

РЕЗОНАНСЫ В РАССЕЯНИИ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ

С. А. Позднеев*

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

Поступила в редакцию 21 октября 2003 г.

Представлены основные особенности резонансного рассеяния электронов молекулами и определение резонансов, основанные на теории столкновения в системе двух тел, а также определение резонансов, возникающих при столкновении в системе нескольких тел. Исследованы закономерности возникновения этих резонансов и их характеристики. Представлены результаты расчетов этих резонансных процессов, происходящих при столкновениях электронов с двухатомными молекулами, выполненных на основе квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел. Результаты проведенных расчетов сечений столкновений резонансных процессов электронов с молекулами сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов, использующих иные приближения.

PACS: 34.10.+x, 34.80.Gt, 34.80.Ht

1. ВВЕДЕНИЕ

В любой области физики, от молекулярной до физики элементарных частиц, существуют резонансы, приводящие к богатству и своеобразию физической картины явлений. Понятие резонанса является одним из основных в квантовой физике. Термину резонанс можно придать достаточно широкий смысл, включая в него и стабильные уровни, подражая их влияние на процессы рассеяния [1, 2]. Особая роль отводится резонансам в физике необратимых процессов. В этом случае, согласно теореме Пуанкаре [3], резонансы являются причиной неинтегрируемости большинства динамических систем.

Теоретическое объяснение резонансов и их параметров в принципе может быть построено на основе сил взаимодействия между частицами, считающимися элементарными в данных процессах. Например, резонансные процессы в атомной физике определяются силами взаимодействия между электронами и ядрами, а резонансы в ядерной физике — силами между нуклонами.

Резонансом в рассеянии называют любой пик на экспериментальной кривой сечения рассеяния. Резонанс характеризуется моментом, четностью, спином, временем жизни и т. д. Достаточно часто при столкновении электронов с молекулами образуются

метастабильные отрицательные молекулярные ионы, которые также традиционно называются молекулярными резонансами [4–11]. В этом случае, в силу того что атомы движутся медленно по сравнению с электронами, систему электрон + молекула можно рассматривать как квазимолекулу, электронная оболочка которой в каждый момент времени соответствует как бы стационарному состоянию такой квазимолекулы. Это соответствует хорошо известному адиабатическому приближению в квантовой механике и приводит к тому, что в обычных условиях при столкновении электронов, атомов или ионов с молекулами затруднены различные электронные переходы — возбуждение, ионизация, перезарядка. А для того чтобы такой обмен мог произойти, необходимо выполнение условия [5, 6] $\Delta E \Delta \tau \sim \hbar$, где ΔE — изменение энергии квазимолекулы, $\Delta \tau$ — время столкновения. Таким образом, при медленных столкновениях, когда $\Delta \tau$ велико, переходы могут происходить, только если ΔE мало, т. е. два состояния квазимолекулы до и после столкновения должны быть близки, и такой процесс также называется резонансным. Данная трактовка резонанса раскрывает связь между равновесием и динамикой, с одной стороны, и физикой диссипативных процессов — с другой [12].

Важность резонансных процессов определяется тем, что на них основаны все практические применения экспериментальных исследований, так как имен-

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

но резонансные процессы характеризуются большими сечениями или временами жизни по сравнению с нерезонансными и играют важную роль в низкотемпературной плазме (определяют появление и исчезновение возбужденных и заряженных частиц, т. е. определяют оптические и электрические свойства плазмы), в управляемом термоядерном синтезе, мю-катализе и т. п. [4–12].

Исходя из теории столкновений в системе двух тел, в которой молекула-мишень рассматривается как силовой центр, различают следующие типы резонансов [4–11].

1. Резонанс формы — резонанс, возникающий в случае, когда налетающий электрон оказывается захваченным на квазистационарный уровень, отделенный от уровня сплошного спектра центробежным барьером, который образуется комбинацией полей притяжения и отталкивания молекулы-мишени. Этот тип резонанса возникает только в том случае, если электрон обладает моментом количества движения относительно молекулы-мишени. В случае низкоэнергетического s -рассеяния ($l = 0$) захват электрона невозможен, и в этом случае резонанс формы отсутствует.

2. Колебательно-возбужденный резонанс возникает тогда, когда налетающий электрон возбуждает колебания молекулы-мишени и оказывается временно связанным. В этом случае кинетическая энергия электрона непосредственно переходит в колебательную энергию движения ядер молекулярного отрицательного иона, и таким образом этот тип резонанса связан с нарушением принципа Борна–Опенгеймера. Времена жизни таких резонансных состояний чрезвычайно велики (особенно для многоатомных молекул) и достигают десятков микросекунд.

3. Электронно-возбужденный резонанс возникает тогда, когда налетающий электрон возбуждает электронную систему молекулы-мишени, и также оказывается временно связанным. В этом случае отрыв электрона невозможен, до тех пор пока молекула остается в возбужденном состоянии. Тем не менее отрыв электрона все же может произойти, если присутствует связь закрытых и открытых каналов.

Теоретическое описание подобных резонансов, возникающих в случае образования метастабильных отрицательных ионов, на основе теории рассеяния в системе двух тел представлено в работах Демкова, Друкарева, Смирнова, Бардсли, Герценберга, Мандла, О'Малея, Фешбаха, Домке и др. [4–11], в которых резонансы определяются как комплексные полюсы матрицы рассеяния, продолженные на нефизический лист энергии, либо как полюсы аналитического продолжения функции Грина.

Неисследованными остаются процессы столкновения электронов с молекулами, происходящие без образования промежуточных комплексов, а также процессы столкновения при тепловых энергиях налетающих электронов, где также наблюдается немонотонная зависимость сечения рассеяния от энергии, причем в этом случае применение стандартных методов расчетов сечений не оправдано вследствие нарушения приближения Борна–Опенгеймера [4–6]. Применение для расчетов этих процессов теории столкновений в системе двух тел сталкивается со значительными трудностями, так как исследуемая система является существенно многочастичной [13, 14].

Поэтому в настоящей работе для описания резонансных процессов, происходящих при столкновениях электрона с молекулами, применяется более последовательный подход, основанный на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц [13, 14]. При этом основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодействием электрона с атомами молекулы, а атомы рассматриваются как силовые центры. Таким образом, сложная многочастичная система, состоящая из электронов и ядер, заменяется системой из нескольких взаимодействующих тел, для описания которой и применяются уравнения Фаддеева [13]. Естественно, что это приближение накладывает определенные ограничения на энергию налетающего электрона — она не должна превосходить энергию ионизации атомов, составляющих молекулу. Но как раз эта область энергий и представляет интерес в связи с существованием резонансных максимумов эффективных сечений процессов столкновений электронов с различными молекулами [4–11].

В этом формализме при определенных условиях резонанс в трехчастичной системе определяется двухчастичными резонансами [1, 13, 14]. Таким образом, причиной возникновения трехчастичных резонансов является существование резонансных состояний в парных подсистемах. Эта не совсем популярная точка зрения связана с тем, что не всегда такая связь присутствует, и даже при наличии такой связи она не всегда может быть явно определена. Впервые это было показано в ядерной физике, физике элементарных частиц, где взаимодействие между частицами, приводящее к появлению резонансов, определяется обменом между частицами тех же самых резонансов, и таким образом резонансы продуцируют сами себя [1, 2].

В атомной физике также существует широкий круг явлений (рассеяние электронов молекулами, связь между кластерами в молекулах биополимеров, бозе-конденсат и т. д. [4–7, 14, 15]), в которых существует связь между резонансами. Эта связь заключается в том, что двухчастичные резонансы приводят к серии трехчастичных резонансов. Своеобразие этого явления состоит в том, что чем более сильным является двухчастичный резонанс, тем больше трехчастичных резонансов он продуцирует. Как показали исследования [1, 14, 15], подобные резонансные состояния в многочастичных системах приводят к аномально большим скоростям химических реакций, динамическому связыванию невзаимодействующих частиц и т. д. [14–16]. Важность исследования этих состояний непосредственно связана с нахождением энергии связи системы N тел при использовании сведений о подсистемах этой многочастичной системы, т. е. с построением зависимости $E_N = f(E_{N-1}, E_{N-2}, \dots)$ и определением условий образования связанной многочастичной системы при условии, что некоторые подсистемы являются несвязанными [16].

Физическая основа рассматриваемого эффекта представлена в работах [1], где показано следующее.

1. Ярко выражено влияние двухчастичных резонансов на спектр трехчастичной системы, т. е. двухчастичный резонанс способен кардинальным образом перестроить спектр дискретных уровней трех частиц, причем не всякое двухчастичное резонансное состояние способно перестроить спектр трех частиц, а только состояние с размерами $r_{res} \propto (2m_{ij}|e_0|)^{-1/2}$, много большими радиуса действия r_0 (e_0 — энергия связи, m_{ij} — приведенная масса пары частиц). Таким резонансом может быть только s -резонанс ($l = 0$), так как подобные резонансные состояния сильно отличаются от других типов резонансных состояний по размерам. При $e \rightarrow 0$ размер $r_{res} \rightarrow \infty$. Размер резонансного состояния проявляется в рассеянии частиц в виде большой длины рассеяния a и при малом e_0 она равна размеру этого резонансного состояния. Анализируя резонансные состояния с точки зрения их размеров, можно обнаружить, что все они резко отличаются от рассмотренного выше резонанса. Например, состояние, в котором находится система, в парциальной волне с $l \neq 0$ имеет размер порядка радиуса действия сил из-за центробежного барьера, компаунд-резонанс также не обладает большими размерами. Таким образом, двухчастичный s -уровень с малой энергией связи занимает в отношении своих размеров исключительное положение

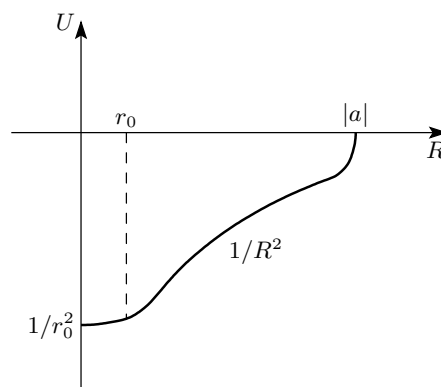


Рис. 1. Эффективный потенциал, отвечающий за резонансы в трехчастичной системе

среди резонансных состояний.

2. Трехчастичные уровни являются стабильными и их число пропорционально $\ln(|a|/r)$. Можно показать [1, 13–15], что взаимодействие, ответственное за появление этих уровней, имеет вид $U \propto A/R^2$, где

$$R^2 = \frac{2}{3}(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2),$$

r_i — расстояние между парой частиц, и действует в интервале (r_0, a) (рис. 1). Константа этого взаимодействия A в общем случае зависит от квантовых чисел трехчастичного состояния, момента, четности, симметрии относительно перестановок частиц. Оценка для A представлена в работах [1, 13–15]. Наибольшее притяжение должно быть при орбитальном моменте трех частиц $L = 0$, так как в этом случае нет центробежных сил. При этом симметрия этого состояния должна быть максимальной, в противном случае волновая функция будет иметь узлы и эта связь уменьшится.

3. Центробежные силы разрушают эффект.
4. Данные состояния обладают максимальной симметрией.
5. Тройные силы не влияют на эффект.
6. Добавление частицы к трехчастичной системе разрушает эффект.
7. Заряд частиц влияет на эффект и в этом случае эффект выражен менее ярко.
8. Для спиновых частиц эффект также выражен менее ярко.

Отметим, что данные необычные состояния трех частиц не зависят от конкретной формы потенциала, т. е. от сил взаимодействия между частицами, и являются универсальными в том смысле, что отражают лишь факт существования резонанса. Таким

образом, какова бы ни была форма парных сил между частицами, если она приводит к двухчастичному s -резонансу с малой энергией, это автоматически ведет к появлению семейства трехчастичных резонансов. Поэтому причина появления трехчастичных уровней состоит в том, что двухчастичный резонанс с большим пространственным размером продуцирует взаимодействие трех частиц, имеющее большой радиус.

Таким образом, количество резонансных состояний в трехчастичной системе определяется только специфическими свойствами парных подсистем.

Наиболее существенно влияют на эффект массы частиц. Имеются три характерных режима: режим одинаковых частиц, режим тяжелого центра и молекулярный режим [1, 13–15].

Режим тяжелого центра имеет место, когда две частицы имеют массы одного порядка m_l , а третья, m_h , намного тяжелее, причем у пары легких частиц нет уровня или они не взаимодействуют между собой, а взаимодействуют только с тяжелой частицей при помощи притягивающего потенциала. В этом случае при бесконечно тяжелой третьей частице имеем случай пары частиц в силовом центре и, естественно, в такой системе трехчастичные уровни не возникают. При этом тяжелая частица не реагирует на движение невзаимодействующих частиц, которые движутся независимо друг от друга в поле неподвижной тяжелой частицы. Поэтому в этом пределе энергия связи трех частиц аддитивно складывается из энергий связи двухчастичных систем. Однако при конечной величине массы тяжелой частицы все три частицы движутся согласованно, оставляя неподвижным центр масс системы. При этом тяжелая частица реагирует на изменение положений двух других частиц, в движении которых возникает корреляция, несмотря на отсутствие прямого взаимодействия между ними. Таким образом, динамическая корреляция в движении связываемых частиц может трактоваться как специфическое притяжение. Необходимо отметить, что подобное динамическое притяжение возникает и в том случае, когда между связываемыми частицами действуют силы отталкивания. Тогда динамическое притяжение компенсирует взаимное отталкивание и приводит к стабилизации системы. Это хорошо видно на примере иона позитрония — e^+e^- [14–16]. В этом случае для любой конечной массы тяжелого центра число уровней

$$N \propto \frac{m_l}{m_h} \ln \frac{1}{e_0 m_l r_0^2}.$$

Особенность этого режима состоит в том, что для

существования трехчастичных уровней необходимы чрезвычайно мелкие уровни в парных подсистемах, в отличие от молекулярного режима, где требования для парных уровней значительно проще и реалистичнее.

В молекулярном режиме, когда легкая частица имеет мелкие уровни при взаимодействии с тяжелыми частицами, число уровней

$$N \propto \sqrt{\frac{m_l}{m_h}} \ln \frac{1}{|e_0| m_l r_0^2},$$

потенциал взаимодействия, создаваемого легкой частицей, имеет вид

$$V \propto \frac{-0.32}{m_l r_{hh}^2},$$

что и представляет собой энергию молекулярного терма. Простейший пример этого режима — система электрон и два нейтральных атома. Образованная таким образом молекула отличается от обычной тем, что ядра совершают колебания в области R , размер которой определяется энергией e_0 мелкого парного уровня, причем кроме колебательных уровней данная система имеет и вращательный спектр. Таким образом, в этом режиме двухчастичные уровни приводят к образованию серии не только колебательных, но и вращательных уровней [1, 13–15].

Необходимо отметить, что такие необычные резонансные состояния проявляют себя в широком диапазоне условий и представляют собой устойчивое явление, которое может быть достаточно надежно идентифицировано и подтверждено экспериментально.

2. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для количественного исследования этих необычных резонансных состояний в случае молекулярного режима используем интегральные уравнения Фаддеева [13]. В рассматриваемом приближении (три частицы — два атома и электрон) они формулируются для трех частей, на которые разбивается полная волновая функция системы трех тел

$$\Psi = \sum_{i=1}^3 \Psi_i,$$

каждая из которых 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 [13, 14]:

$$\Psi_i = \Phi_i \delta_{i1} - G_0(Z) T_i (\Psi_j + \Psi_k), \quad (1)$$

$$i, j, k = 1, 2, 3; 3, 1, 2; 2, 1, 3.$$

Здесь 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:

$$T_i = V_i + V_i G_i T_i, \quad G_i = (h_i - Z_i)^{-1}, \quad (2)$$

$$h_i = \Delta_i + V_i.$$

Для описания движения трех частиц в системе центра инерции воспользуемся общепринятыми координатами Якоби. Необходимо иметь в виду, что в качестве переменных интегрирования в (1) 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, имеют особенности по переменной Z : полюсы, соответствующие дискретному спектру парных подсистем, и разрез по положительной части вещественной оси, порождаемые спектром задачи двух тел, причем явный вид этих особенностей дает спектральное представление T -матрицы. Полюсы T -матрицы, соответствующие дискретному спектру, порождают особенности в компонентах волновых функций Ψ_i , выделяя которые, получим следующее представление:

$$\Psi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0) = \varphi(\mathbf{k}_i) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i^0) - \frac{B_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0; Z)}{p_i^2/2n_i + k_i^2/2m_{jk} - Z}, \quad (3)$$

где

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

Q_j, R_{ji} — гладкие функции своих переменных. Такое разделение особенностей возникает само по себе при численном решении интегральных уравнений. Для однозначного определения функций Q_j, R_{ji} можно поступить следующим образом: подставить Ψ_i в виде (3) в исходные уравнения (1) и приравнять коэффициенты при одинаковых особенностях. 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. Таким образом, сечение процесса упругого рассеяния имеет следующий вид:

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

сечение процессов перестройки —

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

сечение процесса развала на три свободные частицы —

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

где

$$p_f^2 = 2n_i \left(\frac{p_i^{02}}{2n_i} - \kappa_1^2 - \kappa_i^2 \right).$$

Основное преимущество уравнений Фаддеева (1) состоит в том, что:

1) в результате решения мы одновременно получаем амплитуды и сечения всех процессов, происходящих в трехчастичной системе;

2) точность определения связанных состояний при решении уравнений Фаддеева значительно выше, чем точность, получаемая при решении уравнений Шредингера. Эта особенность связана с тем, что уравнения (1) сформулированы для компонент волновой функции и тем самым учитывают возможные асимптотики трехчастичной системы;

3) они позволяют математически корректно исследовать процессы рассеяния, в которых в начальном состоянии находятся три свободные частицы [12, 13], что невозможно сделать во всех предлагавшихся ранее подходах [5–11]:

$$1 + 2 + 3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 1 + (2, 3) \text{ — процессы упругого рассеяния,} \\ 1 + (2, 3)^* \text{ — процессы возбуждения,} \\ 3 + (1, 2)^* \\ 2 + (1, 3)^* \end{array} \right\} \text{ — процессы перестройки с возбуждением,} \\ 1 + 2 + 3 \text{ — процессы ионизации.}$$

В этом случае для волновой функции имеем следующее представление [13–15]:

$$\Psi_0(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}^0, \mathbf{p}^0) = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}^0)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}^0) - \frac{\sum_{i,j} M_{i,j} \left(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}^0, \mathbf{p}^0; \frac{k^{02}}{2m} + \frac{p^{02}}{2n} + i0 \right)}{\frac{p^2}{2n} + \frac{k^2}{2m} - \frac{k^{02}}{2m} + \frac{p^{02}}{2n} + i0},$$

а функции $M_{i,j}$ удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$M_{i,j}(Z) = \delta_{i,j}T_i(Z) + T_i(Z)G_0(Z) \sum_{k \neq i} M_{k,j}(Z).$$

Для сечений этих процессов получаем следующие выражения [13–15]:

$$S_{00}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}', \mathbf{p}') = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') - 2\pi i \delta \left(\frac{p^2}{2n} + \frac{k^2}{2m} - \frac{p'^2}{2n} - \frac{k'^2}{2m} \right) \times \sum_{i,j} M_{i,j} \left(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}', \mathbf{p}'; \frac{k'^2}{2m} + \frac{p'^2}{2n} + i0 \right)$$

— соответствует процессам, когда в начальном и конечном состояниях находятся три свободные частицы,

$$S_{0s_i}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}'_i) = 2\pi i \delta \left(\frac{p^2}{2n} + \frac{k^2}{2m} + \kappa_{s_i}^2 - \frac{p_i'^2}{2n_i} \right) \times \sum_k Q_{k,i}^{s_i} \left(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}'_i; -\kappa_{s_i}^2 + \frac{p_i'^2}{2n_i} - i0 \right) + \sum_{s_k} \psi_{s_k}(\mathbf{k}_k) R_{k,i}^{s_k s_i} \left(\mathbf{p}; \mathbf{p}'_i; -\kappa_{s_i}^2 + \frac{p_i'^2}{2n_i} + i0 \right),$$

$$S_{s_i 0}(\mathbf{p}_i; \mathbf{k}', \mathbf{p}') = 2\pi i \delta \left(-\kappa_{s_i}^2 + \frac{p_i'^2}{2n_i} - \frac{p'^2}{2n} - \frac{k'^2}{2m} \right) \times \sum_j \tilde{Q}_{j,i}^{s_i} \left(\mathbf{p}_i; \mathbf{k}', \mathbf{p}'; \frac{k'^2}{2m} + \frac{p'^2}{2n} + i0 \right) + \sum_{s_j} \psi_{s_j}(\mathbf{k}'_j) R_{ij}^{s_i s_j} \left(\mathbf{p}_i; \mathbf{p}'_i; \frac{k'^2}{2m} + \frac{p'^2}{2n} + i0 \right),$$

— соответствуют процессам, когда либо в начальном, либо в конечном состоянии присутствует связанная пара частиц s_j . Уравнения для функций Q_{ij} , \tilde{Q}_{ij} и R_{ij} аналогичны уравнениям для $M_{i,j}$ и представлены в работах [13–15].

Необходимо отметить, что в интегральных уравнениях (1) в явном виде потенциалы не участвуют, в них содержится более общая характеристика T -матрицы. Эти T -матрицы связаны с потенциалами при помощи уравнений Липмана–Швингера (2). Поэтому, хотя в данном методе формально и используются потенциалы, по существу моделируются T -матрицы, для построения которых и применяется метод Бейтмана [13, 14], справедливый для любого локального потенциала. Этот метод значительно упрощает численное решение системы интегральных уравнений (1), а в некоторых случаях позволяет получить и аналитическое решение [13–17].

Интегральные уравнения (1) обладают хорошими (с математической точки зрения) свойствами, такими как фредгольмовость, однозначная разрешимость и т. д., только при определенных условиях на двухчастичные данные [13]:

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

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

2) точка $Z = 0$ не является особой точкой для уравнений (2), 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 оно выполняется практически для всех реальных физических потенциалов.

Кулоновские потенциалы и потенциалы твердого тела не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенности в T -матрицах типа $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^{-2}$, а потенциалы жесткого тела — к медленному убыванию T -матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (1) при $Z = 0$, что приводит к рассматриваемому выше эффекту Ефимова, заключающемуся в том, что при определенных условиях в системе трех частиц может возникнуть бесконечный дискретный спектр. Подобная ситуация возникает в случае рассеяния электронов двухатомными молекулами, где был экспериментально обнаружен этот эффект, причем рассматриваемое трехчастичное приближение достаточно естественным путем воспроизводит эти экспериментальные данные.

Подчеркнем еще раз, что данное приближение представляется разумным при энергиях налетающе-

го электрона меньших, чем энергия электронного возбуждения молекулы.

В качестве исходных данных в подобной постановке задачи используются парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц. В качестве парных потенциалов взаимодействия электронов с атомами молекулы применялись потенциалы вида

$$V(r) = \frac{\lambda \exp(-\beta r)}{r}, \quad (4)$$

параметры которых определялись на основе энергии связи электрона в отрицательном ионе, длин рассеяния и эффективного радиуса. Учет спина (в случае гомоядерных молекул) осуществлялся следующим образом. В качестве длины рассеяния использовалась величина [5, 6, 14–17]

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

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

Парные потенциалы взаимодействия между атомами в молекулах моделировались потенциалами Морзе

$$V(r) = D (1 - \exp(-\alpha(r - r_0))), \quad (5)$$

параметры которых определялись на основе спектроскопических данных [18].

Численное решение интегральных уравнений (1) представляет определенные трудности, из-за того что ядра интегральных уравнений (1) содержат следующие типы особенностей:

1) точки ветвления типа квадратного корня, которые соответствуют порогам двухчастичных процессов;

2) полюсы, определяющие связанные состояния двухчастичных подсистем в парных T -матрицах;

3) логарифмические особенности. Положение этих особенностей и их вид зависят от вида парных потенциалов взаимодействия, масс сталкивающихся частиц и полной энергии трехчастичной системы.

Поэтому различные методы численного решения уравнений (1) основаны на:

1) обходе особенностей при помощи деформации контура интегрирования в комплексную плоскость. Это возможно только в том случае, когда парные потенциалы заданы в аналитической форме и не вносят дополнительных особенностей в ядра уравнений (1), что возникает, например, с потенциалами типа прямоугольной ямы и твердого кора;

2) применении метода интегрирования вдоль действительной оси, причем в этом случае необходима аппроксимация решения в окрестности этих особенностей, которая основана либо на суммировании борновских рядов при помощи паде-аппроксимант, либо на аппроксимации решения интерполяционными полиномами, либо на применении для этих целей методов моментов;

3) применении различного рода вариационных принципов, методов коллокации, методов искусственного выделения особенностей и т. д.

Все упомянутые выше методы имеют один общий недостаток — они применимы только для какой-либо одной конкретной трехчастичной системы. В основном это расчеты связанных состояний или состояний рассеяния трех одинаковых частиц.

В данной работе предлагается достаточно универсальный метод решения системы уравнений (1) для случая расчета как связанных состояний, так и состояний рассеяния систем с произвольными массами, взаимодействующих посредством произвольных парных короткодействующих потенциалов, которые могут быть заданы и в численном виде. В предлагаемом методе область определения неизвестной функции разбивается на ряд промежутков, в каждом из которых она аппроксимируется при помощи соответствующих интерполяционных полиномов. Представленный метод решения системы уравнений (1) является модификацией стандартного метода решения интегральных уравнений, в котором для решения (1) предлагается замена интеграла в правой части при помощи какой-либо квадратурной формулы. В результате приходим к системе алгебраических уравнений для значений искомой функции в узлах квадратурной формулы. В предложенном методе область определения искомой функции разбивается на ряд отрезков, в каждом из которых она определяется при помощи интерполяционных полиномов, воспроизводящих правильное поведение функции в окрестности особенностей, рассмотренных выше, а затем выполняется интегрирование по квадратурным формулам. Для реализации предлагаемого численного метода решения системы интегральных уравнений (1) использовался пакет соответствующих прикладных программ [13–15].

Результаты расчетов этих резонансных процессов рассмотрим на примере расчета сечений простейшей реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода. Эти результаты представлены на рис. 2 вместе с последними экспериментальными данными [4, 19–21] и расчетами, выполненными на основе других приближений [5–11]. Пока-

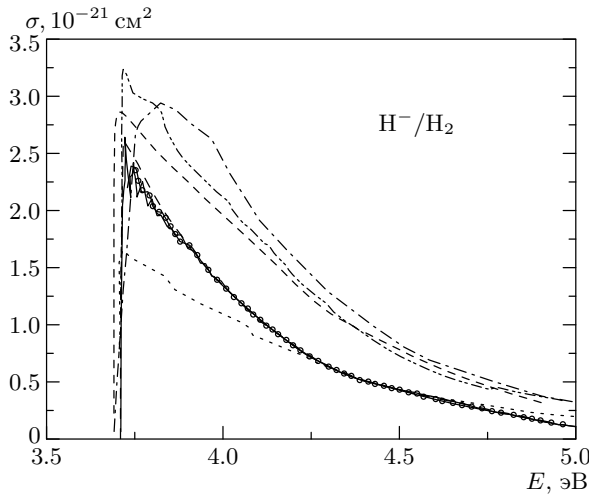


Рис. 2. Зависимости сечения процесса диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода от энергии налетающих электронов: экспериментальные данные [19] — сплошная линия, результаты расчетов [11] — мелкие штрихи, [7, 10] — крупные штрихи, [10, 26] — штрих-пунктирная линия, [21] — пунктирная, [20] — штрих-двойной пунктир, результаты расчетов настоящей работы — кружки

занные результаты подтверждают наличие рассмотренных выше резонансных состояний в этой системе. Здесь следует отметить, что впервые экспериментальные данные по обнаружению трехчастичных резонансных состояний представлены в работе [3] в случае реакции диссоциативного прилипания электрона к молекулам водорода. Однако в этих экспериментах в связи с распределением электронного пучка по энергиям порядка 0.1 эВ была обнаружена только немонотонность зависимости сечения диссоциативного прилипания от энергии, которая и была подтверждена в теоретических расчетах, опубликованных более 20 лет назад [14, 17]. Только в недавних экспериментальных исследованиях [19], в которых применялась специальная методика по стабилизации электронного пучка по энергии (\sim мэВ), была подтверждена осцилляционная структура сечений диссоциативного прилипания.

Для оценки влияния зарядов частиц на эффект рассмотрим рассеяние электронов на молекулах галогеноводородов. В связи с тем, что электронное сродство к атому водорода значительно меньше, чем электронное сродство в атоме галогена [18], молекулы галогеноводородов можно представить как систему, состоящую из протона и отрицательного иона галогена. Таким образом, в предлагаемом подходе

основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодействием налетающего электрона с протоном и отрицательным ионом галогена. 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 нескольких частиц. Естественно, данное приближение справедливо при энергиях налетающего электрона, меньших энергии электронного возбуждения молекулы.

Основные сложности расчетов сечений в рассматриваемом приближении связаны с дальнедействующими кулоновскими потенциалами взаимодействия между налетающим электроном, протоном и отрицательным ионом галогена. Как было показано выше, непосредственное применение интегральных уравнений Фаддеева в этом случае невозможно — необходима либо модификация этих уравнений, либо использование дифференциальной формулировки уравнений Фаддеева в координатном пространстве [13–15]. Здесь следует отметить, что в общем случае рассеяния электрона на молекулах галогеноводородов в рассматриваемом приближении,

$$e + (\text{H}^+ \text{G}^-) \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} e + (\text{H}^+ \text{G}^-) \text{ — процессы упругого рассеяния,} \\ e + (\text{H}^+ \text{G}^-)^* \text{ — процессы возбуждения,} \\ \left. \begin{array}{l} \text{H}^+ + (e, \text{G}^-)^* \\ \text{G}^- + (e, \text{H}^+)^* \end{array} \right\} \text{ — процессы перестройки} \\ \left. \begin{array}{l} e + \text{H}^+ + \text{G}^- \\ e + e + \text{H}^+ + \text{G} \end{array} \right\} \text{ с возбуждением,} \\ \left. \begin{array}{l} e + \text{H}^+ + \text{G}^- \\ e + e + \text{H}^+ + \text{G} \end{array} \right\} \text{ — процессы ионизации,} \end{array} \right.$$

необходимо использовать уравнения Фаддеева для четырех взаимодействующих между собой тел (два электрона, атом галогена и протон). Однако в случае некоторых процессов, например реакции диссоциативного прилипания, можно ограничиться уравнениями для трех попарно взаимодействующих тел.

В нашем случае для расчетов процессов диссоциативного прилипания электрона к молекулам галогеноводородов применим уравнения Фаддеева для трех заряженных частиц в координатном пространстве, которые имеют следующий вид [13–15]:

$$(-\Delta_{x_i} - \Delta_{y_i} + V_i(x_i) - E) \Psi_i = -V_i \sum_{j \neq i} \Psi_j, \quad (6)$$

где

$$V_i = \frac{n_i}{x_i} + V_{st}(x_i), \quad n_i = \frac{q_k q_j}{\sqrt{2m_{kj}}},$$

$$\mathbf{x}_i = \sqrt{\frac{2m_j m_k}{m_j + m_k}} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k),$$

$$\mathbf{y}_i = \sqrt{\frac{2m_i(m_j + m_k)}{m_i + m_j + m_k}} \mathbf{r}_i - \frac{m_j \mathbf{r}_j + m_k \mathbf{r}_k}{m_j + m_k},$$

а связь между координатами представляется следующими соотношениями:

$$\mathbf{x}_i = c_{ij} \mathbf{x}_j + s_{ij} \mathbf{y}_j, \quad \mathbf{y}_i = -s_{ij} \mathbf{x}_j + c_{ij} \mathbf{y}_j,$$

$$s_{ij}^2 = \frac{m_k \sum_k m_k}{(m_i + m_j)(m_j + m_k)}, \quad s_{ij}^2 + c_{ij}^2 = 1,$$

$V_{st}(x_i)$ — парные короткодействующие потенциалы взаимодействия, которые представлены выше (4), (5). Связь между импульсным и координатным представлениями определяется Фурье-преобразованием:

$$\Psi(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i) = (2\pi)^{-3} \int \exp[-i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{y}_i)] \Psi(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{y}_i.$$

Для однозначного решения интегродифференциальных уравнений в координатном пространстве необходимо добавить граничные условия, которые имеют следующий вид [13–15]:

$$\Psi_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)_{x_i, y_i \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\Psi_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)_{\rho = \sqrt{x^2 + y^2} \rightarrow \infty} \rightarrow \phi_i(x_i) \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{y}_i - i w_i^0) + \sum_j A_{ij}(\hat{\mathbf{y}}_j \cdot \hat{\mathbf{k}}_i) \phi_i(x_j) \frac{\exp(i\sqrt{E_j} |\mathbf{y}_j| + i w_{ij})}{|y_j|} + A_{0i}(\hat{X}, \hat{k}_i) \frac{\exp(i\sqrt{E} |X| + i w_0)}{|X|^{5/2}}, \quad (8)$$

где

$$w_i^0 = \frac{n_i}{2|\mathbf{k}_i|} \ln \left(|\hat{\mathbf{k}}_i| |\hat{\mathbf{x}}_i| - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{x}_i \right),$$

$$w_{ij} = \sum_{k \neq j} \frac{n_k}{2|s_{jk}| \sqrt{E_k}} \ln \left(2\sqrt{E_k} \right) |y_k|,$$

$$w_0 = -\frac{|X|}{2\sqrt{E}} \sum_i \frac{n_i}{|\mathbf{x}_i|} \ln \left(2\sqrt{E} \right) |X|,$$

$$n_i = \frac{k q_i q_j}{\sqrt{2m_{ij}}}, \quad E_k = E - \kappa_j.$$

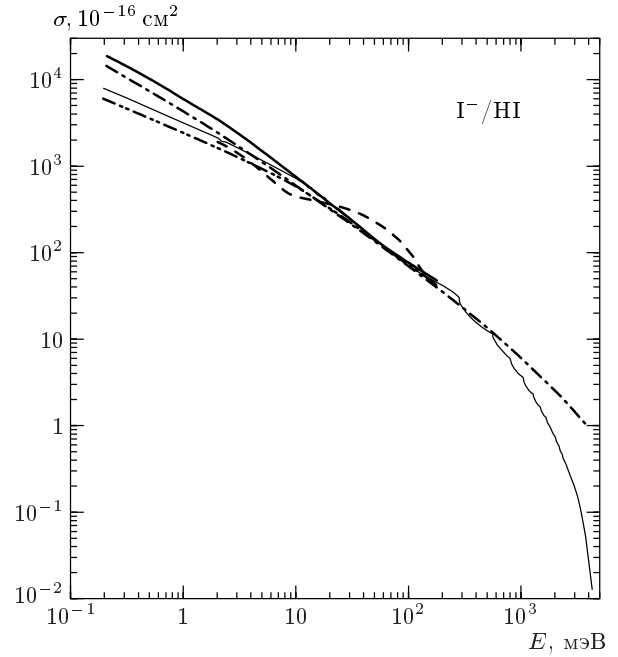


Рис. 3. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам HI: результаты расчетов работы [19] — штриховая линия; результаты расчетов работы [9] — тонкая сплошная линия; экспериментальные данные [21] — жирная сплошная линия; результаты расчетов в квазиклассическом приближении [21] — штрих-двойной пунктир; результаты расчетов настоящей работы — штрих-пунктир

В настоящее время разработано большое количество различных численных методов, основанных на аппроксимации компонент Ψ_i бикубическими эрмитовыми сплайнами, квинтетными базисными сплайнами и т.д. Однако, несмотря на это, отсутствует эффективный, надежный и универсальный алгоритм численного решения уравнений (6) с граничными условиями (7), (8) в координатном пространстве, что связано со следующими причинами. Во-первых, из-за достаточно сложных граничных условий нет алгоритма численного решения для процессов, в которых в начальном и конечном состояниях находятся три свободные частицы. Во-вторых, во всех известных численных методах решения, использующих конечно-разностную аппроксимацию, не удалось аналитически доказать поточечную сходимость получаемого решения к точному при уменьшении шага сетки.

Поэтому применение для численного решения системы связанных интегродифференциальных уравнений в частных производных (6) с граничными условиями (7), (8) метода сеток в полярной систе-

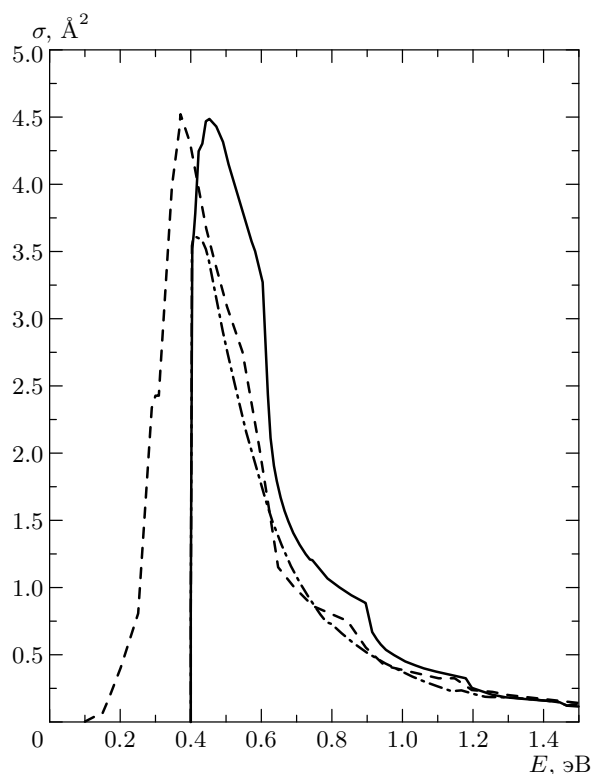


Рис. 4. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам HBV: штриховая линия — экспериментальные данные [9, 10]; сплошная — результаты расчетов работы [26]; штрих-пунктирная — результаты расчетов настоящей работы

ме координат [14] представляется наиболее обоснованным, так как в данном случае имеются и аналитические решения для некоторых потенциалов, определяющих исследуемые резонансные состояния [13, 14, 22]. Это позволяет контролировать точность решений, получаемых численным методом.

Результаты расчетов сечений процессов диссоциативного прилипания электронов к молекулам галогеноводородов и их изотопозамещенных модификаций, находящихся как в основных, так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях, представлены на рис. 3–6 вместе с экспериментальными данными [4, 7, 9, 11, 19, 21] и результатами расчетов, основанных на других приближениях [4–11], из которых видно подавление осцилляций в сечениях рассеяния.

Рассмотрим влияние этих необычных резонансов на скорости протекания химических реакций. Это представляется интересным для объяснения явления переноса электрона в белках, который с точки зрения физики является одним из основных функ-

ционально значимых процессов в клетке [15, 23]. Зная механизм этого переноса, можно будет объяснить, каким образом происходит переход от структурно неорганизованных химических превращений, например в растворах, к согласованным последовательным стадиям, свойственным биологическим системам [15]. Необходимо отметить, что природа не использует при этом никаких новых взаимодействий, а организует процесс за счет определенного отбора молекулярных структур и соответствующих хорошо известных взаимодействий. Таким образом, определение и исследование этих взаимодействий позволит понять физические механизмы процессов, происходящих внутри белка и других молекулярных структур, таких как ДНК и РНК.

Поэтому для исследования представленных выше процессов рассмотрим сначала простейшую систему двух одинаковых связанных между собой частиц, туннелирующих сквозь потенциальный барьер, на основе математически корректной квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц [13–15].

Отметим, что туннелирование частиц, в том числе и структурных, обычно рассматривается на основе хорошо известных теорий [24], и выводы автоматически переносятся на многочастичные системы (особенно в прикладных исследованиях, в частности, в биологии [23]), причем большинство результатов этих приложений связано именно с исследованием туннелирования сквозь различные потенциальные барьеры структурных многокомпонентных комплексов. Достаточно часто подобные выводы не соответствуют исходной задаче и не воспроизводят экспериментальные данные. Отметим, что в случае, когда размер барьера много больше характерного размера комплекса, отличия от бесструктурного случая незначительны. В случае, когда размер комплекса соизмерим с шириной барьера, появляются механизмы [15, 25], приводящие к аномальной прозрачности барьера (аналогично эффекту Рамзауэра [4, 5, 7]).

Физически причина прозрачности барьера связана с возможностью образования барьерного резонанса, так как потенциальная энергия системы может иметь локальный минимум, обеспечивающий метастабильное состояние комплекса, для чего необходимо взаимодействие с барьером всех частиц комплекса.

Для демонстрации этого эффекта рассмотрим на основе квантовой теории рассеяния туннелирование пары тождественных частиц $m_1 = m_2 = m$, связанных между собой различными типами взаимодействия (гармонический осциллятор, потенциал Мор-

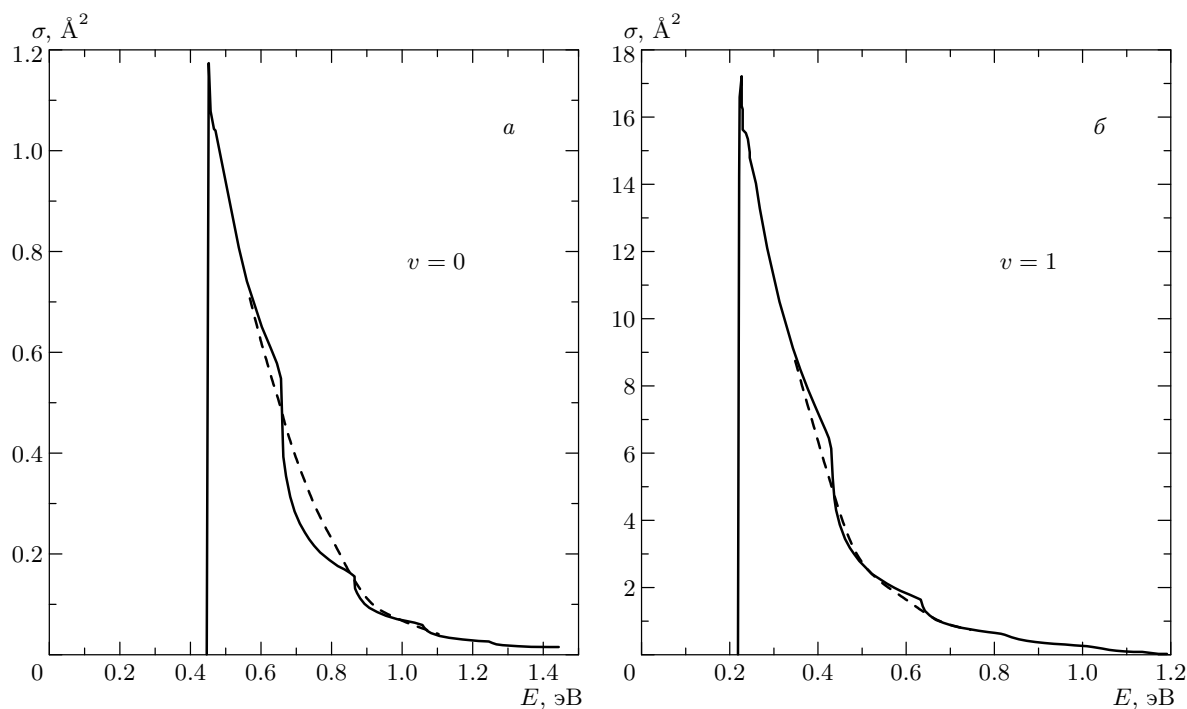


Рис. 5. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам DBr, первоначально находящимся в основном ($v = 0$, а) и в возбужденном колебательном ($v = 1$, б) состояниях. Сплошные линии — результаты расчетов работы [26], штриховые — результаты расчетов настоящей работы

зе, Гаусса), сквозь потенциальный барьер, который моделировался потенциалом вида [25]

$$V(x \pm y) = \frac{a \exp((x \pm y)^2/2b)}{\sqrt{2\pi b}},$$

где a — высота, b — ширина барьера. Результаты этих расчетов представлены на рис. 7 вместе с результатами расчетов [25], проведенными на основании уравнений (1). Как видно из рисунка, при высоте барьера, много большей характерного размера падающего комплекса, присутствуют незначительные отличия вероятности его прохождения от вероятности прохождения для случая бесструктурных частиц. В случае, когда размер комплекса соизмерим с пространственным размером барьера, появляются механизмы, приводящие к существенной прозрачности барьера, а в некоторых случаях — к полной прозрачности барьера.

Физическая причина прозрачности барьера в простейшем случае для комплекса, состоящего из двух частиц, заключается в образовании резонансного состояния при условии прохождении сквозь барьер только одной из частиц. Таким образом, две частицы находятся по разные стороны барьера (т. е. это резонансное состояние сохраняется до тех пор, пока

другая частица не пройдет сквозь барьер). Ширина барьера определяет время жизни этого резонанса.

Здесь необходимо отметить, что нарушение симметрии проникаемости для структурных частиц может служить одним из возможных механизмов, объясняющих различную проникаемость биомембран в противоположных направлениях (явление осмоса). Другое объяснение проникаемости биомембраны представлено в работах [23] на основе предположения о том, что в одном монослое мембраны происходит изотермический фазовый переход типа плавление/кристаллизация, но не в трехмерной, а в двумерной системе. Это позволяет интерпретировать некоторые особенности кровеносной системы, не имеющие удовлетворительного объяснения.

Аналогичные рассуждения представлены в книгах [24], однако причины проникаемости потенциальных барьеров для структурных частиц совершенно иные.

Как видно на рис. 7, вероятность туннелирования в некоторых случаях может достигать единицы, что объясняется интерференционным подавлением отраженной волны (это явление широко применяется при просветлении оптики). При увеличении числа взаимодействующих частиц эффект усиления

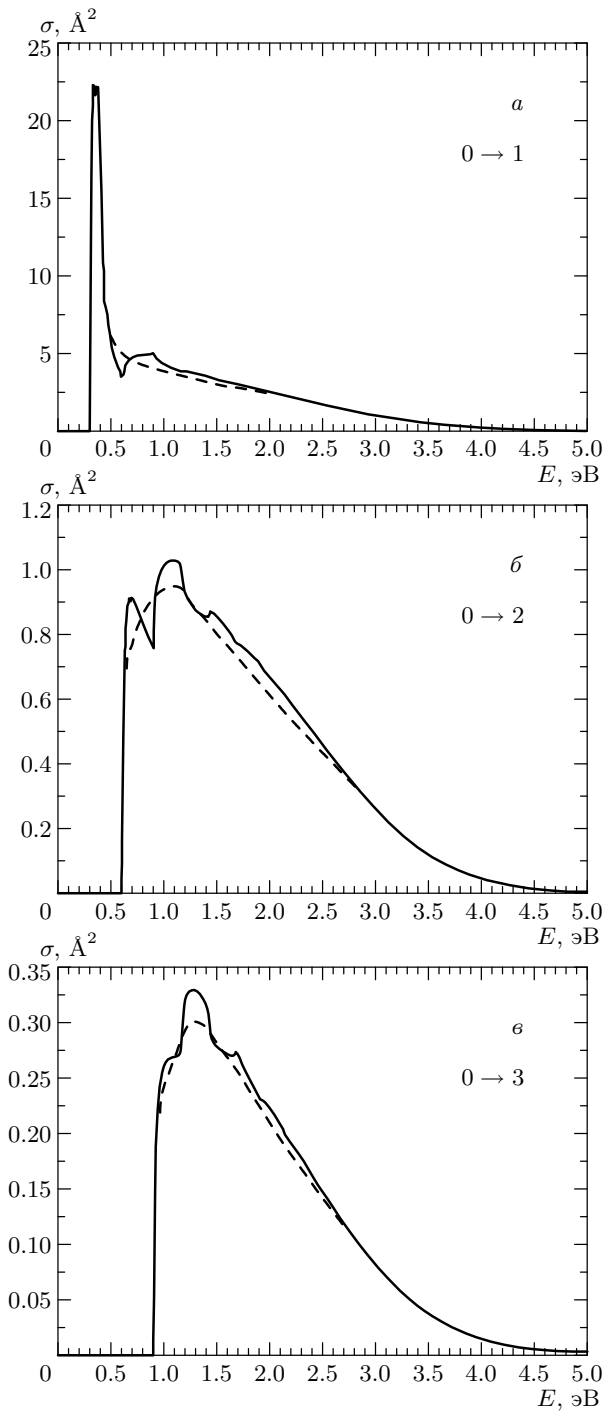


Рис. 8. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов HBr электронами, $e + \text{HBr}(v = 0) \rightarrow e + \text{HBr}(v = 1)$ (а), 2 (б), 3 (в). Штриховые линии — результаты расчетов настоящей работы, сплошные — результаты расчетов работы [26]

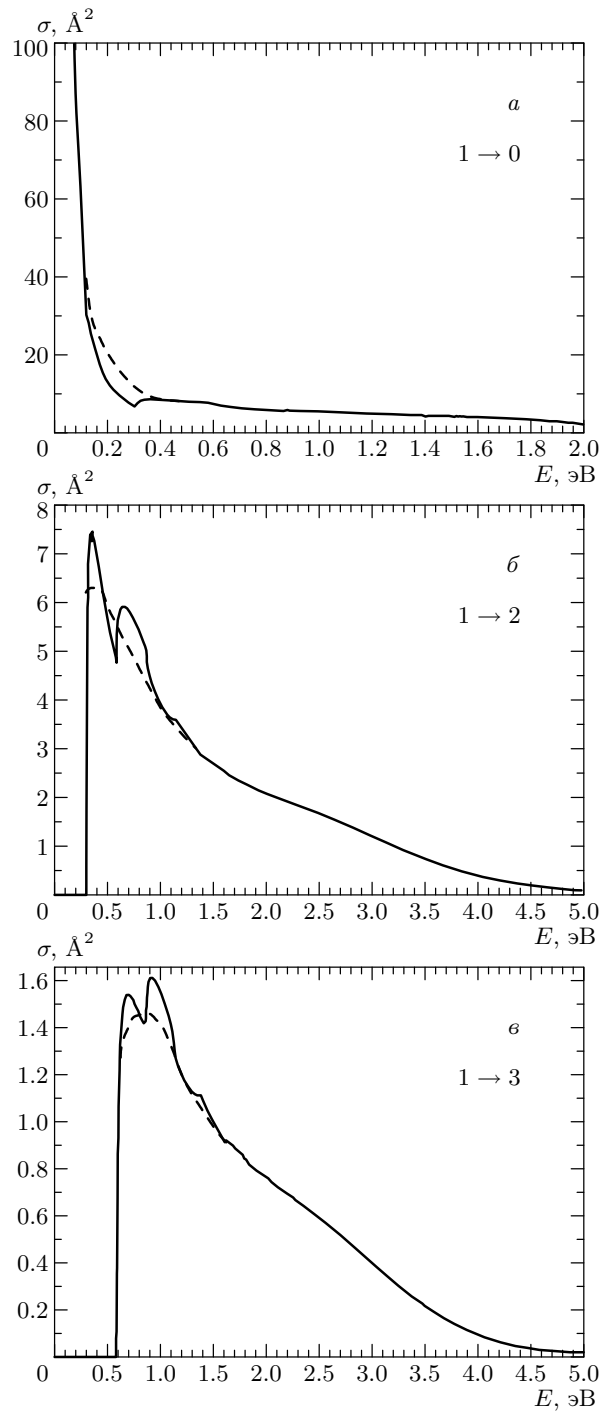


Рис. 9. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов HBr электронами, $e + \text{HBr}(v = 1) \rightarrow e + \text{HBr}(v = 0)$ (а), 2 (б), 3 (в). Штриховые линии — результаты расчетов настоящей работы, сплошные — результаты расчетов работы [26]

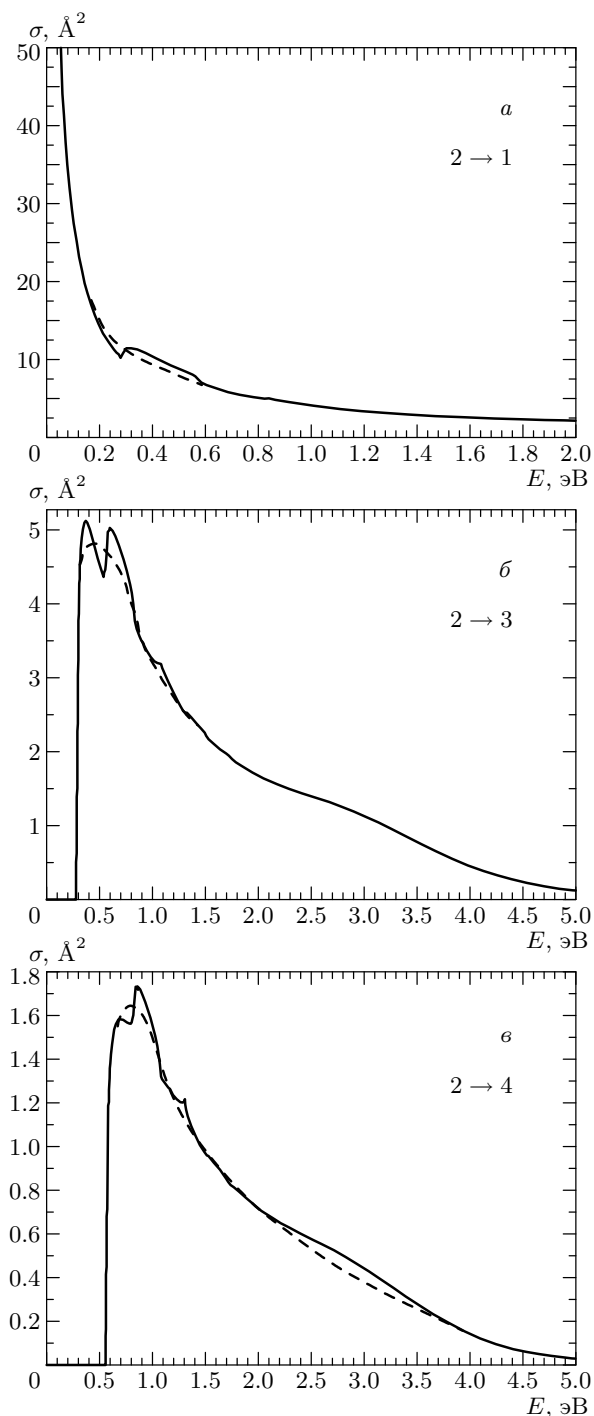


Рис. 10. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов HBr электронами, $e + \text{HBr}(v = 2) \rightarrow e + \text{HBr}(v = 1)$ (а), 3 (б), 4 (е). Штриховые линии — результаты расчетов настоящей работы, сплошные — результаты расчетов работы [26]

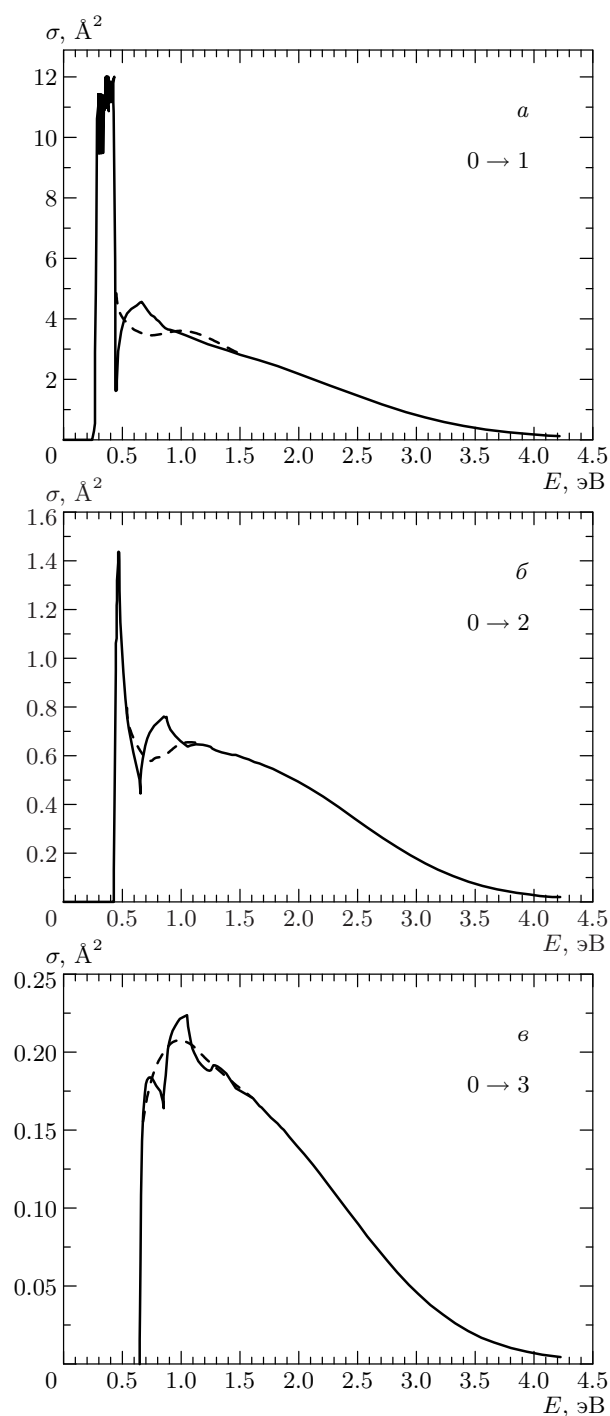


Рис. 11. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов DBr электронами, $e + \text{DBr}(v = 0) \rightarrow e + \text{DBr}(v = 1)$ (а), 2 (б), 3 (е). Штриховые линии — результаты расчетов настоящей работы, сплошные — результаты расчетов работы [26]

Здесь следует отметить, что применение нелокальных сепарабельных потенциалов открывает широкие возможности для детального воспроизведения экспериментальных данных [14, 15, 17]. Например, при помощи сепарабельного потенциала

$$V(k, k') = \lambda g(k)g(k')$$

с формфакторами вида

$$g_{NL}(k) = k^L \sum_{i=0}^N \gamma_i k^{2i} \left(\prod_{i=1}^{L+N} (1 + \beta_i k^2) \right)^{-1}$$

можно с заранее заданной точностью воспроизвести экспериментальные данные по сечениям рассеяния как в приближении задачи двух тел [10, 26], так и в приближении задачи нескольких частиц [14, 15, 17, 27].

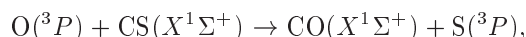
Однако основная трудность применения этих потенциалов связана с выбором параметров λ , γ , β . Поэтому в настоящей работе применяются простейшие парные потенциалы (4), (5), параметры которых выбираются на основе реальных спектроскопических данных [18], а не эмпирических данных, как это сделано в работе [26].

Отметим еще раз, что данное приближение представляется разумным при энергиях налетающего электрона, меньших энергии электронного возбуждения молекулы. В противном случае необходимо использовать не трехчастичное приближение, а многочастичное, так как становятся существенными вклады от каналов диссоциации, что продемонстрировано на рис. 8, 10, 11. Поэтому можно говорить о согласии с экспериментальными результатами только в среднем, что связано как с исходной моделью процесса, так и с простейшими парными потенциалами, моделирующими взаимодействие электрона с атомами [14, 15, 17].

Сравнение проведенных расчетов с имеющимися экспериментальными данными [4–11, 19–23] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы в рамках уравнений (1), которые соответствуют картине многократного рассеяния [6, 14, 17], позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности [14–17]).

Хорошо известные теоретические методы исследования резонансных процессов, происходящих при столкновении электронов с молекулами [4–11] (метод бумеранга, метод R -матрицы, метод временной эволюции волновой функции, метод операторов

Фешбаха и т. д.), основаны на трактовке этого процесса как многостадийного процесса. Первая стадия состоит в захвате электрона молекулой и в образовании молекулярного отрицательного иона. Вторая стадия — распад (эволюция) этого состояния в различные состояния продуктов распада: отрицательный ион и нейтральный или возбужденный атом, 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 обоснованной с физической точки зрения. Так, например, в случае диссоциативного прилипания 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 реакции [14, 27]



когда значительная доля поступательной энергии (в соответствии с импульсным пределом $E_v/E_t \approx 0.88$ [27]) переходит в колебательную энергию молекулы CO. Такая реакция также происходит без образования промежуточного комплекса.

Конечно, существует множество примеров, когда в процессе реакции образуется долгоживущий промежуточный комплекс, подробнее об этом см. [5–11, 14, 15, 17]. Однако существуют процессы, приведенные выше, которые показывают, что при теоретическом исследовании различных столкновений необходим предварительный анализ экспериментальных данных происходящего процесса, а отсутствие этого анализа достаточно часто приводит к ошибочным интерпретациям экспериментальных данных.

Таким образом, в атомной, химической и биологической физике существует класс процессов, которые по аналогии с ядерной физикой можно назвать прямыми. Основная их особенность состоит в том, что в процессе рассеяния не возникает промежуточный долгоживущий комплекс.

Следовательно, для интерпретации подобных прямых процессов и реакций, происходящих с образованием промежуточного комплекса, наиболее адекватны методы, представленные в работах Фаддеева, Якубовского и Меркурьева [13]. В них разработана квантовая теория рассеяния в системах нескольких частиц, свободная от модельных предположений относительно возникновения в

процессе столкновения промежуточного комплекса. Этот метод применим как для описания прямых процессов, так и для процессов, происходящих с образованием промежуточных долгоживущих состояний. Таким образом, можно утверждать, что эффекты квантовой прозрачности различных барьеров и особенности механизмов химических реакций, представленных выше, могут иметь место в различных областях физики, химии и биологии и допускают интерпретацию в рамках нерелятивистской квантовой механики на основе формализма, представленного в работах [13–15].

Особенно важно это для молекулярной биологии, где до настоящего времени не существует последовательного и математически корректного объяснения ферментативных реакций [23]. Современное описание этих реакций, основанное на предположении, что для ускорения катализа (т. е. проникновения сквозь барьер) используется часть свободной энергии, выделяющейся в результате реакции (рекуперация энергии), не позволяет количественно рассчитать энергетику реакции. Поэтому чрезвычайно сложно подтвердить или опровергнуть экспериментально предлагаемую модель.

В противоположность этому приведенное выше обоснование прозрачности потенциальных барьеров для структурных комплексов, размеры которых соизмеримы с шириной этих барьеров, представляет объяснение таких реакций на основе хорошо известных физических принципов в рамках обычной квантовой теории системы нескольких частиц.

Рассмотрим геометрические (пространственные) характеристики необычных резонансных состояний, о которых упоминалось выше. В связи с тем, что достаточно трудно экспериментально исследовать эти характеристики в случае столкновения электронов с молекулами, рассмотрим системы, которые в настоящее время доступны для экспериментального исследования, а именно, кластеры, состоящие из молекул благородных газов [28].

Следует отметить, что эти молекулярные кластеры, состоящие из атомов гелия, лития и ряда благородных газов, привлекают внимание как теоретиков [29], так и экспериментаторов [28], что связано, в первую очередь, с прикладными исследованиями (сверхтекучесть, сверхпроводимость, бозе-конденсация, химия и физика кластеров, лазерная физика — возможность создания лазера на молекуле He_2^+ и т. д.), а также с реальной возможностью наблюдения такого необычного квантового эффекта в реальных системах как эффект Ефимова.

Однако непосредственное теоретическое исследо-

вание даже самой простейшей системы из представленных выше — He_3 , состоящей из трех ядер гелия и шести электронов, — является чрезвычайно сложной задачей.

Поэтому для исследования системы He_3 рассмотрим кластерное приближение, в котором она заменяется более простой системой, состоящей из трех силовых центров — атомов гелия. Справедливость этого приближения в случае расчетов связанных состояний очевидна, так как разница между энергией связи системы и энергией ионизации атома составляет несколько порядков. Известно, что атомы гелия являются бозонами, и, таким образом, задача сводится к исследованию трех тождественных попарно взаимодействующих нейтральных бесспиновых частиц. Для ее решения предлагается использовать математически корректные безмодельные методы теории рассеяния в системе трех тел [13–15].

Необходимо отметить особо, что в случае сложных многочастичных систем виртуальные уровни в парных подсистемах не приводят к возникновению резонансных состояний в многочастичной системе [1]. Это, однако, не означает, что данный эффект отсутствует в этих системах, так как он может быть обусловлен не двухчастичными, а многочастичными виртуальными состояниями.

Поэтому рассмотрим интерпретацию ряда необычных свойств систем He_3 , Ar_3 , Kr_3 , Ne_3 , Xe_3 , Li_3 , Rn_3 именно на основе трехчастичного приближения. Отметим, что в настоящее время существует достаточно много как теоретических, так и экспериментальных методов исследования кластеров, состоящих из атомов гелия и ряда благородных газов. Большинство методов посвящено исследованию связанных состояний, причем состояния рассеяния [28–31], которые наиболее информативны в плане подтверждения необычных резонансных состояний, практически не рассматривались.

Как утверждается в ряде работ [30], основные трудности исследования системы He_3 связаны с ее малой энергией связи (~ 1 мК), необычно большим размером возбужденного состояния (~ 150 Å) и сильным отталкиванием на малых расстояниях. Однако результаты работ [15, 31], использующих аналогичное трехчастичное приближение для расчета системы He_3 , расходятся с утверждениями, сделанными в [30].

Поэтому представляет интерес также проверка заключений работ [30] на основе трехчастичного приближения с парными короткодействующими потенциалами, использованными в [32]. Основными целями этого исследования являются

1) определение числа возможных резонансных состояний;

2) влияние вида парных потенциалов взаимодействия на характеристики этих состояний;

3) оценка влияния отталкивания на малых расстояниях, которое аппроксимируется твердым кором в модели граничных условий [13–15], на характеристики этих необычных состояний.

Таким образом, задача теоретического изучения системы He_3 сводится к решению уравнений квантовой теории рассеяния в системе трех тел, что позволяет использовать хорошо известные методы [13–15]. В отличие от работ [30], в которых исследование резонансов в трехчастичной системе проводилось при помощи уравнений Фаддеева, основой которого является аналитическое продолжение матрицы рассеяния в область комплексных значений энергии, в настоящей работе используется прямое численное решение без аналитического продолжения.

В этом случае уравнения Фаддеева в координатном пространстве (6) для системы He_3 в трехчастичном приближении с парными короткодействующими потенциалами [32] после отделения угловых переменных имеют следующий вид [13–15]:

$$[H_{\lambda,l} - z]\Psi_{aL}(x, y) = -V(x) \left(\Psi_{aL}(x, y) + \sum_{a'} \int_{-1}^{+1} \Psi_{a'L}(x', y') h_{aa'}^L(x', y', \eta) d\eta \right), \quad (9)$$

где

$$H_{\lambda,l} = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{l(l+1)}{x^2} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{y^2},$$

$$z = E + i0, \quad L = l + \lambda, \quad a = (l, \lambda).$$

В случае расчетов с твердым кором в модели граничных условий правая часть равна нулю при $x < c$, где c — размер кора. Для однозначного разрешения уравнений необходимо задать граничные условия (7), (8):

$$\Psi_{aL}(x, y)|_{x=0} = 0, \quad \Psi_{aL}(x, y)|_{x=0} = 0, \quad (10)$$

которые в модели граничных условий принимают следующий вид:

$$\Psi_{aL}(c, y) + \sum_{a'} \int_{-1}^1 \Psi_{a'L}(x', y') h_{aa'}^L(x', y', \eta) d\eta = 0,$$

$$x' = \left(\frac{x^2}{4} + \frac{3y^2}{4} - \frac{\sqrt{3}xy\eta}{2} \right)^{1/2},$$

$$y' = \left(\frac{3x^2}{4} + \frac{y^2}{4} + \frac{\sqrt{3}xy\eta}{2} \right)^{1/2}.$$

А при $\rho \rightarrow \infty$ в случае парных короткодействующих потенциалов граничные условия могут быть представлены следующим образом [13]:

$$\Psi_{aL} \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} a_{aL,v} \sum_v \psi_{l,v}(x) H_v \left(\sqrt{E - E_{2,l,v}} \right) + A_{aL}(\theta) \frac{\exp(i\sqrt{E}\rho) + i\pi L/2}{\sqrt{\rho}}, \quad (11)$$

где $\psi_{l,v}(x)$ — парциальные компоненты волновых функций парных подсистем с энергией связи $\epsilon_{l,v}$, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\theta = \arctg(y/x)$, $a_{aL,v}$, $A_{aL}(\theta)$ — амплитуды рассеяния процессов, при которых в конечном состоянии находятся, соответственно, две или три частицы, $H_v(x)$ — сферические функции Ханкеля.

В случае расчетов связанных состояний волновые функции достаточно быстро убывают на бесконечности и поэтому асимптотические граничные условия на достаточно большом расстоянии $x = R_x$, $y = R_y$ могут быть заменены на следующие:

$$\frac{\partial_x \Psi_{aL}|_{x=R_x}}{\Psi_{aL}|_{x=R_x}} = i\sqrt{\epsilon_v},$$

$$\frac{\partial_y \Psi_{aL}|_{y=R_y}}{\Psi_{aL}|_{y=R_y}} = i\sqrt{\epsilon_v - E}.$$

В случае системы He_3 в трехчастичном приближении с угловым моментом $L = 0$ имеем

$$H_{\lambda,l} = H_{0,l} = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} + l(l+1) \left(\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} \right),$$

где парциальные составляющие l принимают четные значения, $l = 0, 2, 4, \dots$, а выражение для функций $h_{aa'}^L(x, y, \eta)$ представлено в работах [13–15].

Асимптотика компонент уравнений (9) для процессов рассеяния в случае короткодействующих потенциалов имеет следующий вид [13–15]:

$$\Psi_l(x, y; z) = \delta_{l0} \psi_d(x) \left[\sin(y\sqrt{z - \epsilon_d}) + \exp(iy\sqrt{z - \epsilon_d}) \left[a_0(z) + o(y^{-1/2}) \right] \right] + \frac{\exp(i\sqrt{z}\rho)}{\sqrt{\rho}} \left[A_l(z, \theta) + o(\rho^{-1/2}) \right], \quad (12)$$

где $a_0(z)$, $z = E + i0$ для $E > \epsilon_d$ — амплитуда упругого рассеяния, $A_l(E, \theta)$ для $E > 0$ — амплитуда

Таблица 1. Энергия связи, коэффициент кластеризации, длина рассеяния, средний радиус и квадрат среднего радиуса для различных молекул

Потенциал	E_{He_3} , мК	$\ f_c\ ^2$	L_{sl} , Å	$\langle r_{\text{He}_3} \rangle$, Å	$\langle r_{\text{He}_2}^2 \rangle^{1/2}$, Å
Молекула He_3					
HFDHE2	-0.1171	0.2094	140	5.65	6.46
HFD-B	-0.1330	0.2717	137	5.48	6.23
HFD-ID	-0.1061	0.1555	139	5.80	6.64
LM2M1	-0.1247	0.2412	132	5.57	6.35
LM2M2	-0.1264	0.2479	131	5.55	6.32
ТТΥРТ	-0.1264	0.2487	130	5.56	6.33
Молекула He_3 , модель граничных условий					
HFDHE2	-0.1170	0.2095	138	5.65	6.46
HFD-B	-0.1329	0.2717	135	5.48	6.23
HFD-ID	-0.10612	0.1555	134	5.80	6.64
LM2M1	-0.12465	0.2412	130	5.57	6.35
LM2M2	-0.12641	0.2479	131	5.55	6.32
ТТΥРТ	-0.12640	0.2487	131	5.56	6.33
Молекула He_3^*					
HFDHE2	-1.6653	0.9077	134	55.26	66.25
HFD-B	-2.7430	0.9432	135	48.33	57.89
HFD-ID	-1.0612	0.8537	140	62.75	75.38
LM2M1	-2.1550	0.9283	129	51.53	61.74
LM2M2	-2.2713	0.9319	131	50.79	60.85
ТТΥРТ	-2.2806	0.9323	131	50.76	60.81
Молекула He_3^* , модель граничных условий					
HFDHE2	-1.6765	0.9078	135	56.22	67.11
HFD-B	-2.7458	0.9439	135	48.31	58.00
HFD-ID	-1.1061	0.8597	136	62.87	76.13
LM2M1	-2.2585	0.9323	132	52.41	62.04
LM2M2	-2.2801	0.9319	131	50.79	61.05
ТТΥРТ	-2.2885	0.9339	131	51.23	60.89

развала. Предположим также, что молекула гелия $^4\text{He}_2$ имеет одно связанное состояние с энергией связи $\epsilon_d < 0$ и соответствующей волновой функцией $\psi_d(x)$.

Для процессов рассеяния матрица рассеяния при $z = E + i0, E > \epsilon_d$, фазы и длины рассеяния в s -состоянии выражаются при помощи следующих формул:

$$S_0(z) = 1 + 2ia_0(z),$$

$$\delta_0(p) = \frac{1}{2} \text{Im} \ln S_0(\epsilon_d + p^2 + i0), \quad p > 0,$$

$$L_{sl} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{a_0(p)}{p}.$$

Для численного решения системы уравнений (9) с граничными условиями (10), (12) применялся стандартный метод решения, подробно описанный в работах [13–15, 17]. В качестве парных потенциалов взаимодействия использовались потенциалы HFDHE2, HFD-B, HFDID, LM2M1, LM2M2, ТТΥРТ

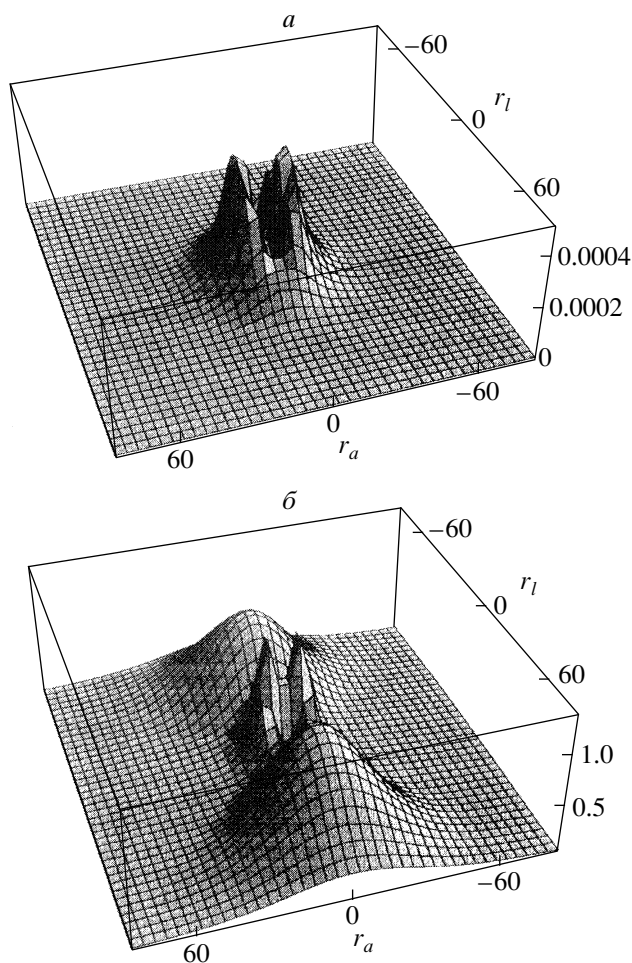


Рис. 12. Функции плотности основного (а) и возбужденного (б) состояний молекулы Ne₃

с соответствующими параметрами [32], которые достаточно детально воспроизводят основные параметры соответствующих молекул [18].

Результаты расчетов энергий связанных состояний систем Ne₃ и Ne₃^{*} как с учетом, так и без учета твердого кора представлены в табл. 1–3.

Интерпретация геометрических характеристик молекулы Ne₃ как в основном, так и в возбужденном состояниях представлена в работах [31]. Поэтому рассмотрим на основе методов работы [31] геометрические характеристики молекул Ne₃ и Ne₃^{*}, которые представляют несомненный интерес в связи с исследованиями бозе-конденсации, сверхпроводимости и сверхтекучести. Расчеты функции плотности, определенной как [31]

$$\varrho(\mathbf{r}_1) = \int |F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

Таблица 2. Энергии связи молекул благородных газов, рассчитанные с применением потенциала HFD-B

Энергия, 10 ⁻⁶ ат. ед.	Ne ₂	Ar ₂	Kr ₂	Xe ₂	Rn ₂
<i>E_{thr}</i>	178	394	619	854	9268
<i>E_{exp}</i>	135	446	629	874	–

где

$$F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{2\pi xy} \left\{ \Psi(x, y, z') + xy \left[\frac{\Psi(x^+, y^+, z'^+)}{x^+ y^+} + \frac{\Psi(x^-, y^-, z'^-)}{x^- y^-} \right] \right\},$$

$$z' = \frac{\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}}{xy},$$

$$x^\pm = \left(\frac{x^2}{4} + \frac{3y^2}{4} \mp \frac{\sqrt{3}xy z'}{2} \right)^{1/2},$$

$$y^\pm = \left(\frac{3x^2}{4} + \frac{y^2}{4} \mp \frac{\sqrt{3}xy z'}{2} \right)^{1/2},$$

показаны на рис. 12. Эта функция в рассматриваемом приближении имеет вид

$$\varrho(r) = \frac{\sqrt{3}}{4\pi^2 r^2} \int |F(x, r\sqrt{3}, z')|^2 dx dz',$$

причем достаточно наглядное представление о геометрических характеристиках систем молекул благородных газов дает изображение этой функции в координатах *r_l*, *r_a*, где

$$r_l = rz', \quad r_a = \frac{z'}{|z'|} r(1 - z'^2)^{1/2}.$$

Отметим, что для возбужденных состояний молекул благородных газов, как и в случае молекул Ne₃^{*} [31] и Ne₃^{*} (рис. 12), эта функция имеет два максимума, что соответствует линейной структуре. Это соответствует тому, что в возбужденном состоянии третья частица с большой долей вероятности находится между двумя другими и подобное состояние как бы соответствует двум объединенным парным подсистемам, причем именно эта конфигурация соответствует условиям возникновения эффекта Ефимова в трехчастичной системе. Этот вывод подтверждается расчетами коэффициента кластеризации, определенного следующим выражением [31]:

Таблица 3. Энергии связи основного и первого возбужденного состояний тримеров молекул благородных газов для потенциала HFD-B

	Ne ₃	Ne ₃ [*]	Ar ₃	Ar ₃ [*]	Kr ₃	Kr ₃ [*]	Xe ₃	Xe ₃ [*]	Rn ₃	Rn ₃ [*]
Энергия, 10 ⁻⁶ ат. ед.	398	330	1278	1215	1885	1811	2509	2438	30875	30801

$$f_c = \int \Psi(x, y, z') \phi_2(x) a z' dx.$$

Результаты этих расчетов представлены в табл. 1, из которых видно, что в возбужденном состоянии Ne₃^{*} преобладают двухчастичные состояния, а в основном состоянии их роль незначительна. В случае основного состояния система Ne₃ образует почти равносторонний треугольник, а в случае возбужденного один из атомов находится достаточно далеко от двух других. Другие возбужденные состояния могут быть получены методом подобия [1, 13–15].

Аналогичная структура возникает при расчете систем Ne₃, Ar₃, Kr₃, Xe₃, Rn₃ при использовании трехчастичного приближения. Результаты расчета этих систем в рассматриваемом приближении с потенциалом HFD-B и параметрами из работ [32] представлены в табл. 2, 3.

При расчетах в модели граничных условий величина кора *c* выбиралась таким образом, чтобы даже небольшое ее изменение не влияло на энергию связи парных подсистем. В данных расчетах *c* = 1.5 Å, причем значения энергии связи для молекулы гелия равнялись 1.69 мК, а значение *r*₀ = 100 Å. Подробное описание численного метода решения системы уравнений (9) с асимптотическими граничными условиями (11), (12) представлено в работах [13–15].

Отметим, что, как показывают расчеты, размер основного состояния системы Ne₃ меньше размера молекулы гелия Ne₂. Однако размер возбужденного состояния трехчастичной системы Ne₃^{*} уже намного больше, чем двухчастичной системы Ne₂. Это и подтверждают экспериментальные данные [28]. Таким образом, в данном приближении результаты расчетов свидетельствуют о возможном существовании необычных резонансных состояний в системе Ne₃, причем их число не более двух.

Для исследования процессов рассеяния, происходящих при столкновении атома с молекулой гелия, и определения роли парных потенциалов взаимодействия проведены расчеты амплитуд упругого рассеяния и развала, а также фазовых сдвигов с учетом и без учета твердого кора. Результаты этих расчетов представлены на рис. 13. Полученные результаты практически не зависят от вида парных потен-

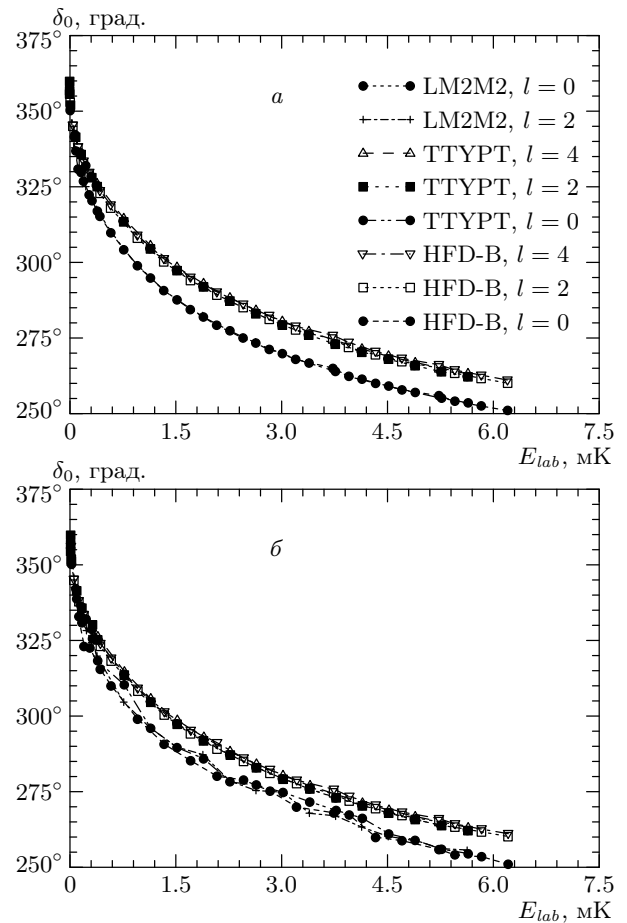


Рис. 13. Зависимости фазовых сдвигов от энергии $\delta_0(E_{lab})$, $E_{lab} = (3/2)(E + |\epsilon_d|)$ при столкновениях между атомом и молекулой гелия для потенциалов HFD-B, LM2M2, TTYPT [32] (а), рассчитанные с учетом (б) и без учета (а) твердого кора

циалов взаимодействия и учета твердого кора как в случае связанных состояний, так и для состояний рассеяния.

Таким образом, можно заключить, что в рассматриваемом приближении вид парных потенциалов взаимодействия, а также учет твердого кора в модели граничных условий не оказывает существенного влияния на результаты расчетов.

Работа выполнена при поддержке Академии наук Тайваня (грант № NSC 85-212-M-007-009), Научного фонда Китайской Народной Республики (грант № NSF 19734030), Совместного научного фонда Израиля и США и РФФИ (гранты №№ 98-02-17266, 01-02-16075, 04-02-08241 ОФИ-А, 05-02-16506).

ЛИТЕРАТУРА

- В. Ефимов, *Влияние резонансов в парных силах на спектр уровней трех частиц*, Изд-во МИФИ, Москва (1973); V. Efimov, Nucl. Phys. A **362**, 45 (1981); **378**, 581 (1982); Phys. Rev. C **47**, 1876 (1993); С. А. Вугальтер, Г. М. Жислин, ДАН СССР **267**, 784 (1982).
- T. Andras, *Resonances in Few-Body Systems*, Springer, New York (2002); V. I. Kukulin, K. M. Krasnopolsky, and J. Horacek, *Theory of Resonances. Principles and Applications*, Kluwer, Dordrecht (1989).
- А. Пуанкаре, *Избр. труды*, Наука, Москва (1971–1972), т. 1, 2.
- G. J. Schultz, Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- Г. Ф. Друкарев, *Теория столкновений электронов с атомами и молекулами*, Наука, Москва (1978).
- Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1975).
- L. G. Christophorou, *Electron Molecule Interaction and Their Application*, Academ. Press, New York (1984).
- H. S. W. Massey, *Negative Ions*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1976).
- A. Herzenberg, *Electron-molecular Collision*, Plenum, New York (1984).
- W. Domcke, Phys. Rep. **208**, 98 (1991); А. К. Казанский, И. И. Фабрикант, УФН **143**, 602 (1984).
- A. Chutjian, A. Garscadden, and J. M. Wadehra, Phys. Rep. **264**, 393 (1996).
- И. Пригожин, И. Стенгерс, *Квант, хаос, время. К решению парадокса времени*, Едиториал УРСС, Москва (2003).
- С. П. Меркурьев, Л. Д. Фаддеев, *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц*, Наука, Москва (1985); Д. Р. Яфаев, *Математическая теория рассеяния*, Изд-во С.-Петербургского унив., С.-Петербург (1994); В. Б. Беляев, *Лекции по теории малочастичных систем*, Энергоиздат, Москва (1986).
- С. А. Позднеев, *Применение квантовой теории рассеяния в системе трех тел для расчетов различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики*, Янус-К, Москва (2001).
- С. А. Позднеев, Кратк. сообщ. по физике ФИАН №6, 88 (1987); №1, 3 (2003); №5, 32 (2003); S. Pozdneev, Phys. Lett. B **125**, 355 (1983); J. Rus. Las. Res. **22**, 175 (2001); *Book of Abstracts, XXI ICPEAC*, Stockholm, Sweden (2003), p. 41; *Book of Abstracts, Heron Island Int. Conf. on Reactive Intermediates and Unusual Molecules*, Univ. Queensland, Brisbane, Australia (2003), p. 123.
- Т. К. Ребане, ЯФ **61**, 61 (1998).
- С. А. Позднеев, ЖЭТФ **77**, 38 (1979); **117**, 35 (2000); S. Pozdneev, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **16**, 867 (1983); S. Pozdneev and G. F. Drukarev, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **13**, 2611 (1980).
- К. Р. Хьюбер, Ж. Герцберг, *Константы двухатомных молекул*, Наука, Москва (1981).
- H. Drexel, G. Senn, T. Fiegele et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34**, 1415 (2001).
- A. P. Hickman, Phys. Rev. **43**, 3495 (1991).
- G. A. Gallup, Y. Xu, and I. I. Fabricant, Phys. Rev. A **57**, 2596 (1998); A. K. Kazansky, Y. Xu, and I. I. Fabricant, Phys. Rev. A **63**, 014703 (2000); I. I. Fabricant and H. Hoto, Phys. Rev. A **63**, 022706 (2001).
- В. В. Пупышев, ЯФ **66**, 64 (2003); J. Phys.: A Math. Gen. **36**, L13 (2003).
- А. В. Финкельштейн, О. Б. Птицин, *Физика белка: Курс лекций*, Книжный дом «Университет», Москва (2002); Д. С. Чернавский, Н. М. Чернавская, *Белок-машина. Биологические макромолекулярные конструкции*, Изд-во МГУ, Москва (1999).
- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989); Б. Н. Захарьев, В. М. Чабанов, *Послушная квантовая механика. Новый статус теории в подходе к обратной задаче*, Институт компьютерных исследований, Москва (2002).
- Ф. М. Пеньков, ЖЭТФ **118**, 806 (2000); Phys. Rev. **62**, 044701-1 (2000); А. К. Мотовилов, Ф. М. Пеньков, *Избранные вопросы теоретической физики и астрофизики*, ОИЯИ, Дубна (2003).
- Y. Horacek and W. Domke, Phys. Rev. A **53**, 2262 (1996).
- С. А. Позднеев, Химия высоких энергий **18**, 280 (1984).

28. F. Lon, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **104**, 1151 (1996); W. Schollkopf and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **104**, 1155 (1996); *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2284 (2000); M. V. Rama Krishna and K. V. Whaley, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1126 (1990); G. C. Hegerfeldt and T. Kohler, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3215 (2000).
29. D. V. Fedorov and A. S. Jensen, *Phys. Rev. C* **50**, 2372 (1994); A. Cobis, *Phys. Lett. B* **424**, 1 (1998); J. Yuan and C. D. Lin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, L637 (1998); T. Gonzalez-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Aztes et al., *J. Chem. Phys.* **110**, № 18 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1648 (1999); T. Frederico, L. Tomio, A. Delfino et al., *Phys. Rev. A* **60**, R9 (1999); Y. Hahn, *Phys. Rev. A* **60**, 2139 (1999); E. Nielsen, D. V. Fedorov, and A. S. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2844 (1999); P. F. Bedaque, H. W. Hammer, and U. Van-Kolek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 463 (1999); R. A. Ionescu and C. Nategan, *Europhys. Lett.* **45**, 269 (1999).
30. A. K. Motovilov, E. A. Kalganova, and S. A. Sofianos, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **31**, 1279 (1998); *J. Chem. Phys.* **275**, 168 (1997); *Phys. Rev. A* **56**, R1686 (1997).
31. V. Rudnev and S. Yakovlev, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 97 (2000); *Phys. Atom. Nuclei* **63**, 61, 77, 271, 278, 402, 409, 830 (2000).
32. A. R. Janzen and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **79**, 4330 (1979); **94**, 8047 (1991); **103**, 9626 (1995); *Mol. Phys.* **61**, 1487 (1987); K. T. Tang et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1546 (1995); S. Pozdnev, in *Proc. Laser Chemistry, Biophysics and Biomedicine ICONO'95* (1996), p. 92; *Proc. SPIE*, p. 96 (1996); С. А. Позднеев, *Кратк. сообщ. по физике ФИАН*, № 1–2, 61 (1997); W. J. Meath, D. J. Margoliash, B. L. Jhanwar et al., *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Wiley-Interscience Publ. London (1978).