

СТОЛКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ, НАХОДЯЩИМИСЯ В ВОЗБУЖДЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

С. А. Позднеев*

Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
117924, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 декабря 1998 г.

Представлены результаты расчетов сечений различных процессов рассеяния электронов двухатомными молекулами, находящимися в определенных возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Для проведения расчетов применялось приближение, основанное на квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел, которое применимо для расчетов как прямых реакций, так и реакций, происходящих с образованием промежуточного переходного комплекса. Результаты проведенных расчетов сечений столкновений электронов с молекулами водорода, азота, лития, натрия и галогеноводородов сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

PACS: 34.10.+x; 34.80.Gt; 34.80.Nt

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные процессы столкновения электронов с молекулами,

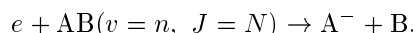
$$e + AB(v_1, J_1) \rightarrow \begin{cases} e + AB(v_1, J_1) & \text{— процессы упругого рассеяния,} \\ e + AB(v_2, J_2) & \text{— колебательно-вращательное} \\ & \text{возбуждение,} \\ A^-(eA) + B, & \text{— диссоциативное прилипа-} \\ A + B^-(eB) & \text{ние электрона к молекуле,} \\ e + A + B & \text{— диссоциация молекулы,} \end{cases} \quad (1.1)$$

играют важную роль в процессах получения отрицательных ионов, процессах быстрой генерации атомов фтора и хлора из галогеносодержащих молекул в эксимерных лазерах, плазме газового разряда и т. д. [1–4].

Кроме того, процесс диссоциативного прилипания (ДП) является простейшей химической реакцией, вызываемой электронами, и поэтому процессу ДП посвящено достаточно много работ [1–10]. Однако только в последнее время появились работы, в которых исследовались процессы столкновения электронов с молекулами, находящимися в заранее заданных возбужденных колебательно-вращательных

состояниях [9–14]. Это связано с большими сложностями как экспериментального приготовления этих возбужденных состояний, так и реализации эксперимента в целом.

Поэтому настоящая работа посвящена теоретическому исследованию процесса ДП электронов к молекулам водорода, азота, натрия и лития, находящимся в определенных колебательно-вращательных состояниях:



Как показали серии экспериментов [2, 6, 11–14], сечения этих процессов зависят от степени возбуждения колебательно-вращательного состояния молекулы мишени. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае молекул водорода [10], азота [11] и других молекул [1, 2].

Кроме того, ДП электрона к молекуле лития имеет следующие особенности [12]:

1) достаточно высокую скорость образования отрицательных ионов лития в процессе ДП к молекулам, находящимся в высоковозбужденных колебательных состояниях;

2) по всей вероятности отрицательный ион лития будет играть в будущем такую же роль, как отрицательный ион водорода, что связано с подобием электронных свойств этих молекул;

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

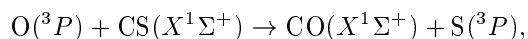
3) так как молекула лития изовалентна молекуле водорода, для изучения процессов столкновения электронов с молекулой лития можно использовать методы, которые применялись для интерпретации экспериментальных данных столкновений электронов с молекулами водорода.

Хорошо известные теоретические методы исследования процесса ДП [1–8] (метод бумеранга, метод R -матрицы, метод временной эволюции волновой функции, метод операторов Фешбаха и т. д.) основаны на трактовке этого процесса как многостадийного процесса:

1) первая стадия процесса ДП — захват электрона молекулой и как следствие образование молекулярного отрицательного иона;

2) вторая стадия — распад (эволюция) этого состояния на различные состояния продуктов распада: отрицательный ион и нейтральный или возбужденный атом (процесс ДП); два нейтральных или возбужденных атома и электрон (процесс диссоциации молекулы); возбужденная молекула и электрон (процесс возбуждения молекулы электронным ударом).

Основа этого формализма — возникновение промежуточного состояния молекулярного отрицательного иона — не всегда представляется оправданной с физической точки зрения. Так, например, в случае ДП электрона к молекуле водорода время жизни этого комплекса сравнимо со временем свободного пролета электроном расстояния равного диаметру молекулы водорода. Аналогичная ситуация возникает и в случае молекулярной реакции [15] без образования промежуточного комплекса,



когда значительная доля поступательной энергии (в соответствии с импульсным пределом $E_v/E_t \sim 0.88$ [14, 15]) переходит в колебательную энергию молекулы CO.

Конечно, существует множество примеров, когда в процессе реакции образуется долгоживущий промежуточный комплекс (подробнее об этом см. [1–8, 10–14]), однако существуют и процессы, приведенные выше, которые показывают, что при теоретическом исследовании различных столкновений необходим предварительный анализ экспериментальных данных происходящего процесса. Отсутствие этого анализа достаточно часто приводит к ошибочным интерпретациям экспериментальных данных, как в случае ДП электрона к молекуле водорода [4]. В этом случае сечение ДП, рассчитанное по модели промежуточного состояния, в десятки раз больше, чем экспериментальные значения [16].

Аналогичная ситуация сейчас складывается в

квантовой химии, где «центральную роль численного моделирования химических реакций играет поверхность потенциальной энергии» [17]. Однако есть множество примеров, один из которых приведен выше, где в процессе реакции промежуточный комплекс не возникает и, следовательно, существование поверхности потенциальной энергии является проблематичным.

Таким образом, в атомной и химической физике существует класс процессов, называемых прямыми по аналогии с ядерной физикой, основная особенность которых состоит в том, что в процессе рассеяния не возникает промежуточный долгоживущий комплекс.

Следовательно, для интерпретации подобных прямых процессов необходима разработка соответствующих теоретических средств и методов, включающих в себя известные методы для описания реакций, происходящих с образованием промежуточного комплекса.

Эти методы были развиты в работах Л. Д. Фаддеева и О. А. Якубовского (см. [18]), в которых представлена квантовая теория рассеяния в системах нескольких частиц, свободная от модельных предположений относительно возникновения в процессе столкновения промежуточного комплекса. Этот метод применим для описания как прямых процессов, так и процессов с образованием промежуточных долгоживущих состояний.

В данной работе подход, основанный на квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел, применяется для расчетов сечений процессов столкновения электронов с двухатомными молекулами водорода, азота, лития, натрия и галогеноводородов, находящимися в заранее заданных колебательно-вращательных состояниях.

В этом подходе основное приближение состоит в том, что взаимодействия налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяются взаимодействием налетающего электрона с каждым из атомов в целом, считая атом силовым центром. Таким образом, сложная многочастичная задача по расчетам сечений рассеяния электрона двухатомными молекулами сводится к задаче столкновения в системе трех тел, для решения которой и применяется метод квантовой задачи рассеяния в системе трех тел.

Такое приближение представляется разумным при энергиях налетающего электрона меньших, чем энергия электронного возбуждения молекулы [9]. Исходными данными в подобной постановке задачи служат парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц. В качестве парных потенциалов взаимодействия электронов с ато-

мами молекулы применялись потенциалы нулевого радиуса [8] и потенциалы вида

$$V(r) = \lambda \exp(-\beta r)/r, \quad (1.2)$$

параметры которых определялись на основе энергии связи электрона в отрицательном ионе, длин рассеяния и эффективного радиуса, причем учет спина (в случае гомоядерных молекул) осуществлялся следующим образом. В качестве длины рассеяния использовалась величина [19]

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_1} = \frac{1}{a_2} = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{a_t} + \frac{1}{a_s} \right),$$

где a_t и a_s — триплетная и синглетная длины рассеяния соответственно.

Парные потенциалы взаимодействия между атомами в молекулах моделировались потенциалами Морзе

$$V(r) = D(1 - \exp[-\alpha(r - r_0)]), \quad (1.3)$$

параметры которых определялись на основе спектроскопических данных [20].

2. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Квантовая теория рассеяния в системе нескольких тел (в нашем случае реакции (1.1) и в рассматриваемом приближении — это три частицы) формулируется для трех частей, на которые разбивается полная волновая функция система трех тел:

$$\Psi = \sum_{i=1}^3 \Psi_i, \quad (2.1)$$

каждая из частей соответствует всевозможным разбиениям системы трех частиц на невзаимодействующие подгруппы.

Эти уравнения в импульсном пространстве в случае рассеяния частицы 1 на связанной паре (2, 3) имеют следующий вид [18]:

$$\Psi_i = \Phi_i \delta_{i1} - G_0(Z) T_i (\Psi_j + \Psi_k), \quad (2.2)$$

$$i, j, k = 1, 2, 3; \quad 3, 1, 2; \quad 2, 1, 3,$$

где Φ_1 описывает исходное состояние системы трех тел: свободное движение частицы 1 и связанное состояние пары (2,3); $G_0(Z) = (H_0 - Z)^{-1}$, $Z = E + i0$, H_0 — оператор свободного движения трех частиц; E — полная энергия системы трех тел, равная сумме кинетической энергии налетающей частицы 1 и энергии связи пары (2,3), T_i — парная T -матрица,

которая определяется однозначно через парные потенциалы взаимодействия V_i при помощи уравнений Липмана—Швингера [18],

$$T_i = V_i + V_i G_i T_i. \quad (2.3)$$

Для описания движения трех частиц в системе центра инерции воспользуемся общепринятыми координатами Якоби, которые определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{m_3 \mathbf{q}_2 - m_2 \mathbf{q}_3}{m_2 + m_3}, \\ \mathbf{p}_1 &= m_3 (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) - \frac{(m_1 + m_2) \mathbf{q}_3}{m_1 + m_2 + m_3}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где m_i , \mathbf{q}_i — массы и импульсы каждой частицы. Аналогично определяются координаты \mathbf{k}_2 , \mathbf{p}_2 , \mathbf{k}_3 , \mathbf{p}_3 .

В этих переменных

$$\Phi_1(\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1) = \varphi(\mathbf{k}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_1^0),$$

где φ — волновая функция начального состояния системы (2,3) с энергией связи κ_1^2 , \mathbf{p}_1^0 — импульс налетающей частицы 1,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{p_1^{02}}{2n_1} + \frac{\kappa_1^2}{2m_{23}} + i0, \\ n_1 &= \frac{m_1(m_2 + m_3)}{m_1 + m_2 + m_3}, \quad m_{23} = \frac{m_2 m_3}{m_2 + m_3}. \end{aligned}$$

Операторы G_0 и T_i являются интегральными с ядрами следующего вида:

$$\begin{aligned} T_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_i; Z) &= t_i \left(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i; Z - \frac{p_i^2}{2n_i} \right) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}'_i), \\ G_0(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_i; Z) &= \frac{\delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}'_i) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}'_i)}{k_i^2/2m_{jk} + p_i^2/2n_i - Z}. \end{aligned}$$

Необходимо иметь в виду, что в качестве переменных интегрирования в (2.2) следует брать некоторую одну систему переменных, которая оказывается наиболее удобной. Например, в интеграле, соответствующем выражению $G_0 T_1 \Psi_2$ в качестве переменных интегрирования удобнее взять \mathbf{k}_2 и \mathbf{p}_2 . В этом случае переменные $\mathbf{k}_1, \mathbf{p}_1$, от которых зависит ядро оператора T_1 , следует выразить через переменные \mathbf{k}_2 и \mathbf{p}_2 . Иногда в этой же ситуации в качестве переменных интегрирования удобно выбрать $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$.

Парные T -матрицы $t_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i; Z)$, входящие в ядра уравнений (2.2), имеют особенности по переменной Z : полюсы, соответствующие дискретному спектру парных подсистем, и разрез по положительной части вещественной оси, порождаемой спектром зада-

чи двух тел. При этом явный вид этих особенностей дает спектральное представление T -матрицы [18]:

$$t(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; Z) = V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') + \sum_i \frac{\psi_i(\mathbf{k})\psi_i(\mathbf{k}')}{\kappa_i^2 + Z} + \int t(\mathbf{k}, \mathbf{x}; x^2 \pm i0)t(\mathbf{k}', \mathbf{x}; x^2 \pm i0) \frac{dx}{Z - x^2/2m},$$

где $\psi_i(\mathbf{k}) = (\kappa_i^2 + k^2)\varphi_i(\mathbf{k})$, а κ_i^2 и $\varphi_i(\mathbf{k})$ — энергия и волновая функция связанного состояния двух частиц в импульсном представлении.

Полюсы T -матрицы, соответствующие дискретному спектру, порождают особенности в компонентах волновых функций Ψ_i , выделяя которые, получим следующее представление:

$$\Psi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0) = \varphi(\mathbf{k}_i)\delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i^0) - \frac{B_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0; Z)}{p_i^2/2n_i + k_i^2/2m_{jk} - Z},$$

$$B_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0; Z) =$$

$$= - \sum_{j=1}^3 \left[Q_j(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0; Z) - \frac{\varphi_j(\mathbf{p}_j)R_{ji}(\mathbf{k}_j; \mathbf{p}_i^0; Z)}{p_j^2/2n_j - \kappa_j - Z} \right], \quad (2.5)$$

Q_j, R_{ji} — гладкие функции своих переменных. Такое разделение особенностей естественно возникает само собой при численном решении интегральных уравнений (2.2). Для однозначного определения функций Q_j, R_{ji} можно поступить следующим образом: подставить Ψ_i в виде (2.5) в уравнения (2.2) и приравнять коэффициенты при одинаковых особенностях. Таким образом, получим уравнения для этих функций, через которые в явном виде выражаются все основные характеристики задачи трех тел — волновая функция, элементы S -матрицы, амплитуды и сечения различных процессов, происходящих в системе трех тел:

$$1 + (2, 3) \rightarrow \begin{cases} 1 + (2, 3) & \text{— процессы упругого рассеяния,} \\ 1 + (2, 3)^* & \text{— процессы возбуждения,} \\ 3 + (1, 2)^*, & \text{— процессы перестройки} \\ 2 + (1, 3)^* & \text{с возбуждением,} \\ 1 + 2 + 3 & \text{— процессы ионизации.} \end{cases} \quad (2.6)$$

Сечение процесса упругого рассеяния имеет вид

$$\frac{d\sigma_{11}}{d\theta} = (2\pi)^4 n_1 |R_{11}|^2, \quad (2.7)$$

сечения процессов перестройки —

$$\frac{d\sigma_{1i}}{d\theta} = (2\pi)^4 \frac{n_i p_f |R_{1i}|^2}{p_1^0}, \quad (2.8)$$

процесса развала —

$$\frac{d\sigma_{1 \rightarrow 3}}{d\theta dp} = (2\pi)^4 \frac{n_i p_f |B_{0i}|^2}{p_1^0}, \quad (2.9)$$

где $p_f = 2n_i(p_i^{02}/2n_i - \kappa_1^2 - \kappa_i^2)$.

Аналогичные формулы можно получить и для сечений рассеяния процессов, в которых в начальном состоянии находятся три свободные частицы [18].

Необходимо отметить, что в явном виде потенциалы не участвуют в уравнениях (2.2), а в них содержится более общая характеристика T -матрицы, и они связаны с потенциалами уравнениями (2.3). Поэтому, хотя в данном методе формально и используются потенциалы, по существу моделируются T -матрицы, для построения которых и применяется метод Бейтмана [9, 15, 16, 18–24].

Согласно этому методу [24], парциальная гармоника локального потенциала в импульсном пространстве,

$$V_l(k, k') = \frac{\pi}{2} \int r^2 j_l(kr)V(r)j_l(k'r)dr,$$

аппроксимируется выражением вида

$$\tilde{V}_l(k, k') = \sum_{i,j}^n \frac{V_l(k, s_i)V_l(k', s_j)}{V_l(s_i, s_j)}, \quad (2.10)$$

а параметры s_i, s_j определяются из выражения для минимума функционала

$$\chi(s_1, s_2, s_3, \dots, s_n) = \frac{\int \int |V_l(k, k') - V_l(k, k', s_1, s_2, s_3, \dots, s_n)| dk dk'}{\int \int V_l(k, k') dk dk'}.$$

Решение уравнений (2.3) с потенциалом (2.10) имеет вид

$$\tilde{t}(k, k', Z) = \sum_{i,j}^n C_{ij}(Z)V(k, s_i)V(k', s_j), \quad (2.11)$$

где

$$C_{ij}(Z) = V(s_i, s_j) + 8\pi m_{ij} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{V(k, s_i)V(k', s_j)k^2 dk dk'}{k^2/2m_{ij} - Z}.$$

Необходимо отметить, что данный метод построения сепарабельной T -матрицы (2.11) применим для любого локального потенциала. Кроме того, этот метод значительно упрощает численное решение системы интегральных уравнений (2.2), а в

некоторых случаях позволяет получить и аналитическое решение.

Интегральные уравнения (2.2) обладают хорошими (с математической точки зрения) свойствами (фредгольмовостью, однозначной разрешимостью и т. д.) только при определенных условиях для двухчастичных данных [18]:

1) парные потенциалы, в общем случае нелокальные, $V_i(k, k')$ являются гладкими функциями k, k' и удовлетворяют условию

$$|V_i(k, k')| \leq (1 - |k - k'|)^{1-\epsilon}, \quad \epsilon > 0;$$

2) точка $Z = 0$ не является особой точкой для уравнений (2.3), т. е. все три длины рассеяния в парных каналах конечны;

3) положительный двухчастичный спектр непрерывен. Это условие существенно для нелокальных потенциалов, так как только в этом случае могут появляться положительные собственные значения, и выполняется практически для всех реальных физических потенциалов.

Кулоновские потенциалы и потенциалы твердого тела не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенностям в T -матрицах типа $|k - k'|^{-2}$, а потенциалы жесткого тела — к медленному убыванию T -матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (2.1) при $Z = 0$, что приводит к эффекту Ефимова [19], заключающемуся в том, что при критическом значении константы связи, когда длина рассеяния впервые обращается в бесконечность, в системе трех частиц при определенных условиях может возникнуть бесконечный дискретный спектр.

Интегральные уравнения Фаддеева (2.2) являются точными уравнениями для описания динамики трех попарно взаимодействующих бесструктурных частиц, причем предположение о парном взаимодействии между частицами трехчастичной системы естественно, так как все характеристики процессов в такой системе, в первую очередь, будут определяться парным взаимодействием. Это полностью подтверждается экспериментальными результатами в прямых реакциях ядерной и атомной физики, где парные потенциалы определяют всю динамику реакции [8, 9, 21].

Здесь следует заметить особо, что применение метода классических траекторий к расчету столкновения атома с двухатомной молекулой на основе поверхностей потенциальной энергии в общем случае неприменимо, т. е. поверхности потенциальной энергии могут возникнуть лишь в случае, когда химическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса. Метод же квантовой зада-

чи рассеяния применим к любым химическим реакциям, для которых выполняются условия, перечисленные выше.

В случае молекулярных реакций частицы, участвующие в реакции, являются сложными комплексами (атомы с электронной оболочкой), и поэтому их внутренняя структура может играть существенную роль. В результате этого потенциал взаимодействия в такой системе, в общем случае нелокальный, будет включать наряду с парными потенциалами и многочастичные, причем в [9–17, 22] показано, какого вида и как возникают многочастичные потенциалы в трехчастичной системе, состоящей из трех одинаковых атомов, взаимодействующих при помощи потенциалов

$$V_i(r_i) = {}^1V_i^1(r_i) {}^1\chi_i + {}^3V_i^3(r_i) {}^3\chi_i,$$

где

$${}^1\chi_i = 1/4 + s_j s_k, \quad {}^3\chi_i = 3/4 - s_j s_k,$$

s_i — спин i -го атома, а полное взаимодействие имеет вид

$$V = \sum_i V_i. \quad (2.12)$$

Необходимо отметить работу [22], в которой аналогичные соображения были использованы для построения поверхности потенциальной энергии двухатомных молекул LiF, LiBr.

При непосредственном решении уравнений (2.2) после отделения угловых переменных и разложения по парциальным волнам в импульсном пространстве также возникает многочастичный нелокальный потенциал [9, 11, 15, 16], первые члены фурье-преобразования которого в приближении Борна — Оппенгеймера совпадают с (2.12). Однако в отличие от (2.12) этот потенциал обладает асимптотикой $\sim C/\rho^2$ при $\rho \rightarrow \infty$, где ρ — расстояние от налетающей частицы до центра масс пары. Это свойство потенциала взаимодействия приводит к пороговым особенностям амплитуд и сечений рассеяния, которые имеют вид осцилляций в пороге развала на три частицы [9, 16, 23]. Отметим, что эти особенности не зависят от конкретного вида парных сил, а определяются наличием в них резонансов и поэтому могут существовать в любой системе трех частиц.

Аналогичные уравнениям (2.2) уравнения движения трех и большего числа частиц, взаимодействующих при помощи произвольных парных потенциалов, в общем случае неинтегрируемы, и, таким образом, ни связанные состояния, ни состояния рассеяния в подобных системах не могут быть выражены в виде квадратур. Это связано с тем, что число имеющихся интегралов движения меньше числа необходимых для описания системы динамических

переменных [9, 18]. Поэтому особое значение приобретают методы построения аналитических решений системы интегральных уравнений (2.2), что возможно в случаях, когда в системах нескольких тел имеются дополнительные интегралы движения, связанные со спецификой парного взаимодействия, либо на систему наложены связи [9, 10].

Важность построения аналитических решений интегральных уравнений (2.2), описывающих различные динамические процессы в системах трех и большего числа частиц, связана с тем, что в случае, например, трех частиц проявляются новые качественные особенности, совершенно несвойственные двухчастичной модели: эффект Ефимова [9, 18, 20, 24], описанный выше, использование в уравнениях вместо потенциалов T -матриц, которые включают некоторые новые характеристики взаимодействия, не наблюдаемые в задаче двух тел [9, 18, 24].

Большая величина отношения массы протона к массе электрона является благоприятным обстоятельством, позволяющим получить аналитические решения системы уравнений (2.2) и, следовательно, сечения процессов (2.6)–(2.10), которые могут быть выражены через элементарные и специальные функции [9–11, 15, 16]. Поэтому рассмотрим ряд частных случаев, когда системы интегральных уравнений (2.2) могут быть решены аналитически [9, 15, 16].

Рассмотрим случай одной легкой частицы, $m_1 \equiv m$, и двух одинаковых тяжелых, $m_2 = m_3 \equiv M$. Подобная ситуация возникает в задачах рассеяния протона на атомах водорода или столкновения электрона с двухатомной молекулой, состоящей из одинаковых атомов, причем в последнем случае условие $m/M \rightarrow 0$ является основой адиабатического приближения.

Положим [21]

$$\Psi_2 = G_0 F_2, \quad \Psi_3 = G_0 F_3. \quad (2.13)$$

Тогда на основании (2.2) для F_2 и F_3 получим систему уравнений

$$\begin{aligned} (1 - T_2 G_0 T_1 G_0) F_2 + (T_2 G_0 - T_2 G_0 T_1 G_0) F_3 &= T_2 \Phi, \\ (1 - T_3 G_0 T_1 G_0) F_3 + (T_3 G_0 - T_3 G_0 T_1 G_0) F_2 &= T_3 \Phi, \end{aligned} \quad (2.14)$$

а для полной волновой функции следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Phi - G_0 T_1 G_0 (F_2 + F_3) - G_0 T_3 (\Phi + G_0 F_2) - \\ &- G_0 T_2 (\Phi + G_0 F_3) - G_0 (T_3 + T_2) G_0 T_1 (F_2 + F_3). \end{aligned} \quad (2.15)$$

Смысл отдельных членов разложения становится ясным, если учесть, что вычеты выражений типа

$G_0 T_i F_i$ в полюсах T_i представляют собой (с точностью до постоянной) амплитуды одного из возможных процессов возбуждения или перераспределения частиц при столкновениях, а вычет в полюсе G_0 дает амплитуду развала.

Таким образом, второй член в (2.15) дает амплитуду упругого рассеяния или возбуждения, третий и четвертый — амплитуды реакций перестройки в системе трех тел. Последний член дает вклады во все амплитуды и тем самым учитывает взаимное влияние этих процессов друг на друга.

Можно показать [9, 21], что действие оператора $G_0 T_i G_0$ в (2.15) на произвольную достаточно гладкую функцию F исчезает в пределе $m/M \rightarrow 0$ при условии, что κ_n фиксированы. Таким образом, уравнения (2.14) в пределе $m/M \rightarrow 0$ принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} F_2 + T_2 G_0 F_3 &= T_2 \Phi, \\ F_3 + T_3 G_0 F_2 &= T_3 \Phi. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Данное приближение состоит в том, чтобы при конечных малых значениях m/M определить F_2 и F_3 из системы (2.16), в которой $m/M \rightarrow 0$. Здесь следует отметить, что при фиксированном значении κ_n и $M \rightarrow \infty$ все уровни энергии связанной системы (2,3) стремятся к нулю. Однако при конечных M энергия связанной системы (2,3) отлична от нуля. Поэтому (2.16) будет разумным приближением лишь в том случае, если при упругом рассеянии частицы 1 наличие связи в системе (2,3) не играет существенной роли. Но это может быть только тогда, когда энергия налетающей частицы значительно превышает энергию связи пары. Операторное решение системы (2.16) может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{T_2(1 - G_0 T_3) \Phi}{1 - T_2 G_0 T_3 G_0}, \\ F_3 &= \frac{T_3(1 - G_0 T_2) \Phi}{1 - T_3 G_0 T_2 G_0} \end{aligned} \quad (2.17)$$

и совпадает с выражениями, полученными для многократного рассеяния двумя перерывающимися силовыми центрами [9, 15, 16, 21], т. е. в адиабатическом приближении; все особенности амплитуд и сечений процессов в системе трех тел определяются в терминах многократного рассеяния.

Учитывая (2.15) и (2.17), для полной волновой функции системы трех тел имеем следующее представление:

$$\begin{aligned} \Psi &\sim (1 - G_0 T_3 - G_0 T_2) \Phi - \\ &- G_0 T_3 G_0 T_2 \Phi - G_0 T_2 G_0 T_3 \Phi - \dots \end{aligned}$$

В этом приближенном выражении второй и третий члены соответствуют приближению однократного рассеяния, четвертый и пятый — приближению

двукратного рассеяния. Таким образом, в этом приближении члены $G_0 T_3 G_0 F_2$ и $G_0 T_2 G_0 F_3$ в (2.15) учитывают многократное рассеяние на потенциалах V_2 и V_3 , т.е. все особенности амплитуд и сечений определяются многократным рассеянием.

Таким образом, в этом приближении рассеяние в системе трех тел (электрон и атомы молекулы) можно рассматривать как результат последовательных двухчастичных столкновений. Пренебрежение оператором $G_0 T_1 G_0$ эквивалентно замене Ψ_1 на Φ в уравнениях (2.1). Отсюда следует, что система уравнений (2.17) описывает рассеяние частицы 1 так, как если бы распределение импульсов частиц 2 и 3 сохраняло в процессе рассеяния свое первоначальное значение ψ_0 . Такое приближенное описание процесса рассеяния лежит в основе хорошо известного импульсного приближения, которое основано на следующих предположениях.

1. Эффективный радиус взаимодействия налетающей частицы с частицами сложной системы намного меньше среднего расстояния между частицами системы, т.е. взаимодействие налетающей частицы и частицы системы значительно сильнее, чем взаимодействие между частицами в связанной системе, и тем самым потенциал взаимодействия в такой системе можно считать парным.

2. Время парного взаимодействия много меньше характерного времени для системы рассеивателей.

Таким образом, показано [9, 21], что в рамках задачи трех тел в случае рассеяния легкой частицы на системе двух тяжелых адиабатическое и импульсное приближения относятся друг к другу, как фурье-образ и оригинал.

Аналогичный результат возникает при квазиклассическом описании столкновения частицы со связанной парой, в котором также возникает представление амплитуды рассеяния в терминах парных амплитуд [3, 9, 21]. Как видно из приведенных выше примеров, универсальной математической основой для вывода подобных приближений могут служить уравнения квантовой теории рассеяния в системах нескольких частиц, причем итерации этих уравнений образуют представление для амплитуд рассеяния в виде ряда (2.17), который содержит произведение парных амплитуд, а количество множителей в слагаемых определяет порядок перерассеяния. Приближения многократного рассеяния могут быть получены, если в итерациях уравнений (2.2) применять соответствующие приближения для T -матриц (например, сепарабельное приближение). Кроме того, парные однократные и двукратные перерассеяния сталкивающихся частиц определяют появление неинтегрируемых δ -функций и полюсных особенностей в ядрах матрицы рассеяния для процессов раз-

вала, которым соответствуют свободные члены и первые итерации уравнений (2.2).

Аналогичные выражения можно получить и для рассеяния в системах заряженных частиц [18, 25]. При этом элементы матрицы рассеяния определяются резольвентой

$$R_{00} = F_c + \sum_{\alpha} F_{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \beta} F_{\alpha, \beta} + \tilde{F}_0,$$

$$F_c = A_c / |p - p'|^{5+2i\eta},$$

особенности которой определяются остаточным кулоновским взаимодействием,

$$V_{\alpha}^0 = \frac{n_{\alpha}(1 - \chi_{\alpha})}{|x_{\alpha}|},$$

однократным рассеянием,

$$F_{\alpha} = A_{\alpha} \frac{f_{\alpha}(k_{\alpha}, k'_{\alpha})}{|p - p'|^{3 - ia_{\alpha}}},$$

двукратным перерассеянием,

$$F_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} \frac{f(k_{\alpha}, k'_{\alpha\beta}) f_{\beta}(k'_{\beta}, k'_{\alpha\beta})}{(k'_{\alpha\beta} - k'_{\beta} - i0)^{1 - ia_{\alpha\beta}}},$$

где f_{α} — двухчастичные амплитуды рассеяния для операторов h_{α} , а вид функций A_{α} , $A_{\alpha\beta}$ и параметров a_{α} , $a_{\alpha\beta}$ приведен в [5].

Здесь необходимо отметить, что особенности S -матрицы для процессов развала, которые наиболее характерны для системы трех тел, сосредоточены на тех же направлениях конфигурационного пространства, что и в случае нейтральных частиц. Однако в отличие от случая процессов развала в системах нейтральных частиц, которые характеризуются особенностями типа $\delta(p - p')\delta(p_{\alpha} - p'_{\alpha})$, в случае заряженных частиц возникают обобщенные функции $|p_{\alpha} - p'_{\alpha}|^{-5-2i\eta}$ и $|p_{\alpha} - p'_{\alpha}|^{-3-ia_{\alpha}}$, а вместо полюса $(k'_{\alpha\beta} - k'_{\beta} - i0)^{-1}$ возникает искаженный полюс $(k'_{\alpha\beta} - k'_{\beta} - i0)^{-1-ia_{\alpha\beta}}$, причем физическая причина возникновения этих особенностей состоит в том, что область, где могут происходить парные перерассеяния свободных частиц, является неограниченной [18, 25]. В процессах упругого рассеяния, перестройки и развала все особенности определяются двухчастичными столкновениями в системе двух кулоновских центров.

В случае упругого рассеяния можно явно получить старшие члены амплитуд, положив $R_{\alpha\beta} \simeq R^{\alpha}$ или R^{β} , а функции Грина промежуточных состояний заменить их эйкональным приближением [25]. В этом случае имеем

$$\begin{aligned} f_{AA} &= f_c + \tilde{f}_{AA}, \\ \tilde{f}_{AA} &\sim U_A^1 \hat{V}_1 (\hat{R}_2 \hat{V}_2 + \hat{R}_3 \hat{V}_3 + \hat{R}_2 \hat{V}_2 \hat{R}_3 \hat{V}_3 + \\ &\quad + \hat{R}_3 \hat{V}_3 \hat{R}_2 \hat{V}_2) U_A^1. \end{aligned}$$

Для процессов развала имеем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \hat{f}_{0A} \sim U_0^1 \hat{V}_1 (\hat{R}_2 \hat{V}_2 + \hat{R}_3 \hat{V}_3 + \\ + \hat{R}_2 \hat{V}_2 \hat{R}_3 \hat{V}_3 + \hat{R}_3 \hat{V}_3 \hat{R}_2 \hat{V}_2) U_A^1, \end{aligned}$$

где $U_A^\alpha(X, p_\alpha) = \psi_A(x_\alpha) \psi_c^\alpha(y_\alpha, p_\alpha)$ — волновая функция дискретного спектра; ψ_α — собственные функции гамильтониана h_α ; $A = (\alpha, i)$, $i = 1, 2, 3, \dots, N$; ψ_c^α — волновые функции, описывающие рассеяние в кулоновском поле $V_c^\alpha = n_{\alpha\alpha}/|y_\alpha|$; $U_0^\alpha = \psi_\alpha(x_\alpha, k_\alpha) \psi_c^\alpha(y_\alpha, p_\alpha)$ — волновая функция непрерывного спектра.

Таким образом, в общем случае показано, что адиабатическое приближение в импульсном пространстве эквивалентно импульсному приближению и может быть выражено в терминах многократного рассеяния. Это приближение в конфигурационном пространстве соответствует разбиению системы на быструю и медленную подсистемы в тех или иных областях конфигурационного пространства, причем это разбиение не является универсальным и имеет динамический характер. Поэтому в ряде работ [18, 23, 25] предприняты попытки применить методы дифференциальной геометрии и алгебраической топологии для решения задачи подобного разбиения, причем при таком подходе нетривиальная ковариантная производная и дифференциальные топологические инварианты могут быть выражены в терминах спектральной геометрии, т. е. в терминах спектральных свойств быстрого гамильтониана.

В импульсном пространстве система уравнений (2.16) имеет вид [21]

$$\begin{aligned} F_3(\mathbf{k}, \mathbf{p}) &= 2m_1 \int \frac{t_3(\mathbf{p}, \mathbf{k} - \mathbf{k}'; Z) F_2(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}')}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 - p_0^2 - i0} d\mathbf{k}' = \\ &= t_3(\mathbf{p}, \mathbf{p}_0; Z) \varphi_0 \left(\mathbf{k} - \frac{m_3}{m_2 + m_3} \mathbf{p}_0 \right), \\ F_2(\mathbf{k}, \mathbf{p}) &= 2m_1 \int \frac{t_2(\mathbf{p}, \mathbf{k} - \mathbf{k}'; Z) F_3(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}')}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 - p_0^2 - i0} d\mathbf{k}' = \\ &= t_2(\mathbf{p}, \mathbf{p}_0; Z) \varphi_0 \left(\mathbf{k} + \frac{m_2}{m_2 + m_3} \mathbf{p}_0 \right) \end{aligned} \quad (2.18)$$

и допускает аналитическое решение в случаях, когда T -матрицы могут быть представлены в сепарабельном виде (2.10), (2.11).

В случае приближения потенциалов нулевого радиуса, которые являются частным случаем сепарабельных потенциалов, T -матрицы не зависят от \mathbf{k} и имеют следующий вид [8, 9, 18]:

$$t_i(Z) = \left[(2\pi)^2 m_{ij} \left(\alpha_i + i\sqrt{2m_{ij}Z} \right) \right]^{-1},$$

где величины α_i , представляют собой обратные длины рассеяния $a_i^{-1} = \alpha_i$. Поэтому функции F_2 и F_3 в приближении потенциалов нулевого радиуса, удовлетворяющие системе уравнений (2.18), будут зависеть не от двух, а от одной векторной переменной. Предельные выражения t_i при $m/M \rightarrow 0$, которые должны быть подставлены в (2.17), имеют вид

$$t_3 = \left[(2\pi)^2 m_1 (\alpha_3 + ip_0) \right]^{-1},$$

$$t_2 = \left[(2\pi)^2 m_1 (\alpha_2 + ip_0) \right]^{-1}.$$

Тогда для F_2 и F_3 получается следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} F_3(\mathbf{k}) &= 2t_3 m_1 \int \frac{F_2(\mathbf{k}')}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 - p_0^2 - i0} d\mathbf{k}' = \\ &= t_3 \varphi_0 \left(\mathbf{k} - \frac{m_3}{m_2 + m_3} \mathbf{p}_0 \right), \\ F_2(\mathbf{k}) &= 2t_2 m_1 \int \frac{F_3(\mathbf{k}')}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 - p_0^2 - i0} d\mathbf{k}' = \\ &= t_2 \varphi_0 \left(\mathbf{k} + \frac{m_2}{m_2 + m_3} \mathbf{p}_0 \right). \end{aligned}$$

Необходимо отметить, что вне рамок адиабатического приближения применение потенциалов нулевого радиуса невозможно [8, 9, 18, 21], так как в системе трех частиц 1, 2, 3, из которых две, скажем 2 и 3, взаимодействуют с 1 с помощью потенциалов нулевого радиуса, между частицами 2 и 3 возникает притяжение, пропорциональное $\sim C/r^2$, где коэффициент C зависит от отношения масс. Это взаимодействие приводит к своеобразным особенностям поведения реальной физической системы трех частиц, а именно, к падению на центр. С этим обстоятельством связана неоднозначность решения интегрального уравнения, описывающего рассеяние в такой системе, поскольку оказывается, что соответствующее однородное уравнение имеет нетривиальное решение [9, 21].

Однако однородные уравнения, получающиеся при отбрасывании правых частей в системе (2.18), не имеют отличных от нуля решений, в силу того что t_2 и t_3 — комплексные числа.

Таким образом, в адиабатическом приближении особенности, описанные выше, не проявляются. Это формально доказывает возможность применения потенциалов нулевого радиуса в рамках рассматриваемого приближения.

Расчеты этого эффекта в случае реакции ДП молекулы водорода представлены ниже на рис. 1, где можно увидеть немонотонность зависимости сечения от энергии налетающего электрона.

Система интегральных уравнений (2.18) в приближении потенциалов нулевого радиуса решается точно при помощи преобразования Фурье, и это решение имеет следующий вид:

$$F_3(\mathbf{r}) = \frac{(\alpha_2 + ip_0) \left[\exp(-\gamma \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) - \frac{\exp(i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} + i\kappa \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r})}{r} \right] \varphi(\mathbf{r})}{(2\pi)^2 m_1 [(\alpha_2 + ip_0)(\alpha_3 + ip_0) - \exp(2i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r})/r^2]},$$

$$F_2(\mathbf{r}) = \frac{(\alpha_3 + ip_0) \left[\exp(-\kappa \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) - \frac{\exp(i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} - i\gamma \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r})}{r} \right] \varphi(\mathbf{r})}{(2\pi)^2 m_1 [(\alpha_2 + ip_0)(\alpha_3 + ip_0) - \exp(2i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r})/r^2]},$$

$$\gamma = \frac{m_3}{m_2 + m_3}, \quad \kappa = \frac{m_2}{m_2 + m_3}.$$

Аналогичным образом можно построить аналитические решения уравнений, применяя приближения (2.10) с формфакторами вида

$$V_i(k, \beta_i) = \frac{1}{k^2 + \beta_i^2},$$

которым в координатном пространстве соответствует локальный потенциал

$$V_i(r) = \frac{\lambda \exp(-\beta_i r)}{r}.$$

В этом случае решение системы имеет следующий вид [3, 9, 10]:

$$F_i(\mathbf{r}, \rho) = \Lambda_i(\rho, \beta_i) C_i(\mathbf{r}),$$

$$\Lambda_i = \frac{\lambda_i}{m_{jk}} \left[1 + 4\pi \lambda_i \int \frac{V_i(x) x^2 dx}{2m_{jk} Z_i - x^2} \right]^{-1},$$

$$C_2(\mathbf{r}) = \frac{V_2(\mathbf{p}_0) \exp(i\kappa \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) - 2m_1 \Lambda_2 V_3(\mathbf{p}_0) \Phi(\mathbf{r}) \exp(-i\gamma \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})}{1 - \Lambda_2 \Lambda_3 [2m_1 \Phi(\mathbf{r})]^2},$$

$$C_3(\mathbf{r}) = \frac{V_3(\mathbf{p}_0) \exp(i\gamma \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) - 2m_1 \Lambda_3 V_2(\mathbf{p}_0) \Phi(\mathbf{r}) \exp(-i\kappa \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r})}{1 - \Lambda_2 \Lambda_3 [2m_1 \Phi(\mathbf{r})]^2},$$

$$\Phi(r) = \frac{2\pi}{r} \left\{ \frac{\exp(ip_0 r)}{(p_0^2 + \beta^2)^2} - \left[1 - (p_0^2 + \beta^2) \frac{r}{2\beta} \right] \frac{\exp(-i\gamma p_0 r)}{(p_0^2 + \beta^2)^2} \right\},$$

где ρ — расстояние между налетающей частицей и центром тяжести связанной пары частиц.

Амплитуды различных процессов (2.6), происходящих в системе трех частиц, определяются на основе формул (2.7)–(2.9) либо из выражения (2.18) для полной волновой функции. В последнем случае определение амплитуды проводится по следующей схеме [9, 21]. Вблизи полюса, соответствующего связанному состоянию системы, имеем

$$t_i(k, k'; Z - p^2) = \frac{\left(\frac{k^2}{2m_{jk}} - \varepsilon_n \right) \left(\frac{k'^2}{2m_{jk}} - \varepsilon_n \right)}{Z - p^2 - \varepsilon_n} + \varphi_n(k) \varphi_n(k') + \text{гладкая часть функции},$$

φ_n — волновая функция связанного состояния пары частиц (j, k), а ε_n — энергия связи этой пары.

Поэтому выражение $G_0 T_i G_0 F_i$ факторизуется в виде произведения трех множителей:

$$G_0 T_i G_0 F_i = \varphi_n(k) \left[\frac{p^2}{2n} + \varepsilon_n - Z \right]^{-1} M.$$

Средний множитель описывает свободное движение частицы i относительно связанной системы (j, k), причем в координатном пространстве ему соответствует расходящаяся волна. Отсюда ясно, что множитель M , выражающийся через интеграл от произведения функций φ_n и F_i , представляет собой амплитуду рассеяния.

Таким образом, амплитуды и сечения процессов упругого рассеяния и возбуждения определяются выражениями

$$M_{if} = (2\pi)^2 m_1 \int \varphi_i^*(r) [\exp(i\gamma \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) F_3(\mathbf{r}, \rho) + \exp(-i\kappa \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}) F_2(\mathbf{r}, \rho)] \varphi_f(r) d\mathbf{r} \rho,$$

$$\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = |M_{if}|^2,$$

где φ_i и φ_f — колебательно-вращательные волновые функции, которые в адиабатическом представлении имеют вид [8, 9, 21]

$$\varphi_i(r) = \psi_v(r) Y_{JM}(\theta, \xi), \quad \varphi_f(r) = \psi_v(r) Y_{J'M'}(\theta, \xi),$$

$Y_{JM}(\theta, \Omega)$ — сферические функции [26], ψ_v — колебательные волновые функции потенциала Морзе,

$$\psi_v(r) = A_v F_1(-v, 1 + 2x_v, y) \exp\left(-\frac{y}{2}\right) \frac{y^{x_v}}{r},$$

$$y = L \exp[-a(r - r_0)], \quad x_v = \frac{L - 1}{2} - v, \quad L = 2\sqrt{m_{23}D}/a, \quad A_v = \sqrt{\frac{a(2x_v + 1) \dots (2x_v + v)}{\Gamma(2x_v)v!}},$$

$F_1(a, b, x)$ — вырожденная гипергеометрическая функция [26].

Амплитуда процесса перестройки имеет вид

$$M_R = (2\pi)^2 m_{23} \int \varphi_{12,13}^* \exp\left(i\sqrt{\frac{m_{23}}{m_1}}\right) F_{2,3}(\mathbf{r}, \rho) d\mathbf{r} d\rho,$$

где $\varphi_{12,13}$ — волновая функция связанной системы, образующейся в процессе реакции. Выражение для сечения процесса перестройки следующее:

$$\frac{d\sigma_R}{d\theta} = \sqrt{\frac{m_{12}}{m_{23}}} |M_R|^2.$$

Для процессов диссоциации молекул электронами конечное состояние является состоянием непрерывного спектра, и поэтому в качестве волновой функции ψ_v следует использовать функции вида [9, 27]

$$\psi_\varepsilon(r) = A_\varepsilon \exp\left(-\frac{y}{2r}\right) \left\{ \exp[i\delta(x)] F_1\left(\frac{1}{2} + x - \frac{L}{2}, 1 + 2x, y\right) y^x + \exp[i\delta(x)] F_1\left(\frac{1}{2} - x - \frac{L}{2}, 1 - 2x, y\right) \frac{1}{y^x} \right\},$$

$$x = i\sqrt{2\varepsilon m_{23}}/a, \quad \delta(x) = \frac{\arg \Gamma(-2x)}{\Gamma(1/2 - x - l/2)} = -\delta(-x), \quad A_\varepsilon = (m_{23}/8\pi\varepsilon)^{1/4},$$

ε — кинетическая энергия разлетающихся ядер, причем при расчетах переходов в сплошной спектр из высоких колебательных состояний молекулы можно использовать их следующую асимптотику [9, 27]:

$$\psi_\varepsilon(r) \sim 2A_\varepsilon \sin \left[\sqrt{2m_{23}(r - r_0) - \ln\left(\frac{L}{a}\right) \frac{1}{r}} \right].$$

В случае одинаковых частиц, $m_2 = m_3$, для амплитуды упругого рассеяния и возбуждения имеем

$$M_{if} = 2 \int \varphi_f^*(r) \left[\frac{\cos(pr/2) \cos(p_0r/2)}{\alpha + ip_0 + \exp(ip_0r)/r} + \frac{\sin(pr/2) \sin(p_0r/2)}{\alpha + ip_0 + \exp(ip_0r)/r} \right] \varphi_i(r) dr. \quad (2.19)$$

Суммарные сечения всех процессов, включая диссоциацию и всевозможные реакции, происходящие в системе трех частиц, можно получить, используя оптическую теорему [9, 21, 24]. В результате имеем

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{p_0^2} \int |\varphi_0(r)|^2 \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\alpha r + \cos(pr)}{p_0 r + \sin(p_0r)}\right)^2} + \frac{1}{1 + \left(\frac{\alpha r + \cos(pr)}{p_0 r - \sin(p_0r)}\right)^2} \right] dr, \quad (2.20)$$

что совпадает с выражениями, полученными в работах [3–8].

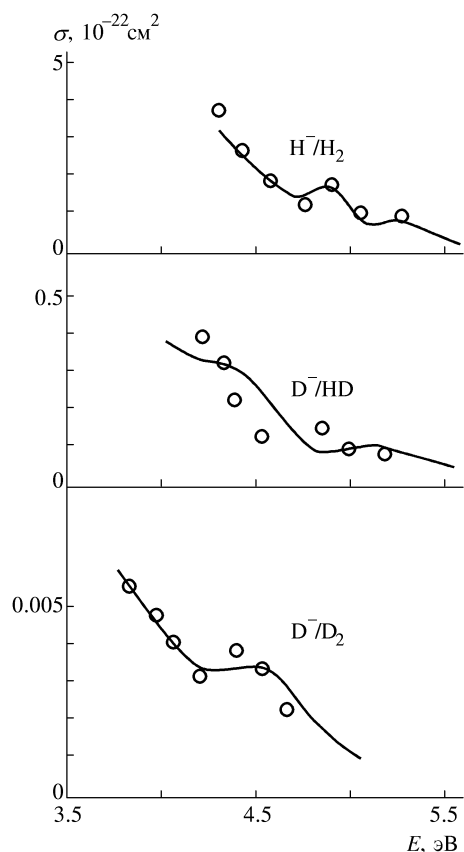


Рис. 1. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам водорода и их изотопозамещенным аналогам: точки — экспериментальные данные [28], линии — результаты расчетов настоящей работы

Выражения (2.19), (2.20) воспроизводят основные особенности в сечениях процессов, в частности, процессов, происходящих при столкновениях электронов с двухатомными молекулами. Например, при столкновении электронов с гомоядерными ($m_2 = m_3$) молекулами в знаменателях функций f_i при фиксированных значениях r и изменении импульса p_0 возможны случаи, когда

$$\text{Re}[J_{\pm}(p_0)] = \alpha + ip_0 \pm \exp(ip_0 r)/r = 0.$$

Этим точкам соответствуют резонансные максимумы функций F_i , что приводит к появлению максимумов в сечениях всех процессов, а также и в σ_{tot} . Кроме того, наличие отношения $\sqrt{m_{23}/m_1}$ в показателе экспоненты для амплитуд реакций приводит к появлению заметного изотопического эффекта, впервые предсказанного Демковым [5] и отчетливо наблюдаемого в эксперименте [28].

Как отмечалось выше, все особенности сечений процессов (2.6) выражаются в терминах многократ-

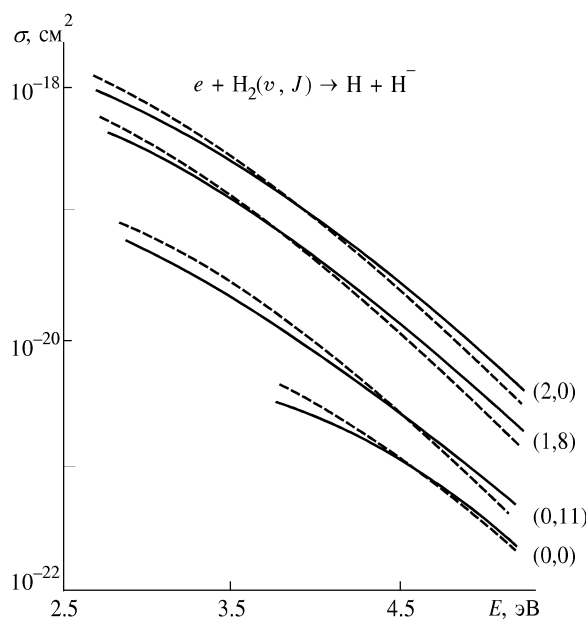


Рис. 2. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам водорода, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: штриховые линии — результаты расчетов работы [10], сплошные — результаты расчетов настоящей работы

ного рассеяния, действие которого характеризуется членом $\exp(ip_0 r)/r$ в функциях F_i .

Однако, как было отмечено выше, традиционная интерпретация резонансных явлений при взаимодействии электронов или атомов с молекулами основана на предположении об образовании в процессе столкновения переходных комплексов. Связь между приближением многократного рассеяния и теорией переходного состояния непосредственно просматривается, если учесть, что мнимые нули функции $J_{\pm}(p_0)$ определяют квазистационарные термы переходного состояния [9, 21], а комплексные нули соответствуют продолжению термов в область квазистационарных состояний.

Еще один метод [9] получения аналитического решения системы интегральных уравнений (2.2) состоит в том, что сначала осуществляется предельный переход при $m/M \rightarrow 0$ непосредственно в уравнениях (2.2), а затем используется приближение сепарабельных потенциалов. В этом случае в качестве независимых переменных удобно выбрать \mathbf{p}_2 и \mathbf{p}_3 .

Аналогично можно получить аналитические решения уравнений (2.2) в случае, когда имеется одна тяжелая частица, $m_3 \equiv M$, и две одинаковые легкие, $m_1 = m_2 \equiv M$, например в случае рассеяния электрона на атоме водорода. В этом случае неза-

висимыми переменными удобно считать импульсы легких частиц \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 .

Необходимо отметить, что при получении аналитических решений систем уравнений (2.2), (2.14) использовалась малость отношения масс и те или иные модели для T -матрицы или функций Грина. Это несомненно является основным достоинством формулировки этих уравнений, что позволяет явно выделить объекты, для которых необходимо построить приближенные выражения.

Кроме того, при рассмотрении ряда предельных случаев, таких как одна легкая частица и две одинаковые тяжелые или одна тяжелая и две одинаковые легкие, появляется выделенная система координат, через которые выражаются характеристики всех динамических процессов, происходящих в подобных системах.

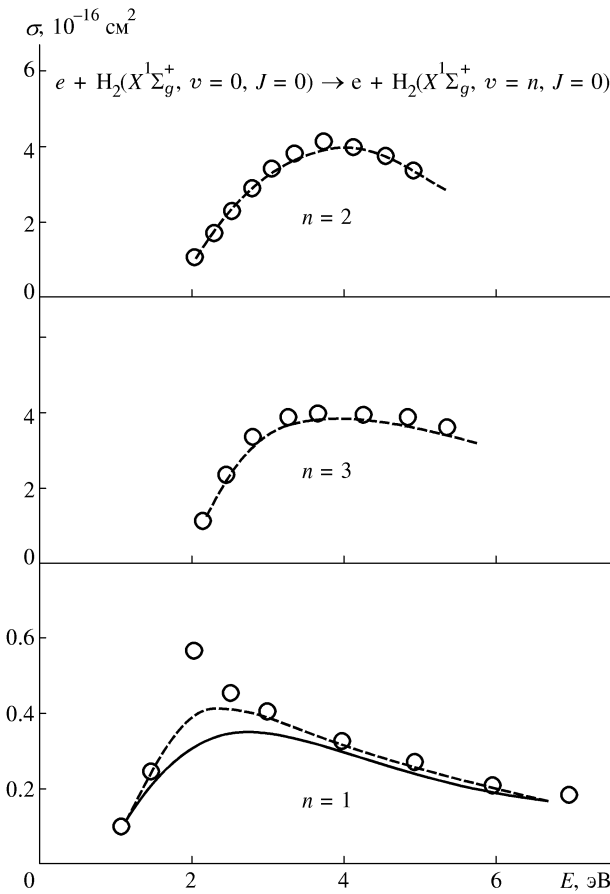


Рис. 3. Колебательное возбуждение молекул водорода электронами: точки — экспериментальные данные [28], сплошные линии — результаты расчетов настоящей работы, штриховые — расчет в квазиклассическом приближении [3]

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов сечений процессов рассеяния электронов на молекулах водорода и их изотопозамещенных аналогах (рис. 1–4), галогеноводородов (рис. 5, 6), азота (рис. 7, 8), лития (рис. 9) и натрия (рис. 10), находящихся как в основных так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях, представлены на рис. 1–10. Расчеты проведены как в приближении потенциалов нулевого радиуса, так и в более общем случае сепарабельных потенциалов. Видно, что сечения этих процессов хорошо воспроизводятся формулами (2.7)–(2.9), которые дают как количественное описание процессов (1.1), (2.6), так и качественную картину явления, состоящего в том, что в рамках этого приближения удастся достаточно точно учесть действие многократного рассеяния.

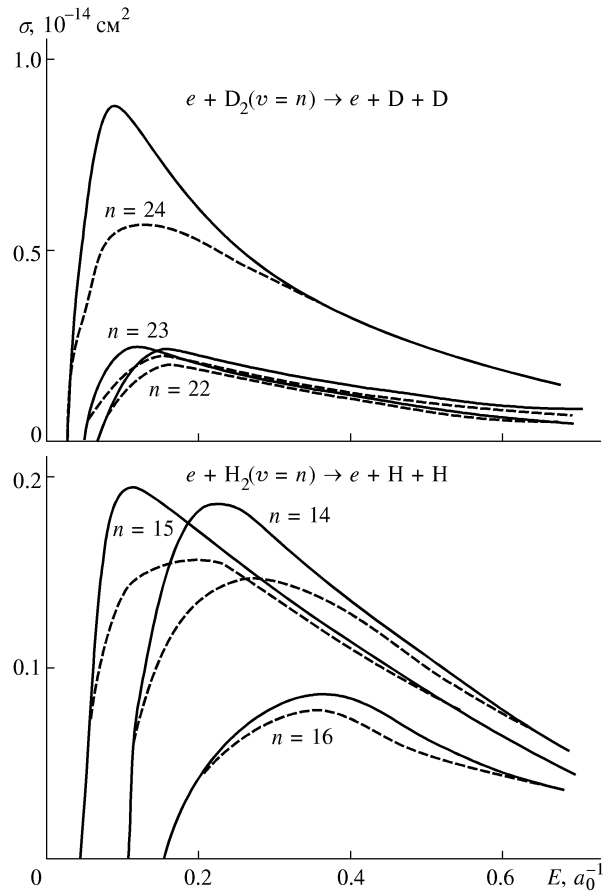


Рис. 4. Диссоциация колебательно-возбужденных молекул водорода и дейтерия электронами: штриховые линии — результаты расчетов в приближении потенциалов нулевого радиуса [27], сплошные — результаты расчетов настоящей работы

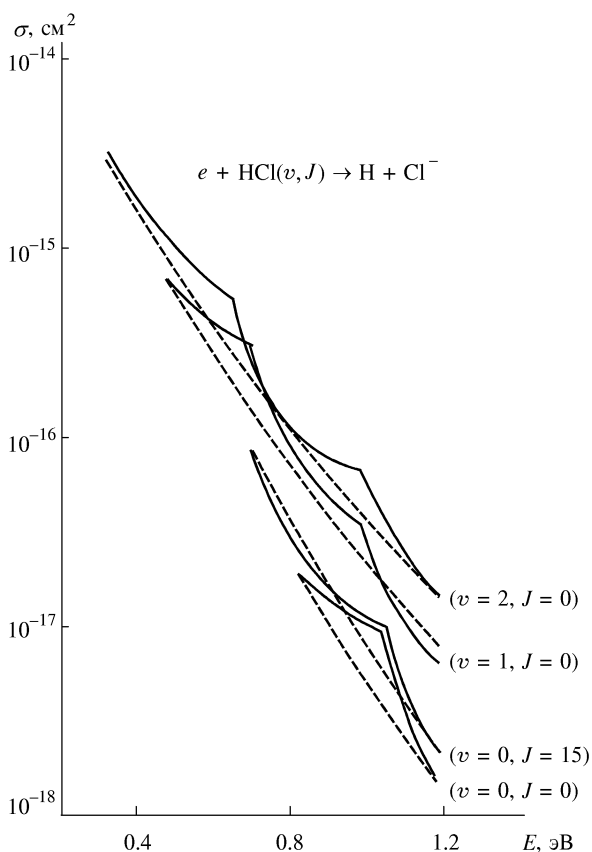


Рис. 5. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам HCl, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: сплошные линии — результаты расчетов работы [10], штриховые — результаты расчетов настоящей работы

В этом же приближении проявляется изотопический эффект, впервые предсказанный Демковым [5] (рис. 1, 2).

Отметим, что результаты расчетов сечений процессов (2.6) в приближении однократного рассеяния [9] сильно отличаются от экспериментальных данных, что является следствием неприменимости приближения однократного рассеяния и необходимости учета многократного.

На рис. 1 представлены результаты расчетов сечений диссоциативного прилипания электрона к молекулам водорода и их изотопозамещенным модификациям, выполненных на основе численного решения системы уравнений (2.2) при помощи метода, изложенного в [9, 29]. Получены немонотонные зависимости сечений процессов диссоциативного прилипания от энергии. Это указывает на наличие пороговых особенностей в сечениях реакций, происходящих в системе трех частиц, которые наиболее ярко

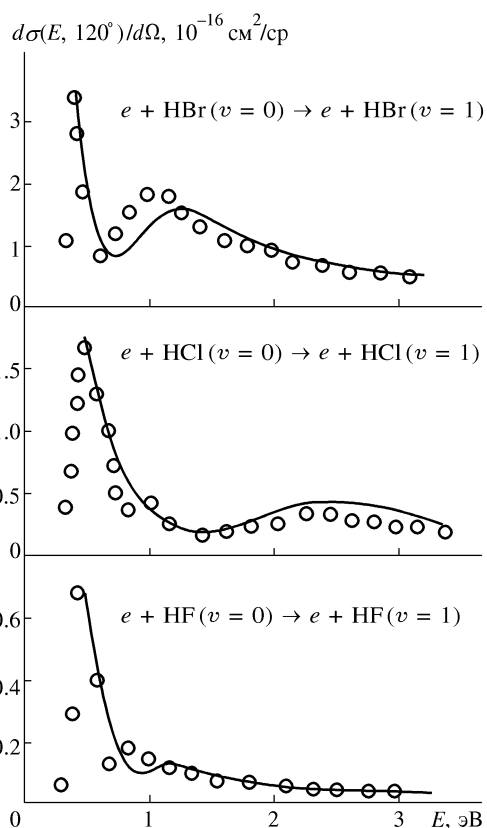


Рис. 6. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов (HBr, HCl, HF) электронами: точки — экспериментальные данные [28], линии — результаты расчетов настоящей работы

проявляются в системах, состоящих из двух одинаковых тяжелых и одной легкой частицы.

Сравнение проведенных расчетов [9, 23] с экспериментальными данными [28] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы при помощи потенциалов, приведенных выше, в рамках многократного рассеяния позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности).

Отметим, что в настоящее время для расчетов сечений процессов, происходящих при взаимодействии электронов с молекулами [1–8, 10–14], существуют различные теории, для которых в качестве исходных данных необходимы термы молекулярных отрицательных ионов и ряд других эмпирических параметров. Однако выполнение конкретных расчетов согласно этим теориям даже для двухатомных молекул во многих случаях оказывается невозможным ввиду отсутствия этих данных для подавляющего большинства молекул. Кроме того, существует

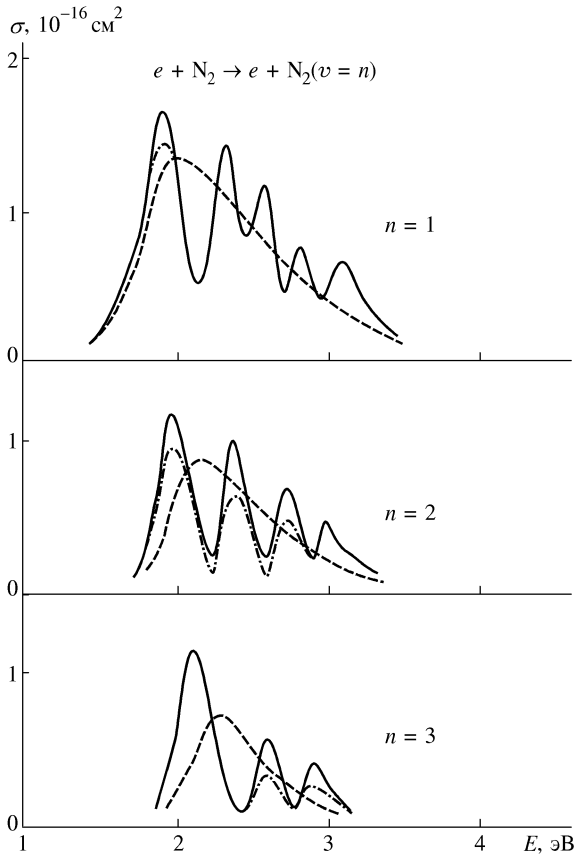


Рис. 7. Колебательное возбуждение молекул азота электронами: сплошные линии – экспериментальные данные [28], штрихпунктирные – результаты расчетов в квазиклассическом приближении [3], штриховые – результаты расчетов настоящей работы

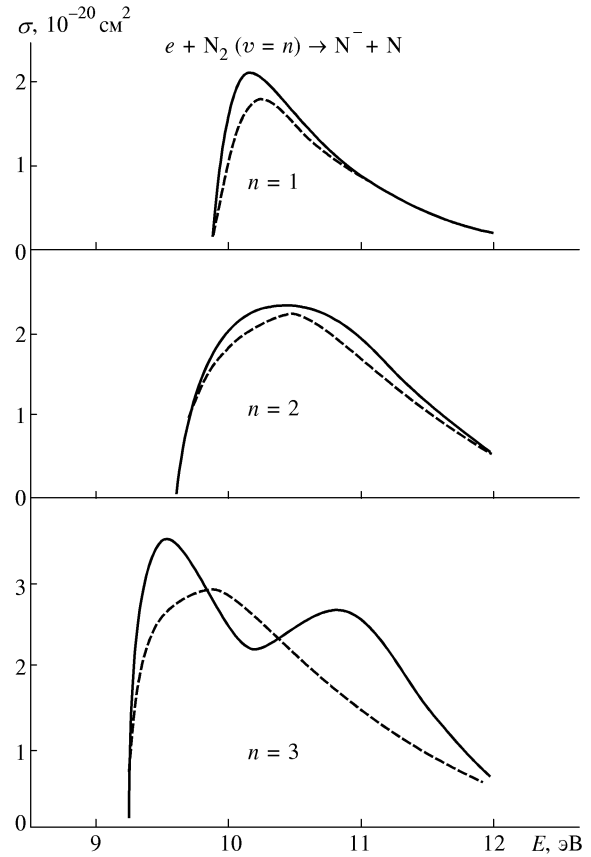


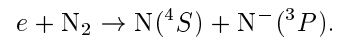
Рис. 8. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам азота, первоначально находящимся в возбужденных колебательных состояниях: сплошные линии – результаты расчетов работы [11], штриховые – результаты расчетов настоящей работы

большая разница между результатами эксперимента и результатами подобных расчетов, что наглядно демонстрируют расчеты, выполненные на основе модели Фирсова–Смирнова [4], в которых используются приближенные значения энергии и ширины квазистационарного терма N_2^- , полученные в приближении потенциалов нулевого радиуса. При энергии ниже порога диссоциации получились слишком большие значения сечений, тогда как при энергии выше порога согласие между экспериментом и нашими расчетами значительно лучше.

Таким образом, именно в этом случае явно проявляются преимущества подхода, основанного на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц, в котором в качестве исходных данных необходимы парные T -матрицы, которые могут быть построены на основе парных потенциалов взаимодействия и волновых функций, соответствующих исходному состоянию процесса рассеяния.

На рис. 7, 8 представлены результаты расчетов сечений столкновений электронов с молекулами азота, выполненные на основе квантовой теории рассеяния в системе трех тел, экспериментальные данные [28], результаты квазиклассических расчетов [3] и расчетов, выполненных в приближении сильной связи [9, 11].

Отличительной особенностью процесса ДП электрона к молекуле азота является тот факт, что в результате реакции отрицательный ион азота образуется в p -состоянии:



Поэтому для описания такой реакции в сепаратном приближении необходимо использовать потенциалы (2.10) с формфакторами вида [11]

$$g(k) = [1 + \mu k Y_{10}(\rho)] / (k^2 + \beta^2).$$

Формулы, связывающие параметры λ, μ, β с

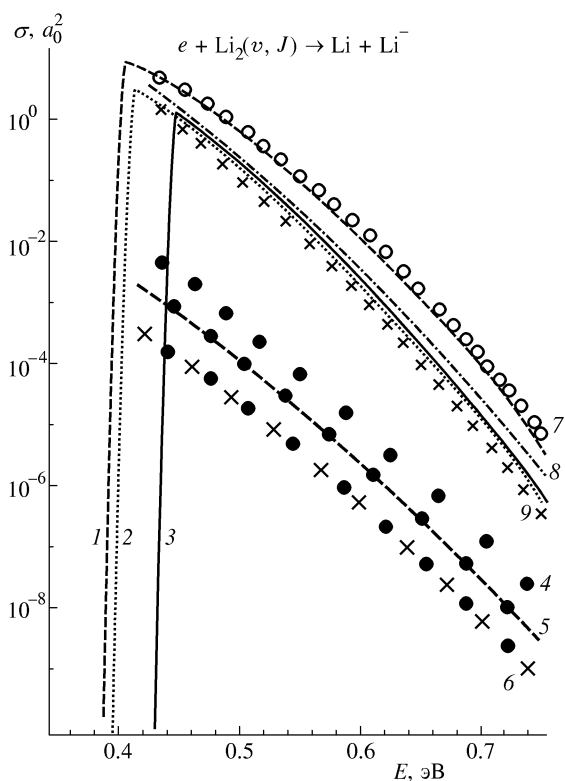


Рис. 9. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам лития, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: 1, 2, 3 — результаты расчетов работы [12], 4, 5, 6 — результаты расчетов настоящей работы в приближении потенциалов нулевого радиуса, 7, 8, 9 — результаты расчетов настоящей работы в приближении сепарабельных потенциалов (1.2)

энергией связи, длиной рассеяния и эффективным радиусом, приведены в [8].

К сожалению, в настоящее время из эксперимента известны лишь энергии связи [7, 28], а для длины рассеяния существуют только теоретические оценки [30]. Что касается эффективного радиуса, то для него не существует ни экспериментальных данных, ни теоретических оценок. Поэтому для определения эффективного радиуса и других необходимых параметров использовалась абсолютная величина сечения ДП электрона к молекуле азота [9, 11].

Потенциал взаимодействия между атомами молекулы моделировался потенциалом Морзе. Для построения сепарабельной T -матрицы по этому потенциалу применялся метод Бейтмана, изложенный выше, а для численного решения системы интегральных уравнений в этом приближении применялся метод, описанный в [9, 29].

Сравнение результатов расчетов с эксперимен-

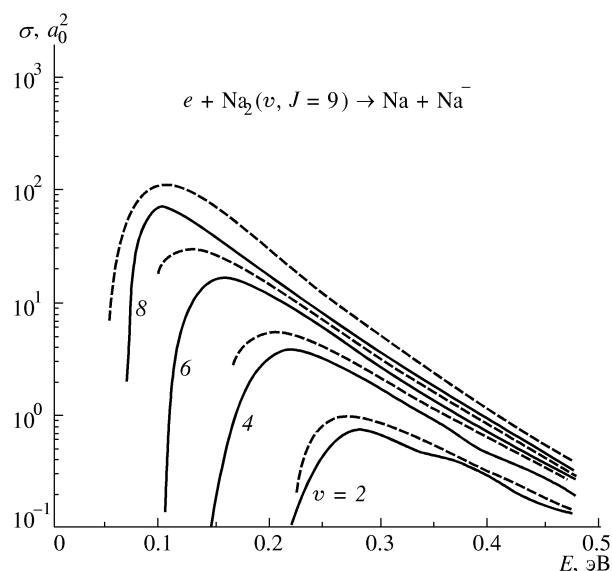


Рис. 10. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам натрия, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: сплошные линии — результаты расчетов работы [13], штриховые — результаты расчетов настоящей работы в приближении сепарабельных потенциалов (1.2)

тальными данными [11, 28] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с атомами, составляющими молекулу, при помощи нелокальных сепарабельных потенциалов (2.11), (2.12) позволяет получить удовлетворительное согласие с данными эксперимента в среднем, что является естественным вследствие свойств нелокальных потенциалов. Необходимо также отметить, что выбор параметров сепарабельных потенциалов с использованием экспериментальных данных [9, 11, 28] дает возможность рассчитать всевозможные процессы столкновения электронов с молекулами, что и подтверждает самосогласованность предложенной модели.

В случае ДП электронов к колебательно-вращательно возбужденным молекулам лития, натрия, азота и галогеноводородов (рис. 5, 8–10) при определенной энергии налетающих электронов расчеты показывают, что колебательное возбуждение молекул является преобладающим по сравнению с их вращательным возбуждением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 98-002-17266) и Академии наук Тайваня (проект NCS-85-2112-M-007-009).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. G. Christophorou, *Electron molecule interaction and their application*, Acad. Press, New York (1984).
2. A. Chutjian, A. Garscadden, and J. M. Wadehra, *Phys. Rep.* **264**, 393 (1996).
3. А. К. Казанский, И. И. Фабрикант, *УФН* **143**, 602 (1984).
4. Е. Илленбергер, Б. М. Смирнов, *УФН* **168**, 731 (1998).
5. Yu. N. Demkov, *Phys. Lett.* **15**, 235 (1965).
6. W. Domcke, *Phys. Rep.* **208**, 98 (1991).
7. A. Herzenberg, *Electron-molecular collision*, Plenum, New York (1984), p. 191.
8. Yu. N. Demkov, V. N. Ostrovskii, *Zero-range potentials and their application in atomic physics*, Plenum, New York (1988).
9. S. Pozdneeв, *Nova Sci. Publ.* **212**, 99 (1996).
10. J. M. Waderha and J. N. Bardsley, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1791, 1795 (1978). S. Pozdneeв and G. F. Drukarev, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **13**, 2611 (1980).
11. A. Huetz, F. Grestean, J. Mazeau et al., *J. Chem. Phys.* **72**, 2597 (1980). S. Pozdneeв, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **16**, 867 (1983).
12. J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **41**, 3607 (1990).
13. M. Kulz, M. Keil, B. Kortyna et al., *Phys. Rev. A* **53**, 3324 (1996).
14. Е. Е. Никитин, *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*, Химия, Москва (1970).
15. С. А. Позднеев, *ХВЭ* **18**, 290 (1984).
16. С. А. Позднеев, *ЖЭТФ* **77**, 38 (1979).
17. Н. Ф. Степанов, В. И. Пупышев, *Квантовая механика молекул и квантовая химия*, Изд-во МГУ, Москва (1991). Н. Ф. Степанов, *Соросовский образовательный журнал*, вып. 10, 33 (1996). А. И. Немухин, там же, вып. 6, 48 (1998).
18. С. П. Меркурьев, Л. Д. Фаддеев, *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц*, Наука, Москва (1985).
19. V. Efimov, *Nucl. Phys. A* **362**, 1024 (1981).
20. K. P. Huber and G. Gerzberg, *Constants of diatomic molecules*, Springer, New Jersey (1979).
21. Г. Ф. Друкарев, *ЖЭТФ* **67**, 38 (1974).
22. D. A. Micha, *Adv. Chem. Phys.* **30**, 7 (1975).
23. С. А. Позднеев, *Краткие сообщения по физике*, вып. 6, 61 (1987).
24. В. Б. Беляев, *Лекции по теории малочастичных систем*, Энергоиздат, Москва (1986).
25. А. М. Веселова, С. П. Меркурьев, Л. Д. Фаддеев, *Дифракционное взаимодействие адронов с ядрами*, Наук. думка, Киев (1987), с. 107.
26. М. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям*, Наука, Москва (1979).
27. Р. И. Бойкова, *Вестник ЛГУ, Физика, Химия*, вып. 10, 31 (1977).
28. G. J. Schultz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973).
29. N. M. Larson and J. H. Netherington, *Phys. Rev. C* **9**, 699 (1974).
30. Н. Б. Березина, Ю. Н. Демков, *ЖЭТФ* **68**, 848 (1975).