et al., Europhys. Lett. **40**, 129 (1997).
58. Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов, ЖЭТФ **49**, 841 (1965).
59. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **60**, 521 (1971).
60. Ю. Н. Демков, Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ **81**, 1218 (1981).
61. И. В. Комаров, П. А. Погорелый, А. С. Тибилов, Опт. и спектр. **27**, 198 (1969).
62. E. A. Andreev, Theor. Chim. Acta **30**, 191 (1973); **34**, 73 (1974).
63. R. K. Janev and A. Salin, J. Phys. B **5**, 177 (1972).
64. C. Herring, Rev. Mod. Phys. **34**, 631 (1962).
65. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
66. Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, ДАН СССР **151**, 822 (1963).
67. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ **46**, 1017 (1964); **51**, 466 (1966); ДАН СССР **161**, 92 (1965).
68. Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов, ЖЭТФ **47**, 232 (1964).
69. М. Я. Овчинникова, ЖЭТФ **49**, 275 (1965).
70. L. P. Presnyakov, Phys. Rev. A **2**, 1720 (1970).
71. E. A. Andreev, Theor. Chim. Acta **28**, 235 (1973).
72. Т. М. Кереселидзе, М. И. Чибисов, ЖЭТФ **68**, 12 (1975).
73. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Москва (1975).
74. В. С. Лебедев, ЖЭТФ **103**, 50 (1993).
75. C. H. Greene, A. R. P. Rau, and U. Fano, Phys. Rev. A **26**, 2441 (1982).
76. Ch. H. Greene and A. R. P. Rau, Phys. Rev. A **32**, 1352 (1985).
77. C. R. Liu, N. Y. Du, and A. F. Starace, Phys. Rev. A **43**, 5891 (1991).
78. V. E. Chernov, A. V. Danilyan, and B. A. Zon, Phys. Rev. A **80**, 022702 (2009).
79. G. V. Mil'nikov, H. Nakamura, and J. Horacek, Comp. Phys. Comm. **135**, 278 (2001).
80. M. J. Seaton, Rep. Progr. Phys. **46**, 167 (1983).
81. M. Matsuzawa, J. Phys. B **8**, 2114 (1975); corrigendum **9**, 2559 (1976).