

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Евстафьев Александр Викторович

**Применение метода инвариантной обменной теории возмущений
(ИОТВ) для расчёта сечений реакций столкновения атомных частиц с
перераспределением электронов между сталкивающимися частицами**

Направление подготовки 03.06.01 Физика и астрономия

Код и наименование

Направленность 03.06.01_02 Теоретическая физика

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Евстафьев Александр Викторович
Научный руководитель: доцент, д. ф.-м. н., Орленко Елена Владимировна

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей инженерно-физической школе Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВИФШ: – *Журихина Валентина Владимировна – д. ф.-м. н., доцент*

Научный руководитель: – *Орленко Елена Владимировна – д. ф.-м. н., доцент*

Рецензент: – *Эйдельман Евгений Давидович – д. ф.-м. н., профессор, СПХФУ, заведующий кафедрой*

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

Оглавление

Введение.....	3
1. Проблемы, связанные с учетом обменных эффектов при атомных столкновениях.....	6
1.1. Неоднозначность общего решения при учете неразличимости частиц в атомных столкновениях.	6
2. Обменная теория возмущений с симметричным гамильтонианом	8
2.1. Симметричный гамильтониан	8
2.2. Полнота набора антисимметричных векторов.....	10
2.3. Обменная теория возмущений. Стационарный случай.	11
3. Применение нестационарной ОТВ	15
3.1. Реакция захвата электрона возбуждённым атомом гелия с образованием отрицательного иона гелия	15
3.2. Реакция перезарядки при рассеянии протона на атоме лития с образованием положительного иона лития и атома водорода.....	18
3.3. Реакция перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития с образованием положительного иона лития и позитрония	22
Заключение.....	27
Список использованной литературы	28

Введение

Теория возмущений в которой принимаются во внимание и последовательно учитываются эффекты, связанные с неразличимостью частиц, принадлежащих разным центрам, межцентровые обменные эффекты, называется обменной теорией возмущений (ОТВ). На промежуточных расстояниях $4a_0 \leq R \leq 15a_0$ обычно используется ОТВ. С одной стороны, может рассматриваться как возмущение системы изолированных атомов (молекул) взаимодействие атомов и молекул в этой области расстояний. С другой стороны, межцентровые перекрытия волновых функций электронов остаются существенными.

На адиабатическом приближении Борна-Оппенгеймера основывается развиваемый в данной работе формализм ОТВ. Трудностей, связанных, во-первых, с неортогональностью антисимметричных функций нулевого приближения, лишён предлагаемый ниже формализм. Громоздкая процедура ортогонализации здесь не требуется. Доказывается, что базис антисимметричных по межцентровым перестановкам функций обладает свойством полноты при определённых условиях, реализуемых в области промежуточных расстояний. Таким образом, снимается проблема переполнения базиса антисимметричных функций нулевого приближения. При разложении произвольной антисимметричной функции это позволяет использовать его для получения поправок в рамках ОТВ.

Получение операторов возмущения и нулевого гамильтониана в специальном, симметричном виде, что позволяет автоматически находить поправки к волновой функции правильно симметризованными, является основой излагаемого метода. Развитый на случай нестационарных возмущений формализм ОТВ применяется для описания процессов рассеяния сложных частиц с учётом межцентрового обмена тождественными частицами, составляющими сталкивающиеся частицы, в этой работе.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследование упругих процессов с перезарядкой ионов, обусловленных обменными эффектами является актуальной задачей в теории рассеяния. Результаты и методы, применяемые в области медленных столкновений атомных частиц востребованы в таких областях современной физики, как атомная, молекулярная, химическая физика, так и астрофизика, физика газовых лазеров, физика атмосферы, биофизика. Учет обменных эффектов в случае медленных столкновений обусловлен тем обстоятельством, что в области так называемых промежуточных расстояний, где перекрытие электронных оболочек сталкивающихся атомов существенно, медленные частицы находятся продолжительный период при столкновении, более того, перекрытие электронных оболочек и обменные эффекты с ним связанные по сути и определяет перестройку самих электронных оболочек в процессе перезарядки, или химической реакции.

Цель и задачи исследования.

Целью работы является последовательный учет обменных эффектов в задаче адиабатического рассеяния медленных атомных частиц с возможными процессами перестройки электронных оболочек (химические реакции). При этом основной акцент делается именно на обменные эффекты, связанные с перекрытием электронных оболочек самих атомных частиц. Это обстоятельство требует корректировку общих формул инвариантной теории возмущений и квантовой теории рассеяния (T - S -матриц рассеяния) с учетом принципа неразличимости тождественных частиц для электронов, принадлежащих сталкивающимся атомам. Таким образом, задачами работы является:

1. Адаптация метода Инвариантной обменной теории возмущений к задачам рассеяния атомных частиц с учетом межцентровых обменных эффектов.
2. Получение общих соотношений для эффективного сечения рассеяния атомных частиц с учетом межцентрового электронного обмена.
3. Рассмотрение задачи рассеяния заряженных частиц, протона, альфа-частицы, позитрона на атоме лития с возможностью перезарядки с использованием методики, основанной на ИОТВ. Расчет сечения данных процессов. Установление влияния массы заряженной частицы на сечение процесса перезарядки.
4. Рассмотрение задачи образования отрицательного иона при столкновении электрона с атомом гелия в возбужденном состоянии с применением метода ИОТВ. Расчет сечения процесса захвата электрона.

Научная новизна

Метод инвариантной обменной теории возмущений (ИОТВ) впервые применяется к задаче адиабатического рассеяния атомных частиц, где последовательно учитывается принцип неразличимости тождественных частиц для электронов, принадлежащих разным атомам в задаче рассеяния. Научная новизна диссертационного исследования заключается в развитии и применении метода обменной теории возмущений к задачам рассеяния атомных частиц с учетом процессов перераспределения электронов между сталкивающимися атомами (химические реакции).

Теоретическая и практическая значимость

Учет обменных эффектов при теоретическом описании медленных столкновений атомных (молекулярных) частиц является важной и нетривиальной задачей в теории рассеяния. Необходимость проведения таких исследований обусловлена как возрастающей потребностью в новых фундаментальных знаниях в атомной, молекулярной, химической физике, так и постоянным спросом на надежные теоретические методы в атомной и молекулярной физике, используемые в таких науках, как астрофизика, физика газовых лазеров, химическая физика, физика атмосферы, биофизика. Характерными расстояниями между взаимодействующими атомными частицами, определяющими последующее поведение системы, являются так называемые промежуточные расстояния, где необходимо принимать во внимание эффекты обмена электронов, являющиеся следствием антисимметричности многоэлектронной волновой функции. Именно эта область расстояний, на которой формируются эффекты, определяющие конфигурацию рассеяния в задаче столкновений атомных частиц, нуждается в корректном описании обменных процессов. Проведенные исследования этого вопроса определяют практическую значимость диссертационной работы как для общей методологии в квантовой теории рассеяния, так и для смежных областей, связанных с физикой атомных процессов.

Апробация работы

Результаты исследования представлены на международных научных конференциях: XXIX International Conference on Photonic, Electronic, and Atomic Collisions (ICPEAC), Computing Conference 2017; на научных семинарах кафедры «Теоретическая физика» СПбПУ Петра Великого.

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликовано 4 работы, которые цитируются в Scopus, одна работа принята в печать.

1. Проблемы, связанные с учетом обменных эффектов при атомных столкновениях

1.1. Неоднозначность общего решения при учете неразличимости частиц в атомных столкновениях.

Атомные процессы с перераспределением частиц обычно описываются двумя возможными формами представления гамильтониана системы, относящихся к исходным компонентам реакции (отмечены индексом i) и её продуктам (отмечены индексом f):

$$H = H_i^0 + V_i = H_f^0 + V_f \quad (1.1.1)$$

При этом, для компонентов реакции имеем следующее разбиение гамильтониана на невозмущенную часть и возмущение, где для невозмущенной системы имеется решение в виде:

$$\begin{aligned} H_i^0 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + H_{AB^*}(\xi) \\ E_i &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} k_i^2 + \varepsilon_{n_i} \\ |\Phi_i\rangle &= \phi_{n_i}(\xi) \exp(i\vec{k}_i \vec{R}) \end{aligned} \quad (1.1.2)$$

Для продуктов реакции также можно выписать решение невозмущенной задачи, указав собственную энергию и волновой вектор в виде:

$$\begin{aligned} H_f^0 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_f} \nabla_f^2 + H_{A^*B}(\xi), \\ E_f &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_f} k_f^2 + \varepsilon_{n_f}, \\ |\Phi_f\rangle &= \phi_{n_f}(\xi) \exp(i\vec{k}_f \vec{R}). \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

Интегральное уравнение, определяющее решение задачи для компонентов реакции с учетом оператора возмущений (взаимодействия), учитывающего взаимодействие атомов A и B между собой, имеет вид:

$$\Psi_i^{(+)} = \Phi_i + (E - H_i^0 + i\eta)^{-1} V_i \Psi_i^{(+)} \quad (1.1.4)$$

Аналогично можно записать интегральное уравнение для продуктов реакции с учетом их взаимодействия между собой:

$$\Psi_f^{(+)} = \Phi_f + (E - H_f^0 + i\eta)^{-1} V_f \Psi_f^{(+)} \quad (1.1.5)$$

В этом случае, следуя интегральному методу теории рассеяния, можно записать решение в двух альтернативных вариантах:

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi\hbar^2)^2 k_0} \left| \langle \Phi_f | V_f | \Psi_i^{(+)} \rangle \right|^2, \quad (1.1.6)$$

$$A_{fi}^B(\vec{n}) = \left(-\frac{\mu_f}{2\pi\hbar^2} \right) \langle \Phi_f | V_f | \Phi_i \rangle.$$

Или в

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = \frac{\mu_i \mu_f k_f}{(2\pi\hbar^2)^2 k_0} \left| \langle \Phi_i | V_i | \Psi_f^{(+)} \rangle \right|^2, \quad (1.1.7)$$

$$A_{fi}^B(\vec{n}) = \left(-\frac{\mu_f}{2\pi\hbar^2} \right) \langle \Phi_i | V_i | \Phi_f \rangle.$$

Строго говоря, оба эти решения должны совпадать, если искомый вектор состояний $|\Psi_i^{(+)}\rangle$, или $|\Psi_f^{(+)}\rangle$ определены точно. Условием для этого является учет всех состояний атомов, в том числе лежащих и в непрерывном спектре:

$$\Psi = \left(\sum_n + \int \right) \psi_n(r_2) F(r_1)$$

$$\Psi = \left(\sum_k + \int \right) \varphi_k(r_1) G(r_2)$$

condition : (1.1.8)

$$\int \psi_n^*(r_2) (\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - F(r_1) \psi_n(r_2)) d^3 r_2 = 0$$

$$\int \varphi_n^*(r_1) (\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - G(r_2) \varphi_n(r_1)) d^3 r_1 = 0$$

Но обычно точного вида вектора состояния, следовательно, и амплитуды рассеяния, достигнуть не удастся. Таким образом, может существовать два различных решения и значения как для амплитуд рассеяния, так и для сечения.

Эта проблема неоднозначности не снимается и в случае применения инвариантной теории возмущений с матрицей рассеяния. Так, известно, что

$$\Psi_a(\infty) = \hat{S} \Phi_a(-\infty)$$

$$\langle f | S - 1 | i \rangle = -2\pi i T_{fi} \delta(E_f - E_i) \quad (1.1.9)$$

Тогда дифференциальное сечение в инвариантном подходе, запишется как

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4 k_i \mu_i k_f \mu_f}{(8\pi^3 \hbar^2)^2 k_i^2} \left| \langle \Phi_f | \hat{T} | \Phi_i \rangle \right|^2 \quad (1.1.10)$$

В этом случае операторное уравнение для T-матрицы будет зависеть от разбиения полного гамильтониана:

$$\begin{aligned}
H &= H_i^0 + V_i = H_f^0 + V_f \\
\hat{T} &= V_i + V_i(E - H + i\eta)^{-1}V_i \\
\hat{T} &= V_f + V_f(E - H + i\eta)^{-1}V_f
\end{aligned}
\tag{1.1.11}$$

Что опять же повлечет за собой неоднозначность в определении амплитуды рассеяния:

$$\begin{aligned}
A_{fi}^B(\vec{n}) &= \left(-\frac{\mu_f}{2\pi\hbar^2} \right) \langle \Phi_f | V_f | \Phi_i \rangle \\
A_{fi}^B(\vec{n}) &= \left(-\frac{\mu_f}{2\pi\hbar^2} \right) \langle \Phi_i | V_i | \Phi_f \rangle.
\end{aligned}
\tag{1.1.12}$$

2. Обменная теория возмущений с симметричным гамильтонианом

2.1. Симметричный гамильтониан

Пусть имеется система невзаимодействующих атомов в адиабатическом приближении. Каждая функция атома антисимметризована по внутренним перестановкам электронов. Тогда полная волновая функция системы может быть представлена в виде простого произведения атомных волновых функций:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \xi_1, \dots, \xi_N) = \prod_{\alpha} \phi_{\alpha}(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \xi_1, \dots, \xi_N)
\tag{2.1.1}$$

где i, \dots, j – номера электронов, принадлежащих атому, α – номер центра или атома, \vec{r}_i , ξ_i – радиус-вектор и спиновая переменная электрона.

Кинетическую энергию всех электронов, потенциальную энергию взаимодействия электронов со «своим» центром, а также взаимодействие электронов, принадлежащих одному центру, между собой включает в себя гамильтониан, описывающий такую систему.

Если гамильтониан не содержит в явном виде спиновых операторов, то

$$H^0 |\Phi_n\rangle = E_n^0 |\Phi_n\rangle
\tag{2.1.2}$$

где $\{E_n^0\}$ – набор собственных значений энергии невзаимодействующей системы; ket-вектором $|\Phi_n\rangle$ обозначен собственный вектор, соответствующий заданному собственному значению энергии. Далее, вместо функции (2.1.1) мы будем использовать векторное обозначение.

Антисимметризацию полной волновой функции системы будем производить с помощью схем Юнга [43, 44]. Тогда полная волновая функция невзаимодействующей системы запишется как

$$\Psi_n^0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \xi_1, \dots, \xi_N) = \hat{A}\Phi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \xi_1, \dots, \xi_N) \quad (2.1.3)$$

где \hat{A} – оператор антисимметризации, с помощью схемы Юнга, или, в векторном виде

$$|\Psi_n^0\rangle = \hat{A}|\Phi_n\rangle \quad (2.1.4)$$

где $|\Psi_n^0\rangle = \frac{1}{f_n^P} \sum_p^P (-1)^{g_p} |\Phi_n^p\rangle$ – антисимметричный вектор. Здесь введено обозначение для $|\Phi_n^p\rangle$ волнового вектора типа (2.1.1), соответствующего p – номеру перестановки; g_p – чётность этой перестановки; P – полное число возможных межцентровых перестановок; $1/f_n^P$ – нормировочный множитель. Вектор (2.1.2) соответствует тождественной перестановке $p=0$, $|\Phi_n^{p=0}\rangle = |\Phi_n\rangle$. Нормировочный множитель определяется условием нормировки

$$\langle \Phi_n | \Psi_n^0 \rangle = 1 \quad (2.1.5)$$

тогда

$$f_n^P = \sum_{p=0}^P (-1)^{g_p} \langle \Phi_n^{p=0} | \Phi_n^p \rangle \quad (2.1.6)$$

Этот множитель отличается от часто используемой нормировки $\langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = 1$ в \sqrt{P} раз.

Гамильтониан нулевого приближения (2.1.2) переписется в симметричном виде так [45, 46], чтобы его собственным вектором в нулевом приближении выступал антисимметричный вектор (2.1.4), с помощью проекционных операторов $\Lambda_n^\pi = |\Phi_n^\pi\rangle \frac{1}{f_n} \langle \Phi_n^\pi|$, которые будут выделять из антисимметризованного вектора типа (2.1.4) слагаемые с π -й перестановкой:

$$\begin{aligned} \Lambda_n^\pi |\Psi_n^0\rangle &= \frac{(-1)^{g_\pi}}{f_n} |\Phi_n^\pi\rangle \\ \sum_{p=0}^{p=P} H_p^0 \Lambda_i^p |\Psi_i^0\rangle &= E_i^0 |\Psi_i^0\rangle. \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

Здесь i – индекс начального состояния, к которому имеется поправка.

В общем случае отдельно взятые, гамильтониан системы в отсутствие возмущения и оператор возмущения, инвариантные по отношению к межцентровым перестановкам, будет иметь вид

$$\hat{H}_0 = \sum_{p=0}^{p=P} H_p^0 \sum_n \frac{1}{f_n^P} \Lambda_n^p; \quad \hat{W} = \sum_{p=0}^{p=P} W_p \sum_n \frac{1}{f_n^P} \Lambda_n^p \quad (2.1.8)$$

где H_p^0 и W_p – невозмущённый гамильтониан и возмущение, соответствующие p -й межцентровой перестановке элементов.

2.2. Полнота набора антисимметричных векторов

Состояния, антисимметризованные по межцентровым перестановкам частиц, являются неортогональными. При этом, они сохраняют свойство полноты при определенных условиях. Покажем, что оператор $\sum_k |\Psi_k^0\rangle\langle\Phi_k|$ является единичным в пространстве антисимметричных векторов с указанной в (2.1.5) нормировкой. Для этого подействуем оператором на произвольный антисимметричный по такой же схеме Юнга что и состояния $|\Psi_k^0\rangle$, вектор.

$$\sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Phi_k|\Psi\rangle = \sum_k \sum_{p=0}^P |\Phi_k^p\rangle\langle\Phi_k|\Psi\rangle \cdot (-1)^{g_p} \frac{1}{f_k^P}. \quad (2.2.1)$$

При использовании антисимметрии вектора $|\Psi\rangle$, имеем

$$\begin{aligned} \sum_k |\Psi_k^0\rangle\langle\Phi_k|\Psi\rangle &= \sum_k \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_k^P} |\Phi_k^p\rangle\langle\Phi_k|\Psi\rangle = \\ &= \sum_k \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_k^P} |\Phi_k^p\rangle\langle\Phi_k^p|\Psi\rangle (-1)^{g_p} = \sum_{p=0}^P \frac{1}{f_0} |\Psi\rangle = \frac{P}{f_0} |\Psi\rangle \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

где было использовано $f_k^P \approx f_0 = \sum_{p=0}^P (\Phi_0|\Phi_0^p)(-1)^{g_p}$ и свойство полного ортогонального набора несимметричных функций $\sum_k |\Phi_k^p\rangle\langle\Phi_k^p| = 1$.

Итак, мы получили равенство

$$\frac{f_0}{P} \sum_k |\Psi_k\rangle\langle\Phi_k| = \sum_k |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k| \quad (2.2.3)$$

а это и есть условие полноты антисимметричного набора. Произвольный антисимметричный вектор состояние может быть разложен по указанному антисимметричному набору состояний.

Итак, базис антисимметричных волновых функций, обладающий свойством полноты в форме (2.2.3) не является ортогональным, позволяет использовать его при разложении произвольной антисимметричной функции для получения поправок по ОТВ.

2.3. Обменная теория возмущений. Стационарный случай.

Пусть система, состоящая из невзаимодействующих атомных подсистем, описывается уравнением Шредингера, где волновой вектор является антисимметричным относительно межцентровых перестановок электронов:

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \quad (2.3.1)$$

Гамильтониан полной системы, с учетом взаимодействия между подсистемами, взаимодействующей системы всегда инвариантен относительно перестановок электронов

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2.3.2)$$

Поправки к энергии и волновой функции нулевого приближения ищутся методом последовательных приближений. Будем использовать оператор возмущения и невозмущенную часть гамильтониана в виде (2.1.8), чтобы исходная волновая функция и её поправки сохраняли правильную симметрию, тогда запишем

$$(\hat{H}_0 + \hat{W}) |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (2.3.3)$$

где

$$\begin{aligned} |\Psi_i\rangle &= |\Psi_i^0\rangle + |\Psi_i^{(1)}\rangle + \dots \\ E_i &= E_i^0 + E_i^{(1)} + \dots \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

В первом приближении:

$$\hat{H}_0 \Psi_i^{(1)} + \hat{V} \Psi_i^0 = E_i^{(1)} \Psi_i^0 + E_i^0 \Psi_i^{(1)}. \quad (2.3.5)$$

Наложим условие промежуточной нормировки

$$(\Phi_i | \Psi_i\rangle) = (\Phi_i | \Psi_i^0\rangle) \quad (2.3.6)$$

т. е. $(\Phi_i | \Psi_i - \Psi_i^0) = 0$.

Пусть проектор на подпространство векторов, параллельных вектору $|\Psi_i^0\rangle$ имеет вид

$$\hat{P}_i = |\Psi_i^0\rangle (\Phi_i | \quad (2.3.7)$$

где

$$\hat{P}_i |\Psi_i^0\rangle = |\Psi_i^0\rangle. \quad (2.3.8)$$

Поскольку

$$\begin{aligned}
\hat{P}_i \hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle &= \frac{|\Psi_i^0\rangle}{f_i^P} \sum_{p=0}^P (\Phi_i^0 | H_0^p | \Phi_i^p) (\Phi_i^p | \Psi_i^{(1)}\rangle = \\
&= E_i^0 \frac{|\Psi_i^0\rangle}{f_i^P} \sum_{p=0}^P (\Phi_i^0 | \Phi_i^p) (\Phi_i^p | \Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle (\Phi_i^0 | \Psi_i^{(1)}\rangle = E_i^0 \hat{P}_i |\Psi_i^{(1)}\rangle
\end{aligned} \tag{2.3.9}$$

то получим

$$(\Phi_i | \hat{W} | \Psi_i^0) |\Psi_i^0\rangle = E_i^{(1)} |\Psi_i^0\rangle. \tag{2.3.10}$$

Откуда следует выражение для первой поправки к энергии

$$E_i^{(1)} = (\Phi_i | \hat{W} | \Psi_i^0). \tag{2.3.11}$$

Для получения первой поправки к антисимметричному вектору нулевого приближения будем использовать разложение

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n' C_n |\Psi_n^0\rangle \tag{2.3.12}$$

где штрих означает, что $n \neq i$.

Окончательно, полученное в [51] выражение для первой поправки к волновому вектору имеет вид:

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(1)}\rangle &= \frac{1}{P} \sum_n' f_n^P \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{E_i^0 - E_n^0} |\Psi_n^0\rangle \\
|\Phi_i^{(1)}\rangle &= \frac{1}{P} \sum_n' f_n^P \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{E_i^0 - E_n^0} |\Phi_n^0\rangle \\
(\Phi_i^0 + \Phi_i^{(1)} | \Psi_i^0 + \Psi_i^{(1)}) &= 1
\end{aligned} \tag{2.3.13}$$

Поправки более высоких порядков находятся аналогичным путём. Так, для второй поправки к энергии [51] выражение следующее:

$$E_i^{(2)} = \sum_k' \frac{f_k^P}{P} \frac{(\Phi_i^0 | \hat{W} | \Psi_k^0) (\Phi_k^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{E_i^0 - E_k^0} \tag{2.3.14}$$

Вторая поправка к волновому вектору:

$$|\Psi_i^{(2)}\rangle = \sum_n' \sum_k' \frac{f_n^P f_k^P}{P^2} |\Psi_n^0\rangle \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_k^0) (\Phi_k^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_k^0) (E_i^0 - E_n^0)} -$$

$$\begin{aligned}
& -\sum_n \left(\frac{f_n^P}{P} \right)^2 |\Psi_n^0\rangle \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)(\Phi_i^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} - \\
& -\frac{|\Psi_i^0\rangle}{2} \sum_n \left(\frac{f_n^P}{P} \right)^2 \frac{(\Phi_i^0 | \hat{W} | \Psi_n^0)(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \\
|\Phi_i^{(2)}\rangle = & \sum_n \sum_k \frac{f_n^P f_k^P}{P^2} |\Phi_n^0\rangle \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_k^0)(\Phi_k^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_n^0)} - \\
& -\sum_n \left(\frac{f_n^P}{P} \right)^2 |\Phi_n^0\rangle \frac{(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)(\Phi_i^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2} - \\
& -\frac{|\Phi_i^0\rangle}{2} \sum_n \left(\frac{f_n^P}{P} \right)^2 \frac{(\Phi_i^0 | \hat{W} | \Psi_n^0)(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_i^0)}{(E_i^0 - E_n^0)^2}
\end{aligned} \tag{2.3.15}$$

Здесь было использовано условие промежуточной нормировки:

$$(\Phi_i^0 + \Phi_i^{(1)} + \Phi_i^{(2)} | \Psi_i^0 + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)}) = 1.$$

В выражения обычной теории возмущений с ортогональным базисом данные выражения для поправок к энергии и волновой функции переходят естественным образом при стремлении межцентровых перекрытий к нулю. В этом случае все обменные интегралы много меньше простых кулоновских $(\Phi' | \hat{W} | \Phi) \ll (\Phi | \hat{W} | \Phi)$, а интегралы перекрытия $(\Phi' | \Phi) \rightarrow 0$.

Для прикладных расчётов более удобной является форма “symmetry-adapted”, использующая обычный, несимметризованный оператор возмущения. Мы перепишем все полученные выражения в более удобной в форме, пользуясь следующими рассуждениями:

$$\begin{aligned}
(\Phi_n^0 | \hat{W} | \Psi_k^0) &= (\Phi_n^0 | \sum_{p=0}^P W_p \Lambda_p | \Psi_k^0) = (\Phi_n^0 | \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_k^p} W_p | \Phi_k^p) = \\
&= \sum_{p=0}^P \frac{(-1)^{g_p}}{f_k^p} (\Phi_n^p | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0}) = \frac{f_n^p}{f_k^p} \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0} \rangle
\end{aligned} \tag{2.3.16}$$

Тогда переписутся следующим образом все полученные поправки к энергии и волновой функции – это так называемая symmetry-adapted-форма:

$$\begin{aligned}
E_i^{(1)} &= \langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle \\
E_i^{(2)} &= \sum_k \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0} \rangle \frac{f_i^P}{f_k^P} \frac{f_k^P}{P} \frac{f_k^P}{f_i^P} \langle \Psi_k^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_k^0)} \\
E_i^{(3)} &= \sum_n \sum_k \left(\frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0} \rangle \frac{f_k^P}{P} \langle \Psi_k^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \frac{f_n^P}{P} \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_n^0 - E_i^0)(E_k^0 - E_i^0)} - \right. \\
&\quad \left. - \langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle \sum_n \frac{f_i^P}{P} \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \frac{f_n^P}{P} \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \right) \quad (2.3.17)
\end{aligned}$$

Здесь важно подчеркнуть, что это, более простая в использовании форма, получена последовательно, без какого-либо дополнительного приближения, все обменные вклады здесь сохраняются.

$$\begin{aligned}
|\Psi_i^{(1)}\rangle &= \sum_{n \neq i} \frac{f_n^P}{P} \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)} |\Psi_n^0\rangle \\
|\Phi_i^{(1)}\rangle &= \sum_{n \neq i} |\Phi_n^{p=0}\rangle \frac{f_n^P}{P} \frac{\langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)} \\
|\Phi_i^{(2)}\rangle &= \sum_n \sum_k |\Phi_n^{p=0}\rangle \frac{f_n^P}{P} \frac{\langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0} \rangle \frac{f_k^P}{P} \langle \Psi_k^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_n^0)} - \\
&\quad - \sum_n |\Phi_n^{p=0}\rangle \frac{\left(\frac{f_n^P}{P}\right) \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{(E_i^0 - E_n^0)^2} \left(\frac{f_i^P}{P}\right) \langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle - \\
&\quad - \sum_n |\Phi_i^{p=0}\rangle \frac{\left(\frac{f_i^P}{P}\right) \langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \left(\frac{f_n^P}{P}\right) \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle}{2 (E_i^0 - E_n^0)^2} \quad (2.3.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_i^{(2)} | &= \sum_n \sum_k \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_k^{p=0} \rangle \frac{f_k^P}{P} \langle \Psi_k^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \frac{f_n^P}{P} \langle \Psi_n^0 | - \\
&- \sum_n \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle \frac{f_i^P}{P} \langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \left(\frac{f_n^P}{P} \right) \langle \Psi_n^0 | - \\
&- \frac{1}{2} \sum_n \frac{\langle \Psi_i^0 | W_{p=0} | \Phi_n^{p=0} \rangle \frac{f_n^P}{P} \langle \Psi_n^0 | W_{p=0} | \Phi_i^{p=0} \rangle \left(\frac{f_i^P}{P} \right) \langle \Psi_i^0 |
\end{aligned}$$

3. Применение нестационарной ОТВ

3.1. Реакция захвата электрона возбуждённым атомом гелия с образованием отрицательного иона гелия

В качестве примера применения разработанного формализма обменной теории возмущений рассмотрим процесс захвата электрона возбуждённым атомом гелия в состоянии $(1s2s)^3S$ с образованием отрицательного иона гелия в состоянии $(1s2s2p)^4P$ [53, 54]:



Время жизни иона гелия в этом состоянии оказывается достаточно продолжительным, чтобы его можно было непосредственно наблюдать в целом ряде экспериментов.

Используя разработанный формализм обменной теории возмущений, получим зависимость сечения этого процесса от энергии электрона в первом порядке разработанного формализма обменной теории возмущений. Все расчёты выполняются в системе атомных единиц Хартри: $e = m_e = \hbar = 1$, единицей длины служит борковский радиус $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2 \approx 0,529 \cdot 10^{-8}$ см, энергии – $m_e e^4 / \hbar^2 \approx 27,212$ эВ. Для расчётов используется программа Wolfram Mathematica 10.0.

В качестве приближённых аналитических функций атомных орбиталей используются функции Слэтера [50]:

$$\begin{aligned}
\varphi_{1s}(\vec{r}) &= \frac{2^{1,5}}{\sqrt{\pi}} e^{-2r} \\
\varphi_{2s}(\vec{r}) &= \frac{1,15^{2,5}}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-0,575r}
\end{aligned} \quad (3.1.2)$$

$$\varphi_{2p}(\vec{r}) = \frac{0,8^{2,5}}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-0,4r} \cos \theta$$

Волновая функция свободного электрона:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{1,5}} e^{i\sqrt{2Er}\cos\theta}. \quad (3.1.3)$$

Антисимметризованный по внутрицентровым перестановкам вектор начального состояния можно записать как произведение волновой функции свободного электрона и двухэлектронной волновой функции:

$$|\Phi_i^0\rangle = \psi(\vec{r}_3) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_3) \frac{1}{f_{He}} \Psi_{He} X_{He} \quad (3.1.4)$$

где $X_{He} = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ – полностью симметричная относительно перестановок электронов функция. Следовательно, чтобы двухэлектронная волновая функция была антисимметричной, антисимметричной должна быть её координатная часть Ψ_{He} :

$$\Psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \\ \varphi_{2s}(\vec{r}_1) & \varphi_{2s}(\vec{r}_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{r}_1)]. \quad (3.1.5)$$

Нормировочный множитель f_{He} определяется из условия нормировки:

$$(\Phi_i^0 | \Phi_i^0) = 1 \quad (3.1.6)$$

$$f_{He}^2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle^2 \right) = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

$$f_{He} = \frac{1}{(2\pi)^{1,5}}$$

Несимметризованный вектор конечного состояния имеет вид:

$$|\Phi_f^0\rangle = \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) \varphi_{2p}(\vec{r}_3) \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3. \quad (3.1.7)$$

Антисимметризованный по межцентровым перестановкам вектор конечного состояния:

$$|\Psi_f^0\rangle = \frac{1}{f_0} \Psi_0 X_0 \quad (3.1.8)$$

где $X_0 = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ – полностью симметричная относительно перестановок электронов функция. Следовательно, чтобы трёхэлектронная волновая функция была антисимметричной, антисимметричной должна быть её координатная часть Ψ_0 :

$$\begin{aligned}
\Psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) & \varphi_{1s}(\vec{r}_2) & \varphi_{1s}(\vec{r}_3) \\ \varphi_{2s}(\vec{r}_1) & \varphi_{2s}(\vec{r}_2) & \varphi_{2s}(\vec{r}_3) \\ \varphi_{2p}(\vec{r}_1) & \varphi_{2p}(\vec{r}_2) & \varphi_{2p}(\vec{r}_3) \end{vmatrix} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{6}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)\varphi_{2p}(\vec{r}_3) + \varphi_{1s}(\vec{r}_3)\varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{2p}(\vec{r}_2) + \\
&+ \varphi_{1s}(\vec{r}_2)\varphi_{2s}(\vec{r}_3)\varphi_{2p}(\vec{r}_1) - \varphi_{1s}(\vec{r}_3)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)\varphi_{2p}(\vec{r}_1) - \varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_3)\varphi_{2p}(\vec{r}_2) - \\
&- \varphi_{1s}(\vec{r}_2)\varphi_{2s}(\vec{r}_1)\varphi_{2p}(\vec{r}_3)]
\end{aligned} \tag{3.1.9}$$

Нормировочный множитель f_0 определяется из условия нормировки:

$$\langle \Psi_f^0 | \Phi_f^0 \rangle = 1 \tag{3.1.10}$$

$$\begin{aligned}
f_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{2p} \rangle + \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2p} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{1s} \rangle + \\
&+ \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2p} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{2s} \rangle - \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2p} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{1s} \rangle - \\
&- \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{2p} \rangle - \langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \varphi_{2s} | \varphi_{2p} \rangle \langle \varphi_{2p} | \varphi_{2s} \rangle) = \frac{1}{\sqrt{6}}
\end{aligned}$$

Оператор возмущения W_0 имеет следующий вид:

$$W_0 = \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{2}{r_3}. \tag{3.1.11}$$

Для получения зависимости сечения рассматриваемого процесса от энергии электрона в первом порядке разработанного формализма обменной теории возмущений воспользуемся соотношением:

$$d\sigma_{if} = \frac{\mu_i \mu_f k_i}{(2\pi)^2 k_f} \left| \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{3!} W_0 | \Phi_i^0 \rangle \right|^2 d\Omega \tag{3.1.12}$$

где $\mu_i = \frac{M_{He}}{M_{He} + m_e}$; $\mu_f = M_{He} - m_e$; $\mu_i \mu_f \approx M_{He}$; $k_i = k_f = \sqrt{2m_e E}$;

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_f^0 | \frac{1}{r_3} | \Phi_i^0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3} f_{He} f_0} \int_0^\infty \varphi_{2p}(\vec{r}_3) \psi(\vec{r}_3) r_3 dr_3 \\
\langle \Psi_f^0 | \frac{1}{r_{13}} | \Phi_i^0 \rangle &= \langle \Psi_f^0 | \frac{1}{r_{23}} | \Phi_i^0 \rangle = \frac{1}{2\sqrt{3} f_{He} f_0} \cdot (4\pi \int_0^{r_3} \int_0^{r_3} \varphi_{1s}^2(\vec{r}_1) \varphi_{2p}(\vec{r}_3) \psi(\vec{r}_3) r_1^2 r_3 dr_1 dr_3 - \\
&- 2\pi \int_0^{r_3} \int_0^{r_3} \int_0^\pi \varphi_{2p}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_3) \psi(\vec{r}_3) r_1^2 r_3 \sin \theta_1 d\theta_1 dr_1 dr_3 -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \varphi_{2p}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_3) \psi(\vec{r}_3) r_1^2 r_3 \sin \theta_1 d\theta_1 dr_1 dr_3 + \\
& + 4\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi_{2s}^2(\vec{r}_1) \varphi_{2p}(\vec{r}_3) \psi(\vec{r}_3) r_1^2 r_3 dr_1 dr_3
\end{aligned}$$

На рис. 3.1.1 представлена полученная зависимость дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса от энергии захватываемого электрона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. Указанная размерность дифференциального сечения получена путём домножения на квадрат боровского радиуса a_0^2 .

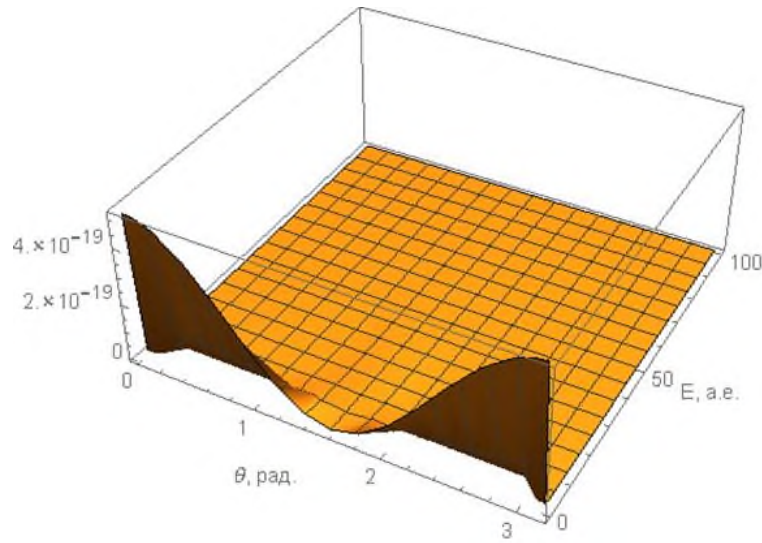


Рис. 3.1.1. График зависимости дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса захвата электрона возбуждённым атомом гелия с образованием отрицательного иона гелия от энергии захватываемого электрона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. в первом порядке разработанного формализма нестационарной ОТВ

3.2. Реакция перезарядки при рассеянии протона на атоме лития с образованием положительного иона лития и атома водорода

В качестве ещё одного примера применения разработанного формализма обменной теории возмущений рассмотрим процесс перезарядки при рассеянии протона на атоме лития с образованием положительного иона лития и атома водорода [54]:



В качестве приближённых аналитических функций атомных орбиталей используются функции:

$$\begin{aligned}
\varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}) &= \sqrt{\frac{2,698^3}{\pi}} e^{-2,698|\vec{R}-\vec{r}|} \\
\varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}) &= \sqrt{\frac{0,797^3}{8\pi}} \left(1 - \frac{0,797}{2} |\vec{R}-\vec{r}|\right) e^{-\frac{0,797}{2}|\vec{R}-\vec{r}|} \\
\psi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}) &= \sqrt{\frac{1,692^3}{\pi}} e^{-1,692|\vec{R}-\vec{r}|} \\
\psi(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}
\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

Антисимметризованный по внутрицентровым перестановкам вектор начального состояния:

$$|\Phi_i^0\rangle = \frac{1}{f_{Li}} (\Psi_{Li1} X_{Li1} + \Psi_{Li2} X_{Li2}) e^{i\vec{k}_i \vec{R}} \tag{3.2.3}$$

где

$$\begin{aligned}
\Psi_{Li1} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 + 2P_{12} - P_{23} - P_{13} - P_{123} - P_{132}) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_3) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} [2\varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_3) - \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3) - \\
&\quad - \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3)] \\
\Psi_{Li2} &= \frac{1}{2} (P_{23} - P_{13} - P_{123} + P_{132}) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_3) = \\
&= \frac{1}{2} [\varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) - \\
&\quad - \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R}-\vec{r}_3) \varphi_{2s}(\vec{R}-\vec{r}_1)] = 0 \\
X_{Li1} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 - 2P_{12} + P_{23} + P_{13} - P_{123} - P_{132}) \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 = \\
&= \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_1 \beta_2 \alpha_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3)
\end{aligned}$$

Нормировочный множитель f_{Li} определяется из условия нормировки:

$$(\Phi_i^0 | \Phi_i^0) = 1 \tag{3.2.4}$$

$$\begin{aligned}
f_{Li}^2 &= \langle \Psi_{Li1} | \Psi_{Li1} \rangle \langle X_{Li1} | X_{Li1} \rangle = 2 \cdot \frac{3}{2} = 3 \\
f_{Li} &= \sqrt{3}
\end{aligned}$$

Несимметризованный вектор конечного состояния имеет вид:

$$\begin{aligned}
|\Phi_f^0\rangle &= \Phi_{Li^+} \chi_{Li^+} \Phi_{Ps} \chi_{Ps} e^{i\vec{k}_f \vec{R}} = \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \psi(\vec{r}_3) \chi_3 e^{i\vec{k}_f \vec{R}} = \\
&= \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_3) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \chi_3 e^{i\vec{k}_f \vec{R}}
\end{aligned} \tag{3.2.5}$$

Антисимметризованный по межцентровым перестановкам вектор конечного состояния:

$$|\Psi_f^0\rangle = \frac{1}{f_0} (\Psi_1 X_1 + \Psi_2 X_2) e^{i\vec{k}_f \vec{R}} \tag{3.2.6}$$

где

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} [2\psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_3) - \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) - \\
&\quad - \psi(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3)]
\end{aligned}$$

$$\Psi_2 = 0$$

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 \beta_2 \chi_3 - 2\beta_1 \alpha_2 \chi_3 + \alpha_1 \chi_2 \beta_3 + \chi_1 \beta_2 \alpha_3 - \beta_1 \chi_2 \alpha_3 - \chi_1 \alpha_2 \beta_3)$$

Нормировочный множитель f_0 определяется из условия нормировки:

$$\langle \Psi_f^0 | \Phi_f^0 \rangle = 1 \tag{3.2.7}$$

$$f_0 = \langle X_1 | \chi_{Li^+} \chi_{Ps} \rangle \int \langle \Psi_1 | \Phi_{Li^+} \Phi_{Ps} \rangle d^3 R$$

где

$$\langle X_1 | \chi_{Li^+} \chi_{Ps} \rangle = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$\langle \Psi_1 | \Phi_{Li^+} \Phi_{Ps} \rangle = 2(\langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle - \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle)$$

Оператор возмущения W_0 имеет следующий вид:

$$W_0 = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{3}{R}. \tag{3.2.8}$$

Для получения зависимости сечения рассматриваемого процесса от энергии электрона в первом порядке разработанного формализма обменной теории возмущений воспользуемся соотношением:

$$d\sigma_{if} = \frac{\mu_i \mu_f k_i}{(2\pi)^2 k_f} \left| \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{3!} W_0 | \Phi_i^0 \rangle \right|^2 d\Omega \tag{3.1.9}$$

$$\text{где } \mu_i = \frac{m_{e^+} M_{Li}}{m_{e^+} + M_{Li}}; \mu_f = \frac{M_{Ps} M_{Li^+}}{M_{Ps} + M_{Li^+}}; k_i = k_f = \sqrt{2\mu_i E};$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{3!} W_0 | \Phi_i^0 \rangle &= \frac{f_0}{6f_{Li}} \langle X_1 | X_{Li1} \rangle \int_0^\infty \langle \Psi_1 | W_0 | \Psi_{Li1} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \\ &= \frac{f_0}{3\sqrt{2}f_{Li}} (-I_1 - I_2 - I_3 + I_4) \chi_3 \alpha_3 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \langle X_1 | X_{Li1} \rangle &= \sqrt{2} \chi_3 \alpha_3 \\ I_1 = I_2 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_1} | \Psi_{Li1} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \frac{1}{3} \int_0^\infty (5 \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle - \\ &- 4 \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle - \langle \psi | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle - \\ &- \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle + \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \frac{1}{r_1} | \varphi_{2s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR \\ I_3 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_3} | \Psi_{Li1} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \frac{1}{3} (4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \frac{1}{r_3} | \varphi_{2s} \rangle - \\ &- 4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{2s} \rangle - 4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle + \\ &+ 2 \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle + 2 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR \\ I_4 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{3}{R} | \Psi_{Li1} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \\ &= 6 \int_0^\infty (\langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle - \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR \end{aligned}$$

Для вычисления входящих в эти выражения кулоновских и обменных интегралов был сделан переход в новую, более удобную для двухцентрковой задачи, эллиптическую систему координат:

$$r_i = \frac{R}{2}(\mu + \nu); \quad |\vec{R} - \vec{r}_i| = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \Rightarrow \mu = \frac{r_i + |\vec{R} - \vec{r}_i|}{R}; \quad \nu = \frac{r_i - |\vec{R} - \vec{r}_i|}{R}.$$

В этих координатах элемент объёма равен

$$dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi.$$

На рис. 3.2.1 представлена полученная зависимость дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса от энергии позитрона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. в первом порядке разработанного формализма нестационарной ОТВ.

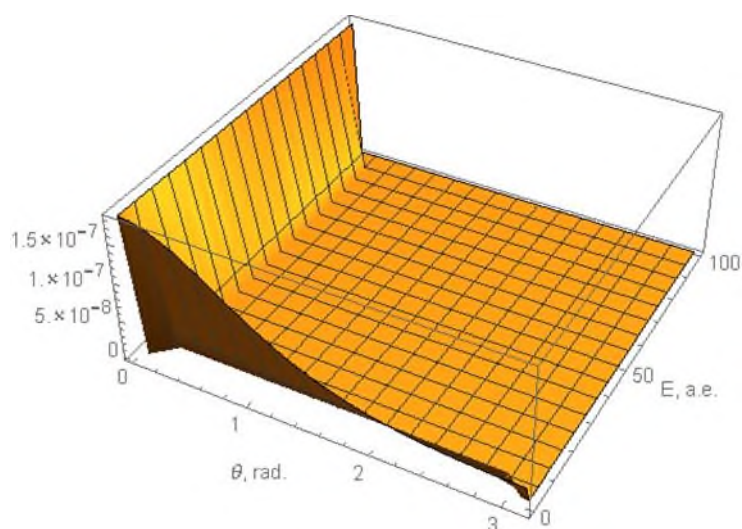


Рис. 3.2.1. График зависимости дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса перезарядки при рассеянии протона на атоме лития с образованием положительного иона лития и атома водорода от энергии протона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. в первом порядке разработанного формализма нестационарной ОТВ

3.3. Реакция перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития с образованием положительного иона лития и позитрония

В качестве ещё одного примера применения разработанного формализма обменной теории возмущений рассмотрим процесс перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития с образованием положительного иона лития и позитрония [55]:



В качестве приближённых аналитических функций атомных орбиталей используются функции:

$$\begin{aligned} \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}) &= \sqrt{\frac{2,698^3}{\pi}} e^{-2,698|\vec{R} - \vec{r}|} \\ \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}) &= \sqrt{\frac{0,797^3}{8\pi}} \left(1 - \frac{0,797}{2} |\vec{R} - \vec{r}|\right) e^{-\frac{0,797}{2}|\vec{R} - \vec{r}|} \\ \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}) &= \sqrt{\frac{1,692^3}{\pi}} e^{-1,692|\vec{R} - \vec{r}|} \\ \psi(\vec{r}) &= \sqrt{\frac{\beta^3}{\pi}} e^{-\beta r} \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

где $\beta = \frac{m_p}{m_{Ps}}$; $m_{Ps} = m_p + m_e$ – масса позитрония; m_p – масса позитрона.

Антисимметризованный по внутрицентровым перестановкам вектор начального состояния:

$$|\Phi_i^0\rangle = \frac{1}{f_{Li}} (\Psi_{Li1} X_{Li1} + \Psi_{Li2} X_{Li2}) e^{i\vec{k}_i \vec{R}} \quad (3.3.3)$$

где

$$\begin{aligned} \Psi_{Li1} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 + 2P_{12} - P_{23} - P_{13} - P_{123} - P_{132}) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_3) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} [2\varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_3) - \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) - \\ &- \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3)] \\ \Psi_{Li2} &= \frac{1}{2} (P_{23} - P_{13} - P_{123} + P_{132}) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_3) = \\ &= \frac{1}{2} [\varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) - \\ &- \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \varphi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_3) \varphi_{2s}(\vec{R} - \vec{r}_1)] = 0 \\ X_{Li1} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (2 - 2P_{12} + P_{23} + P_{13} - P_{123} - P_{132}) \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2} (\alpha_1 \beta_2 \alpha_3 - \beta_1 \alpha_2 \alpha_3) \end{aligned}$$

Нормировочный множитель f_{Li} определяется из условия нормировки:

$$(\Phi_i^0 | \Phi_i^0) = 1 \quad (3.3.4)$$

$$f_{Li}^2 = \langle \Psi_{Li1} | \Psi_{Li1} \rangle \langle X_{Li1} | X_{Li1} \rangle = 2 \cdot \frac{3}{2} = 3$$

$$f_{Li} = \sqrt{3}$$

Несимметризованный вектор конечного состояния имеет вид:

$$\begin{aligned} |\Phi_f^0\rangle &= \Phi_{Li^+} \chi_{Li^+} \Phi_{Ps} \chi_{Ps} e^{i\vec{k}_f \vec{R}} = \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \psi(\vec{r}_3) \chi_3 e^{i\vec{k}_f \vec{R}} = \\ &= \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{R} - \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_3) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) \chi_3 e^{i\vec{k}_f \vec{R}} \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Антисимметризованный по межцентровым перестановкам вектор конечного состояния:

$$|\Psi_f^0\rangle = \frac{1}{f_0} (\Psi_1 X_1 + \Psi_2 X_2) e^{i\vec{k}_f \vec{R}} \quad (3.3.6)$$

где

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [2\psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_1)\psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_2)\psi(\bar{r}_3) - \psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_1)\psi(\bar{r}_2)\psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_3) - \psi(\bar{r}_1)\psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_2)\psi_{1s}(\bar{R}-\bar{r}_3)]$$

$$\Psi_2 = 0$$

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1\beta_2\chi_3 - 2\beta_1\alpha_2\chi_3 + \alpha_1\chi_2\beta_3 + \chi_1\beta_2\alpha_3 - \beta_1\chi_2\alpha_3 - \chi_1\alpha_2\beta_3)$$

Нормировочный множитель f_0 определяется из условия нормировки:

$$\langle \Psi_f^0 | \Phi_f^0 \rangle = 1 \quad (3.3.7)$$

$$f_0 = \langle X_1 | \chi_{Li^+} \chi_{Ps} \rangle \int \langle \Psi_1 | \Phi_{Li^+} \Phi_{Ps} \rangle d^3R$$

где

$$\langle X_1 | \chi_{Li^+} \chi_{Ps} \rangle = \frac{2}{\sqrt{3}}$$

$$\langle \Psi_1 | \Phi_{Li^+} \Phi_{Ps} \rangle = 2(\langle \psi_{1s} | \phi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \phi_{2s} \rangle - \langle \psi_{1s} | \phi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \phi_{2s} \rangle \langle \psi | \phi_{1s} \rangle)$$

Оператор возмущения W_0 имеет следующий вид:

$$W_0 = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{3}{R}. \quad (3.3.8)$$

Для получения зависимости сечения рассматриваемого процесса от энергии электрона в первом порядке разработанного формализма обменной теории возмущений воспользуемся соотношением:

$$d\sigma_{if} = \frac{\mu_i \mu_f k_i}{(2\pi)^2 k_f} \left| \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{3!} W_0 | \Phi_i^0 \rangle \right|^2 d\Omega \quad (3.3.9)$$

где $\mu_i = \frac{m_{e^+} M_{Li}}{m_{e^+} + M_{Li}}$; $\mu_f = \frac{M_{Ps} M_{Li^+}}{M_{Ps} + M_{Li^+}}$; $k_i = k_f = \sqrt{2\mu_i E}$;

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f^0 | \frac{f_0^2}{3!} W_0 | \Phi_i^0 \rangle &= \frac{f_0}{6f_{Li}} \langle X_1 | X_{Li1} \rangle \int_0^\infty \langle \Psi_1 | W_0 | \Psi_{Li1} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \\ &= \frac{f_0}{3\sqrt{2}f_{Li}} (-I_1 - I_2 - I_3 + I_4) \chi_3 \alpha_3 \end{aligned}$$

где

$$\langle X_1 | X_{Li1} \rangle = \sqrt{2} \chi_3 \alpha_3$$

$$\begin{aligned}
I_1 = I_2 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_1} | \Psi_{Li} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \frac{1}{3} \int_0^\infty (5 \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle - \\
&- 4 \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle - \langle \psi | \frac{1}{r_1} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle - \\
&- \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_1} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle + \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \frac{1}{r_1} | \varphi_{2s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR \\
I_3 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{1}{r_3} | \Psi_{Li} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \frac{1}{3} (4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \frac{1}{r_3} | \varphi_{2s} \rangle - \\
&- 4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{2s} \rangle - 4 \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle + \\
&+ 2 \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle + 2 \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi_{1s} | \frac{1}{r_3} | \varphi_{1s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR \\
I_4 &= \int_0^\infty \langle \Psi_1 | \frac{3}{R} | \Psi_{Li} \rangle e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR = \\
&= 6 \int_0^\infty (\langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle^2 \langle \psi | \varphi_{2s} \rangle - \langle \psi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle \langle \psi | \varphi_{1s} \rangle) e^{i2kR \sin \frac{\theta}{2}} R^2 dR
\end{aligned}$$

Для вычисления входящих в эти выражения кулоновских и обменных интегралов был сделан переход в новую, более удобную для двухцентрковой задачи, эллиптическую систему координат:

$$r_i = \frac{R}{2}(\mu + \nu); \quad |\vec{R} - \vec{r}_i| = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \Rightarrow \mu = \frac{r_i + |\vec{R} - \vec{r}_i|}{R}; \quad \nu = \frac{r_i - |\vec{R} - \vec{r}_i|}{R}.$$

В этих координатах элемент объёма равен

$$dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi.$$

На рис. 3.3.1 представлена полученная зависимость дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса от энергии позитрона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. в первом порядке разработанного формализма нестационарной ОТВ.

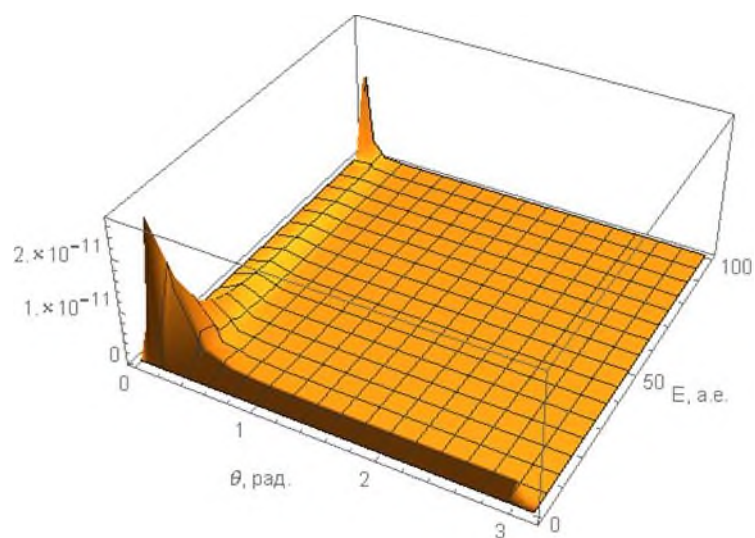


Рис. 3.3.1. График зависимости дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$. процесса перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития с образованием положительного иона лития и позитрония от энергии позитрона E , а.е. и угла рассеяния θ , рад. в первом порядке разработанного формализма нестационарной ОТВ

Заключение

Характерные особенности применения разработанного метода ОТВ продемонстрированы на примере двух задач: 1) захват электрона возбуждённым атомом гелия в состоянии $(1s2s)^3S$ с образованием отрицательного иона гелия в состоянии $(1s2s2p)^4P$, изложенной в 4.1; 2) процесс перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития с образованием положительного иона лития и позитрония. В выражениях для матричных элементов перехода из начального состояния в конечное содержатся вклады, обусловленные именно межцентровыми перестановками электронов. Получены зависимости дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$, $см^2/стер$ от энергии захватываемого электрона E (в случае реакции захвата электрона возбуждённым атомом гелия) и энергии позитрона (в случае реакции перезарядки при рассеянии позитрона на атоме лития), а также угла рассеяния θ , рад.

Список использованной литературы

1. Claverie P. – *Int. J. Quant. Chem.*, 1971, v. 5, p. 273.
2. Lekkerkerker H. N. W., Laidlaw W. G. – *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2953.
3. Eisenschitz R., London F. – *Z. Phys.*, 1930, Bd 60, S. 491.
4. Murrell J. N., Randic M., Williams D. K. – *Proc. Roy. Soc.*, 1965, v. A284, p. 566.
5. Hirschfelder J.O., Silbey R. – *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 2188.
6. Hirschfelder J. O. – *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, pp. 326, 363.
7. Van der Avoird A. – *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 3649.
8. Murrell J. N., Shaw G. – *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 1768.
9. Musher J. I., Amos A. T. – *Phys. Rev.*, 1967, v. 164, p. 31.
10. Amos A. T., Musher J. I. – *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, p. 149.
11. Amos A. T., Musher J. I. – *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 721.
12. Kirtman B., Mowery R. L. – *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 1447.
13. Venanzi T. J., Kirtman B. – *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 523.
14. Klein D. J. – *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1971, v. 4S, p. 271.
15. Matsen F.A., Junker B. R. – *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 1878.
16. Beretta E., Vetrano F. – *Int. J. Quant. Chem.*, 1973, v. 7, p. 333.
17. Chipman D. M., Bowman J. D., Hirschfelder J. O. – *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 2830.
18. Jeziorski B., Kolos W. – *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, v. 12, Suppl. 1, p. 91.
19. Makinson R. E., Turner J. S. – *Proc. Phys. Soc.*, 1953, v. A66, p. 857.
20. Sternheimer R. M. – *Phys. Rev.*, 1954, v. 96, p. 951.
21. Corinaldesi E. – *Nuovo Cimento*, 1962, v. 25, p. 1190; 1963, v. 30, p. 105.
22. Hirschfelder J. O., Byers Brown W., Epstein S. T. – *Adv. Quant. Chem.*, 1964, v. 1, p. 255.
23. Salem L. – *Disc. Faraday Soc.*, 1965, v. 40, p. 150.
24. Jansen L. – *Phys. Rev.*, 1967, v. 162, p. 63.
25. Jansen L., Lombardi L. – *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, p. 417.
26. Byers Brown W. – *Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, p. 105.
27. Ritchie A. B. – *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 2167; *Phys. Rev.*, 1968, v. 171, p. 125.
28. Basilevsky M. V., Berenfeld M. M. – *Int. J. Quant. Chem.*, 1972, v. 6, pp. 23, 555.
29. Gouyet J. F. – *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 4637; 1974, v. 60, p. 3690.
30. Kvasnicka V., Laurinc V., Hubac I. – *Phys. Rev.*, 1974, v. A10, p. 2016.
31. Daudey J. P., Claverie P., Malrieu J. P. – *Int. J. Quant. Chem.*, 1974, v. 8, p. 1.
32. Epstein S. T., Johnson R. E. – *Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, p. 599.

33. Amos A. T. – Chem. Phys. Lett., 1970, v. 5, p. 587.
34. Adams W. H. – Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 1093.
35. Suzuki N., I'Haya Y. J. – Chem. Phys. Lett., 1975, v. 36, p. 666.
36. Chipman D. M. – Chem. Phys. Lett., 1976, v. 40, p. 147.
37. Chipman D. M. – J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1830.
38. Adams W. H., Polymeropoulos E. E. – Phys. Rev., 1978, v. A17, p. 11.
39. Polymeropoulos E. E., Adams W, H. – Phys. Rev., 1978, v. A17, pp. 18, 23.
40. Kutzelnigg W. – Chem. Phys., 1978, v. 28, p. 293.
41. Kutzelnigg W. – J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 34.3.
42. Каплан И. Г., Радимова О. Б. – УФН, 1978, т. 126, с. 403.
43. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., *Квантовая механика. Нерелятивистская теория.* – Наука, Москва, 1989.
44. Orlenko E. V., Romyantsev V. V. – J. Phys.: Condens. Matter, 1995, v. 7, p. 3557.
45. Кулаков А. В., Орленко Е. В., Румянцев А. А., *Квантовые обменные силы в конденсированных средах.* – Наука, Москва, 1990.
46. Орленко Е. В., Латышевская Т. Ю. – ЖЭТФ, 1998, вып. 113, с. 2129.
47. Орленко Е. В., Матисов Б. Г. – ФТТ, 1999, вып. 41, с. 2127.
48. Орленко Е. В., Румянцев А. А. – ФТФ, 1990, вып. 60, с. 15.
49. Давыдов А. С., *Квантовая механика.* – Наука, Москва, 1973.
50. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., *Теория строения молекул.* – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997.
51. E. V. Orlenko Exchange perturbation theory (Book Chapter) *Perturbation Theory: Advances in Research and Applications*, – Nova, New York, 2018.
- Orlenko, E.V. 2018 *Perturbation Theory: Advances in*
52. Орленко Е.В., Орленко Ф.Е., Евстафьев А.В. – ЖЭТФ, 2015, т. 147, вып. 2, с. 338. (Orlenko, E.V., Evstafev A.V., Orlenko F.E. – ЖЭТФ, 2015, v. 120(2), p. 296.)
53. Orlenko E. V., Evstafev A. V. – J. Phys.: Conference Series, 2015, vol. 635 (2), 022001
54. Orlenko E.V., Latychevskaya T. Y., Evstafev A.V., Orlenko F.E. – Theor. Chem. Acc., 2015, v. 134, p. 28.
55. Orlenko E. V., Evstafev A. V. – Proceedings of Computing Conference 2017, 2018, с. 1398-1405.