

УДК 539.172.2

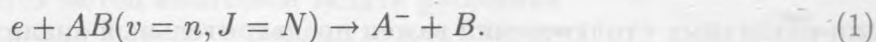
## ДИССОЦИАТИВНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ К ВОЗБУЖДЕННЫМ ДВУХАТОМНЫМ МОЛЕКУЛАМ. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

С. А. Позднеев

*Представлены основные приближения и методы получения аналитических выражений для расчетов сечений простейшей химической реакции – диссоциативного прилипания электронов к двухатомным молекулам, находящимся в селективно возбужденных колебательно-вращательных состояниях, при помощи квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел.*

*Введение.* Диссоциативное прилипание электрона (ДП) к молекулам играет 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].

Процесс ДП является простейшей химической реакцией, вызываемой электронами и ему посвящено достаточно много работ [1 – 10]. Однако только в последнее время появились работы, в которых исследовались процессы ДП к молекулам, находящимся 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 двухатомным молекулам, 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. Кроме этого 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.

3) Так как молекула лития изовалентна молекуле водорода, то для изучения процессов столкновения электронов с молекулой лития можно использовать методы, которые применялись для интерпретации экспериментальных данных о столкновениях 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. Первая стадия процесса ДП состоит в захвате электрона молекулой и, как следствие, образовании молекулярного отрицательного иона. Вторая стадия – распад этого состояния в различные состояния продуктов распада (отрицательный ион и нейтральный или возбужденный атом (ДП), два нейтральных или возбужденных атома и электрон (диссоциация молекулы), возбужденная молекула и электрон (возбуждение молекулы электронным ударом)).

Основа этого формализма – возникновение промежуточного состояния молекулярного отрицательного иона не всегда представляется обоснованной 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]  $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$ , когда значительная доля поступательной энергии (в соответствии с импульсным пределом  $E_v/E_t \sim 0.88$  [14, 15]) переходит в колебательную энергию молекулы  $CO$  и реакция происходит без образования промежуточного комплекса.

Конечно, существует множество примеров, когда в процессе реакции образуется долгоживущий промежуточный комплекс (подробнее об этом см. [1 – 8, 10 – 14]), однако существуют и процессы, указанные выше, которые показывают, что при исследовании различных столкновений важен предварительный анализ 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 основную роль при численном моделировании химических реакций играет поверхность потенциальной энергии (ППЭ) [17]. Однако существует множество примеров (один из них приведен выше), где в процессе реакции промежуточного комплекса не возникает и, следовательно, существование ППЭ является проблематичным.

Таким образом, в атомной и химической физике существует класс процессов, которые по аналогии с ядерной физикой можно назвать прямыми, 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 методов и средств, включающих в себя известные методы для описания реакций, происходящих с образованием промежуточного комплекса.

Корректные математические методы для расчетов подобных процессов были созданы в работе Л. Д. Фаддеева [18], в которой 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 через образование промежуточных долгоживущих состояний.

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

В этом подходе основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодействием налетающего электрона с каждым из атомов, который считается 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.

Таким образом, данное приближение справедливо при энергиях налетающего электрона, меньших чем энергия электронного возбуждения молекулы [9 – 11]. В качестве исходных данных в подобной постановке задачи используются парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц.

*Основные приближения и методы расчета.* Квантовая теория рассеяния в системе нескольких тел (в случае реакции (1) и в рассматриваемом приближении – это три частицы) формулируется для трех частей, на которые разбивается полная волновая функция системы трех тел  $\Psi = \sum_{i=1}^3 \Psi_i$ , которые соответствуют 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]:

$$\Psi_i = \Phi_i \delta_{i1} - G_0(Z) T_i (\Psi_j + \Psi_k), \quad (2)$$

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

где  $\Phi_1$  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]

$$T_i = V_i + V_i G_i T_i. \quad (3)$$

Для описания движения трех частиц в системе центра инерции воспользуемся общепринятыми координатами Якоби [9 – 18].

Парные  $T$ -матрицы  $t_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i; Z)$ , входящие в ядра уравнений (2), имеют особенности по переменной  $Z$ : полюса, соответствующие дискретному спектру парных подсистем и разрез по положительной части вещественной оси, порождаемый спектром задачи двух тел, причем явный вид этих особенностей дает спектральное представление  $T$ -матрицы [18].

Полюса  $T$ -матрицы, соответствующие дискретному спектру, порождают особенности в компонентах волновых функций  $\Psi_i$ , выделяя которые получим следующее представление:

$$\Psi_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0) = \varphi(\mathbf{k}_i) \delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i^0) - B_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}_i^0; Z) / (p_i^2/2n_i + k_i^2/2m_{jk} - Z), \quad (4)$$

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

где  $Q_j, R_{ji}$  – гладкие функции своих переменных. Такое разделение особенностей естественно возникает само по себе при численном решении интегральных уравнений (2).

Для однозначного определения функций  $Q_j, R_{ji}$  можно поступить следующим образом: подставить  $\Psi_i$  в виде (4) в уравнения (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:

$$1 + (2, 3) \rightarrow \begin{cases} 1 + (2, 3) & \text{упругое рассеяние} \\ 1 + (2, 3)^* & \text{возбуждение} \\ 3 + (1, 2)^* & \text{процессы перестройки} \\ 2 + (1, 3)^* & \text{с возбуждением} \\ 1 + 2 + 3 & \text{ионизация.} \end{cases} \quad (5)$$

Сечение процесса упругого рассеяния имеет вид

$$d\sigma_{11}/d\Theta = (2\pi)^4 n_1 |R_{11}|^2, \quad (6)$$

процессов перестройки –

$$d\sigma_{1i}/d\Theta = (2\pi)^4 n_i p_f |R_{1i}|^2 / p_1^0, \quad (7)$$

процесса развала –

$$d\sigma_{1 \rightarrow 3}/d\Theta dp = (2\pi)^4 n_i p_f |B_{0i}|^2 / p_1^0, \quad (8)$$

где  $p_f^2 = 2n_i(p_i^{02}/2n_i - \kappa_1^2 - \kappa_i^2)$ . Аналогичные формулы можно получить и для сечений рассеяния процессов, в которых в начальном состоянии имеется три свободные частицы [9, 18].

Необходимо отметить, что в явном виде потенциалы не присутствуют в уравнениях (2); в них содержится более общая характеристика –  $T$ -матрицы, которые связаны с потенциалами уравнениями (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]. Он применим для любого локального потенциала и значительно упрощает численное решение системы интегральных уравнений (2), а в некоторых случаях позволяет получить и аналитическое решение.

Интегральные уравнения (2) обладают хорошими (с математической точки зрения) свойствами (фредгольмовость, однозначная разрешимость и т.д.) только при определенных условиях на двухчастичные данные [18].

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 кора не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенностям в  $T$ -матрицах типа  $|k - k'|^{-2}$ , а потенциалы жесткого кора – к медленному убыванию  $T$ -матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (2) при  $Z = 0$ , что приводит к эффекту Ефимова [20], 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) являются точными уравнениями для описания динамики трех попарно взаимодействующих бесструктурных частиц, причем предположение о парном взаимодействии между частицами трехчастичной системы является естественным, так как все характеристики процессов в такой системе, в первую очередь, будут определяться парным взаимодействием. Это полностью подтверждается экспериментальными результатами для прямых реакций ядерной и атомной физики, где столкновения близкие и 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 ППЭ в общем случае не применимо, т.е. ППЭ могут возникнуть лишь в случае, когда химическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса. Метод же квантовой задачи 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 вида

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

где  ${}^1\chi_i = 1/4 + s_j s_k$ ,  ${}^3\chi_i = 3/4 - s_j s_k$ ,  $s_i$  – спин  $i$ -го атома, а полное взаимодействие имеет вид

$$V = \sum_i V_i. \quad (9)$$

Необходимо отметить работу [22], в которой аналогичные соображения были использованы для построения ППЭ многоатомных молекул  $LiF$ ,  $LiBr$ .

При непосредственном решении уравнений (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 (9). Однако в отличие от (9) этот потенциал обладает асимптотикой  $\sim C/\rho^2$  при  $\rho \rightarrow \infty$ , где  $\rho$  – 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 (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), что возможно в случаях, когда в системах нескольких тел имеются либо дополнительные интегралы движения, связанные со спецификой парного взаимодействия, либо на систему наложены связи [9, 10].

Важность построения аналитических решений интегральных уравнений (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 не свойственные двухчастичной модели: эффект Ефимова [9, 18, 20, 24], описанный выше, и присутствие в уравнениях вместо потенциалов  $T$ -матриц,

которые включают некоторые новые характеристики взаимодействия, не наблюдаемые в задаче двух тел [9, 18, 24].

В случае рассеяния электронов молекулами большая величина отношения массы протона к массе электрона является благоприятным обстоятельством, позволяющим получить аналитические решения системы уравнений (2), и следовательно, сечения процессов (6) – (8), которые могут быть выражены через элементарные и специальные функции [9 – 11, 15, 16].

Поэтому рассмотрим ряд частных случаев, когда системы интегральных уравнений (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 столкновениях электрона с двухатомной молекулой, состоящей из одинаковых атомов, причем в последнем случае условие стремления к нулю отношения массы легкой частицы к приведенной массе тяжелых и является основой адиабатического приближения. Положим [21]

$$\Psi_2 = G_0 F_2, \quad \Psi_3 = G_0 F_3. \quad (10)$$

Тогда на основании (2) для полной волновой функции получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \Psi = \Phi - G_0 T_1 G_0 (F_2 + F_3) - G_0 T_3 (\Phi + G_0 F_2) - G_0 T_2 (\Phi + G_0 F_3) - \\ - G_0 (T_3 + T_2) G_0 T_1 (F_2 + F_3). \end{aligned} \quad (11)$$

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 (11) 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 (11) на произвольную достаточно гладкую функцию  $F$  исчезает в пределе  $m/M \rightarrow 0$  при условии, что  $k_n$  фиксированы. Таким образом, уравнения (2) в пределе  $m/M \rightarrow 0$  принимают следующий вид:

$$F_2 + T_2 G_0 F_3 = T_2 \Phi, \quad F_3 + T_3 G_0 F_2 = T_3 \Phi. \quad (12)$$



Цель данного приближения состоит в том, чтобы при конечных малых значениях  $m/M$  определить  $F_2$  и  $F_3$  из системы (12), в которой  $m/M \rightarrow 0$ . Здесь следует отметить, что при фиксированном  $\kappa_n$  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 (12) 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 (12), которое может быть представлено в виде

$$F_2 = \frac{T_2(1 - G_0T_3)\Phi}{1 - T_2G_0T_3G_0}, \quad F_3 = \frac{T_3(1 - G_0T_2)\Phi}{1 - T_3G_0T_2G_0}, \quad (13)$$

совпадает с выражениями, полученными для многократного рассеяния двумя перекрывающимися 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 (11) и (13), для полной волновой функции системы трех тел имеем следующее представление:

$$\Psi \sim (1 - G_0T_3 - G_0T_2)\Phi - G_0T_3G_0T_2\Phi - G_0T_2G_0T_3\Phi - \dots$$

В этом выражении второй и третий члены соответствуют приближению однократного рассеяния, четвертый и пятый – приближению двухкратного рассеяния. В этом приближении члены  $G_0T_3G_0F_2$  и  $G_0T_2G_0F_3$  в (11) 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  $G_0T_1G_0$  эквивалентно замене  $\Psi_1$  на  $\Phi$  в уравнениях (2). Отсюда следует, что система уравнений (12) описывает рассеяние частицы 1 так, как если бы распределение импульсов частиц 2 и 3 сохраняло в процессе рассеяния свое первоначальное значение  $\psi_0$ . Такое 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 поэтому потенциал взаимодействия в такой системе можно считать парным.

2. Время парного взаимодействия много меньше характерного времени для системы рассеивателей, т.е. во время парного взаимодействия силы взаимодействия между частицами системы не успевают проявиться.

Следовательно, 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 [9, 21].

Аналогичный результат получается при квазиклассическом описании столкновения частицы со связанной парой, в котором также используется 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 (13), который содержит произведение парных амплитуд, а количество сомножителей в слагаемых определяет порядок перерассеяния.

Приближения многократного рассеяния могут быть получены, если в итерациях уравнений (2) применять соответствующие приближения для  $T$ -матриц (например, сепарабельное приближение). Кроме этого, парные однократные и двукратные перерассеяния сталкивающихся частиц определяют появление неинтегрируемых  $\delta$ -функций и полюсных особенностей в ядрах матрицы рассеяния для процессов развала, которым соответствуют свободные члены и первые итерации уравнений (2).

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.

Следует отметить, что геометрический анализ задачи нескольких тел в конфигурационном пространстве осложняется из-за некомпактности данного пространства, причем в общем случае различным разбиениям спектра соответствуют, вообще говоря, различные эффективные динамические уравнения для медленных подсистем.

Поэтому изучение свойств адиабатического представления реализуется при помощи построения равномерных асимптотик волновых функций на основе методов теории гомотопии. Например, в [18, 25] предложена процедура получения эффективных динамических уравнений Фаддеева. В этой работе на основе метода спектрального проектирования, порождающего нетривиальные абелевы связности, исследована связь между спектральными характеристиками  $S$ -матрицы и топологическими инвариантами многообразия. На простых примерах показаны некоторые геометрические свойства, следующие из спектральных характеристик эффективных гамильтонианов.

В импульсном пространстве система уравнений (12) допускает аналитическое решение в случаях, когда  $T$ -матрицы могут быть представлены в сепарабельном виде.

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

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

где  $m_{ij}$  – приведенная масса, а величины  $\alpha_i$  представляют собой обратные длины рассеяния  $a_i^{-1} = \alpha_i$ . Поэтому функции  $F_2$  и  $F_3$  в приближении ПНР, удовлетворяющие системе уравнений (12), будут зависеть не от двух, а от одной векторной переменной. Предельные выражения для  $t_i$  при  $m/M \rightarrow 0$ , которые должны быть подставлены в (12), имеют вид  $t_3 = [(2\pi)^2 m_1 (\alpha_3 + ip_0)]^{-1}$ ,  $t_2 = [(2\pi)^2 m_1 (\alpha_2 + ip_0)]^{-1}$ .

Необходимо отметить, что вне рамок адиабатического приближения применение ПНР 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 ПНР, между частицами 2 и 3 возникает притяжение, пропорциональное  $C/r^2$ , 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 (2.19), 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 ПНР в рамках рассматриваемого приближения.

Система интегральных уравнений (12) в приближении ПНР решается точно при помощи преобразования Фурье, и это решение имеет следующий вид [9, 21]:

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

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

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

Аналогичным образом можно построить аналитические решения уравнений (2), применяя сепарабельные приближения для локальных потенциалов с форм-факторами вида  $V_i(k, \beta_i) = (k^2 + \beta_i^2)^{-1}$ , которым соответствует в координатном пространстве локальный потенциал  $V_i(r) = \lambda \exp(-\beta_i r)/r$ . В этом случае решение системы имеет вид [9, 16]

$$F_i(\mathbf{r}, \vec{\rho}) = \Lambda_i(\vec{\rho}, \beta_i) C_i(\mathbf{r}), \quad \Lambda_i = \frac{\lambda_i}{m_{jk} \left( 1 + 4\pi \lambda_i \int \frac{V_i(x) x^2 dx}{2m_{jk} Z_i - x^2} \right)},$$

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

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

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

Амплитуды различных процессов, происходящих в системе трех частиц, определяются на основе формул (6) – (8) либо из выражения (11) для полной волновой функции [21].

В результате для амплитуд и сечений процессов упругого рассеяния и возбуждения имеем следующие выражения:

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

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

где  $\varphi_i$  и  $\varphi_f$  – колебательно-вращательные волновые функции, которые в адиабатическом представлении имеют вид [8, 9, 21]  $\varphi_i(r) = \psi_v(r)Y_{JM}(\Theta, \xi)$ ,  $\varphi_f(r) = \psi_v(r)Y_{J'M'}(\Theta, \xi)$ , где  $Y_{JM}(\Theta, \Omega)$  – сферические функции [26], а колебательные волновые функции  $\psi_v$  потенциала Морзе имеют вид

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

$$y = L \exp(-a(r - r_0)), \quad x_v = (L - 1)/2 - v,$$

$$L = 2\sqrt{m_{23}D/a}, \quad A_v = \sqrt{\frac{a(2x_v + 1)\dots(2x_v + v)}{\Gamma(2x_v)v!}}.$$

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

Амплитуда процесса перестройки имеет вид

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

где  $\varphi_{12,13}$  – волновая функция связанной системы, образующейся в процессе реакции. Сечение процесса перестройки имеет вид

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

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

$$\psi_\epsilon(r) = A_\epsilon \exp -y/2r^{-1} [\exp i\delta(x) F_1(1/2 + x - L/2, 1 + 2x, y) y^x +$$

$$+ \exp i\delta(x) F_1(1/2 - x - L/2, 1 - 2x, y) y^{-x}], \quad x = i\sqrt{2\epsilon m_{23}}/a,$$

$$\delta(x) = \frac{\arg \Gamma(-2x)}{\Gamma(1/2 - x - l/2)} = -\delta(-x), \quad A_\epsilon \sqrt[4]{m_{23}/8\pi\epsilon},$$

где  $\epsilon$  – кинетическая энергия разлетающихся ядер. При расчетах переходов в сплошной спектр из высоких колебательных состояний молекулы можно использовать их следующую асимптотику [9, 27]:

$$\psi_\epsilon(r) \sim 2A_\epsilon \sin \sqrt{2m_{23}(r - r_0 - \ln L/a)}/r.$$

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

$$M_{if} = 2 \int \varphi_f^*(\mathbf{r}) \left[ \frac{\cos \mathbf{pr}/2 \cos \mathbf{p}_0\mathbf{r}/2}{\alpha + ip_0 + \exp ip_0 r/r} + \frac{\sin \mathbf{pr}/2 \sin \mathbf{p}_0\mathbf{r}/2}{\alpha + ip_0 + \exp ip_0 r/r} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (14)$$

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

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{p_0^2} \int |\varphi_0(\mathbf{r})|^2 \left[ 1 / \left[ 1 + \left( \frac{\alpha r + \cos \mathbf{pr}}{p_0 r + \sin \mathbf{p}_0\mathbf{r}} \right)^2 \right] + 1 / \left[ 1 + \left( \frac{\alpha r + \cos \mathbf{pr}}{p_0 r - \sin \mathbf{p}_0\mathbf{r}} \right)^2 \right] \right] d\mathbf{r}, \quad (15)$$

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

Выражения (14), (15) 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 вещественная часть выражения  $J_{\pm}(p_0) = \alpha + ip_0 \pm \exp ip_0 r/r$  обращается в нуль. Этим точкам соответствуют резонансные максимумы функций  $F_i$ , что приводит к появлению максимумов в сечениях всех процессов, а также в  $\sigma_{tot}$ . Кроме того, наличие отношения  $\sqrt{m_{23}/m_1}$  в показателе экспоненты в выражении для амплитуд реакций приводит к появлению заметного изотопического эффекта, впервые предсказанного Ю. Н. Демковым [5] и отчетливо наблюдаемого в эксперименте [28].

Как отмечалось выше, все особенности сечений процессов (5) выражаются в терминах многократного 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  $J_{\pm}(p_0)$  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) состоит в том, что сначала осуществляется предельный переход при  $m/M \rightarrow 0$  непосредственно в уравнениях (2), а затем используется приближение сепарабельных

потенциалов. В этом случае в качестве независимых переменных удобно выбрать  $p_2$  и  $p_3$ .

Аналогично можно получить аналитические решения уравнений (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 в качестве независимых переменных удобно выбрать импульсы легких частиц  $k_1$  и  $k_2$ .

Необходимо отметить, что при получении аналитических решений систем уравнений (12), (13) использовалась малость отношения масс и те или иные модели для  $T$ -матриц или функций Грина. Это, несомненно, является основным достоинством уравнений Фаддеева, что позволяет явно выделить объекты, для которых необходимо построить приближенные выражения.

Кроме этого, 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.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 98-002-17266 и Академии наук Тайваня, проект NCS-85-2112-M-007-009.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Christophorou L. G. Electron Molecule Interactions and Their Application. Academic Press, New York, 1984.
- [2] Chutjian A., Garscadden A., Wadehra J. M. Phys. Rep., **264**, 393 (1996).
- [3] Казанский А. К., Фабрикант И. И. УФН, **143**, 602 (1984).
- [4] Илленбергер Е., Смирнов Б. М. УФН, **168**, 731 (1998).
- [5] Demkov Yu. N. Phys. Lett., **15**, 235 (1965).
- [6] Domcke W. Phys. Rep., **208**, N 2, 98 (1991).
- [7] Herzenberg A. Electron-Molecular Collision. Plenum, New York, 1984.
- [8] Demkov Yu. N., Ostrovskii V. N. Zero-Range Potentials and Their Application in Atomic Physics. Plenum, 1988.
- [9] Pozdnev S. Dynamics of Elementary Atomic-Molecular Processes in Gas and Plasma. **212**, Nova Science Publ., 1996.

- [10] W a d e r h a J. M., B a r d s l e y J. N. Phys. Rev. Lett., **41**, 1791, 1795 (1978).  
P o z d n e e v S., D r u k a r e v G. F. Phys. Rev. Lett., **13**, 2611 (1980).
- [11] H u e t z A. et al. J. Chem. Phys., **72**, 2597 (1980).  
P o z d n e e v S. J. Phys. B: At. Mol. Phys., **16**, 867 (1983).
- [12] W a d e r h a J. M. Phys. Rev., **A41**, 3607 (1990).
- [13] K u l z M. et al. Phys. Rev., **53**, N 5, 3324 (1996).
- [14] Н и к и т и н Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.
- [15] П о з д н e e в С. А. ХВЭ, **18**, 290 (1984).
- [16] П о з д н e e в С. А. ЖЭТФ, **77**, 38 (1979).
- [17] С т e п а н о в Н. Ф., П у п ы ш e в В. И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М., Изд-во МГУ, 1991. С т e п а н о в Н. Ф. Соросовский образовательный журнал, N 10, 33 (1996). Н e м у х и н А. И. Ibid, N 6, 48 (1998).
- [18] F a d d e e v L. D., M e r k u r i e v S. P. Quantum Scattering Theory for Several Particles Systems, Kluwer, London, 1993.
- [19] H u b e r K. P., G e r z b e r g G. Constants of Diatomic Molecules. New Jersey, 1979.
- [20] E f i m o v V. Nucl. Phys., **A362**, 1024 (1981).
- [21] D r u k a r e v G. F. ЖЭТФ, **67**, 38 (1974).
- [22] M i c h a D. A. Adv. Chem. Phys., **30**, 7 (1975).
- [23] П о з д н e e в С. А. Краткие сообщения по физике, N 6, 61 (1987); N 1, 3 (1997).
- [24] Б e л ь e в В. Б. Лекции по теории малочастичных систем. М., Энергоиздат, 1986.
- [25] В e с e л o в a А. М., М e р к у р ь e в С. П., Ф a d d e e в Л. Д. Дифракционное взаимодействие адронов с ядрами. Киев, Наукова Думка, 107, 1987.
- [26] А б р а м о в и ц М., С т и г а н И. Справочник по специальным функциям. М., Наука, 1979.
- [27] Б о й к о в a Р. И. Вестник ЛГУ, Физика, Химия, N 10, 31 (1977).
- [28] S c h u l t z G. J. Rev. Mod. Phys., **45**, 423 (1973).

Поступила в редакцию 4 декабря 1998 г.