

## Применение квантовой теории рассеяния для расчетов простейших химических реакций — диссоциативного прилипания, диссоциации и рекомбинации

© С.А. Позднеев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Отделение квантовой радиофизики, Лаборатория фотохимических процессов,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: pozdneev@sci.lebedev.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2018 г.

В окончательной редакции 2 ноября 2018 г.

Принято к публикации 4 декабря 2018 г.

Представлены расчеты различных характеристик (таких как сечения, скорости реакций и т.д.) различных процессов в лазерной, атомной, химической физики на основании квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц. Обсуждены результаты исследования процессов столкновения электронов и атомов с двухатомными молекулами, двухатомных молекул между собой, находящимися в определенных возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Рассмотрены различные приближения, необходимые для расчетов реальных физических систем, состоящих из нескольких тел, которые применимы для моделирования как прямых реакций, так и реакций, происходящих с образованием промежуточного переходного комплекса. Результаты расчетов сечений столкновений электронов и атомов с двухатомными молекулами, а также двухатомных молекул между собой, сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47625.363-18

### Введение

Потребности практики, связанные с разработкой новых химических лазеров на электронных переходах атомов и молекул [1], средств диагностики плазмы [1,2], лазерным термоядерным синтезом [1–3], астрофизическими исследованиями [1–4], развитием нанотехнологий [3], созданием новых химических соединений с заданными свойствами и целенаправленным поиском оптимальных путей их синтеза [1–7], с разработкой ЭВМ новых поколений, в частности оптических и нейро-ЭВМ [6] и т.д., требуют новых методов и основанных на них средств для расчетов основных характеристик различных элементарных процессов, таких как взаимодействия излучения с веществом, столкновения электронов и атомов с атомами и молекулами, молекул и нуклонов между собой и т.п.

Например, для расширения спектрального диапазона и повышения мощности химических лазеров [1–6] необходим целенаправленный поиск химических реакций, обладающих заданными свойствами, экспериментальное изучение которых не в состоянии обеспечить в конкретных приложениях данными, необходимой точности и полноты.

Поэтому в настоящее время большое внимание привлекают теоретические методы исследования подобных процессов.

Основные трудности при этих исследованиях характеристик элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики связаны с многомерностью задачи и с тем, что для наиболее типичных реакций не выполняются приближения теории возмущений [2–7], что особенно характерно для процессов тройных столкновений, когда в начальном и конечном состояниях присутствуют три и более свободные частицы. Таким образом, в настоящее время можно выделить несколько направлений, по которым проводятся эти исследования.

Исследования, основанные на классических уравнениях Гамильтона–Якоби, полуклассических, квазиклассических представлениях, а также модели, основанной на адиабатическом приближении, квантовомеханические модели. Принципиальные трудности при решении этой задачи связаны со сложностью формулировки асимптотических граничных условий для состояний рассеяния. Это обстоятельство особенно ярко проявляется в расчетах сечений при энергиях налетающих частиц выше порога развала на свободно движущие частицы (диссоциация). Именно поэтому при решении подобных задач во многих работах [4–7] существенное внимание уделяется разработке упомянутых выше методов и различных модификаций адиабатического, борновского и других приближений, причем основная особенность этих методов состоит в том, что реальная многочастичная система приводится к двухчастичной, в рамках которой

и определяют все динамические характеристики процессов рассеяния (амплитуды, фазы и сечения рассеяния, константы скоростей реакций и т. п.). В результате таких приближений существенно сужается спектр исследуемых свойств реальной многочастичной системы так как она обладает качественно новыми, не свойственными двухчастичной системе свойствами (Еффе́кт Ефимо́ва [8]).

Поэтому следующим естественным приближением для последовательных квантомеханических расчетов сечений элементарных процессов в области низких и средних энергий является метод квантовой задачи рассеяния в системе нескольких частиц, основанный на интегральных уравнениях, сформулированных Л.Д. Фаддеевым и О.Я. Якубовским [5], которые описывают нерелятивистское движение нескольких частиц, взаимодействующих при помощи парных потенциалов. Корректная формулировка задачи рассеяния для системы нескольких частиц, разработанная в этих работах, позволила реализовать новые численные методы для моделирования различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики, математически строго обосновать различные приведенные выше приближенные методы решения многочастичных задач и корректно определить границы применимости этих приближений, а также взаимосвязь между ними.

Первые попытки применить интегральные уравнения квантовой теории рассеяния для расчетов различных элементарных процессов были предприняты в работах [2,3,5–8]. Однако основное внимание в этих работах уделялось постановке задачи, выбору основных приближений и численных методов решения. В результате построенные модели этих работ эквивалентны моделям с применением приближения Борна. Это связано с большими вычислительными трудностями прямого численного решения систем интегральных уравнений, которые в основном определяются нелокальной природой этих уравнений.

Поэтому в работах [5–7] было предложено использовать дифференциальные уравнения, которые получают при помощи дифференцирования интегральных уравнений в конфигурационном пространстве, основные достоинства которых представлены в [5–7].

В настоящей работе на основе метода квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц как в интегральной, так и в дифференциальных формах проведены исследования различных процессов (связанных состояний и состояний рассеяния (упругого рассеяния, возбуждения, перестройки, диссоциации и рекомбинации), происходящих при столкновении протонов с атомами и ионами, электронов с двухатомными молекулами водорода, галогенов, галогеноводородов и их изотопозамещенных модификаций, лития, азота и галогенидов щелочей, находящихся как в основных, так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях [6,7]). Произведены расчеты различных процессов, происходящих при столкновении атомов водорода с ионами углерода, гелия; процессов, происходящих при столкновении

с атомами, находящимися в высоковозбужденных (ридберговских) состояниях [6,7]. Проведены исследования элементарных процессов, происходящих при столкновении электронов и атомов с двухатомными молекулами и трехатомными молекулами; процессов с участием трех атомов, первоначально находящихся в свободном состоянии ( $H + H + H \rightarrow H_2(v = n) + H$ ,  $He + He + He \rightarrow He_2(v = n) + He$ ), а также двухатомных молекул между собой, в частности, расчет обмена колебательной энергией в процессе столкновения молекул  $HCl$ . Представлены исследования реакции  $O + CF_3I \rightarrow IO + CF_3$  на основе кластерной модели в рамках квантовой теории рассеяния в системе трех тел.

## 1. Математические основы построения моделей

Интегральные уравнения квантовой теории рассеяния в системе трех тел [5–7] формулируются для трех частей, на которые разбивается полная волновая функция (ВФ) система 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 [5]:

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

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

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 Лимпана–Швингера [5–7]:

$$T_i = V_i + V_i G_i T_i. \quad (2)$$

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

$$\mathbf{k}_1 = (m_3 \mathbf{q}_2 - m_2 \mathbf{q}_3) / (m_2 + m_3),$$

$$\mathbf{p}_1 = m_3 (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) - (m_1 + m_2) \mathbf{q}_3 / (m_1 + m_2 + m_3),$$

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

В этих переменных

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

где  $\varphi$  — волновая функция начального состояния системы (2, 3) с энергией связи  $\kappa_1^2$ ,  $\mathbf{p}_1^o$  — импульс налетающей частицы 1:

$$\begin{aligned} Z &= p_1^{o2}/2n_1 + \kappa_1^2/2m_{23} + i0, \\ n_1 &= m_1(m_2 + m_3)/(m_1 + m_2 + m_3), \\ m_{23} &= m_2m_3/(m_2 + m_3). \end{aligned}$$

Операторы  $G_0$  и  $T_i$  являются интегральными с ядрами следующего вида:

$$\begin{aligned} T_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_i; Z) &= t_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i; Z - p_i^2/2n_i)\delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}'_i), \\ G_0(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{p}'_i; Z) &= \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}'_i)\delta(\mathbf{p}_i - \mathbf{p}'_i)/[k_i^2/2m_{jk} + p_i^3/2n_i - Z]. \end{aligned}$$

Парные  $T$ -матрицы  $t_i(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}'_i; Z)$ , входящие в ядра уравнений (1) имеют особенности по переменной  $Z$ : полюса, соответствующие дискретному спектру парных подсистем, и разрез по положительной части вещественной оси, порождаемой спектром задачи двух тел, причем явный вид этих особенностей дает спектральное представление  $T$ -матрицы [6]:

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

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

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

$$\begin{aligned} \Psi_0(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}^0, \mathbf{k}^0) &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}^0)\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}^0) \\ &- \sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}^0, \mathbf{p}^0; p^{o2}/2n + k^{o2}/2m - i0)/ \\ &[p^2/2n + k^2/2m + p^{o2}/2n + k^{o2}/2m + i0], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{i\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}^o_\alpha) &= \varphi_{i\alpha}(\mathbf{k}_\alpha)\delta(\mathbf{p}_\alpha - \mathbf{p}^o_\alpha) - B_{i\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}^o_\alpha)/ \\ &[p^2/2n + k^2/2m + p^{o2}_\alpha/2n_\alpha + \kappa_{i\alpha}^{o2} + i0], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} B_{i\alpha}(\mathbf{k}_i, \mathbf{p}_i; \mathbf{p}^o_\alpha) &= \sum_\gamma [\mathcal{Q}_{\gamma,\alpha}^{i\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}^o_\alpha; \kappa_{i\alpha}^2 + p^{o2}_\alpha/2n_\alpha - i0)] \\ &+ \sum_{i\alpha} \varphi_i(\mathbf{k}_{i\alpha})R_{\gamma\alpha}^{i\alpha,i\gamma}(\mathbf{p}^o_\alpha, \mathbf{p}_\gamma; -\kappa_{i\alpha}^2 + p^{o2}_\alpha/2n_\alpha - i0)/ \\ &[-p^{o2}_\alpha/2n_\alpha - \kappa_{i\alpha}^2 - + p^{o2}_\alpha/2n_\alpha - \kappa_{i\gamma}^2 - i0], \end{aligned}$$

где  $A, B, \mathcal{Q}, R$  — гладкие функции своих переменных. Такое разделение особенностей естественно возникает

само по себе при численном решении интегральных уравнений (1). Для однозначного определения этих функций можно поступить следующим образом: подставить  $\Psi_i$  в виде (3), (3') в уравнение (1) и приравнять коэффициенты при одинаковых особенностях. Таким образом, получим уравнения для функций, через которые в явном виде выражаются все основные характеристики задачи трех тел: ВФ, элементы  $S$ -матрицы, амплитуды и сечения различных процессов, происходящих в системе трех тел [5–7]. В представленных выше обозначениях порядок индексов указывает направление процессов рассеяния, а смысл индексов следующий — 0 соответствует процессам, когда все три частицы свободны,  $i_\alpha$  или  $i_\beta$  соответствуют процессам, когда пара частиц  $\alpha$  или  $\beta$  образуют состояние с индексом  $i_\alpha$  или  $i_\beta$ .

В этом случае имеем

$$\begin{aligned} S_{00}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}', \mathbf{p}') &= \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \\ &- 2\pi i \delta(k^2/2m + p^2/2n - k'^2/2m - p'^2/2n), \\ \Sigma_{\alpha,\beta} A_{\alpha,\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{k}', \mathbf{p}'; k'^2/2m + p'^2/2n + i0), \\ S_{0i_\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}'_\alpha) &= -2\pi i \delta(k^2/2m + p^2/2n + \kappa_{i_\alpha}^2 - p'^2/2n_\alpha), \\ \Sigma_\gamma [\mathcal{Q}_{\gamma,\alpha}^{i_\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{p}; \mathbf{p}'_\alpha; -\kappa_{i_\alpha}^2 + p'^2/2n_\alpha - i0) \\ &+ \Sigma_{i_\gamma} \varphi_{i_\gamma}(\mathbf{k}_\gamma)R_{\gamma,\alpha}^{i_\alpha,i_\gamma}(\mathbf{p}; \mathbf{p}'_\alpha; -\kappa_{i_\alpha}^2 + p'^2/2n_\alpha + i0)], \\ S_{i_\alpha 0}(\mathbf{p}_\alpha, \mathbf{k}'; \mathbf{p}') &= -2\pi i \delta(-k'^2/2m + p'^2/2n \\ &+ \kappa_{i_\alpha}^2 + p'^2/2n_\alpha), \\ \Sigma_\beta [\tilde{\mathcal{Q}}_{\beta,\alpha}^{i_\alpha}(\mathbf{p}_\alpha; \mathbf{p}'; \mathbf{k}'_\alpha, \kappa'^2/2m + p'^2/2n + i0) \\ &+ \Sigma_{i_\beta} \varphi_{i_\beta}(\mathbf{k}_\beta)R_{\gamma,\alpha}^{i_\alpha,i_\beta}(\mathbf{p}; \mathbf{p}'_\alpha; -\kappa_{i_\alpha}^2 + p'^2/2n_\alpha + i0)], \\ S_{i_\alpha, i_\beta}(\mathbf{p}_\alpha; \mathbf{p}'_\beta) &= \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{p}_\alpha - \mathbf{p}'_\alpha) - 2\pi i \delta(-\kappa_{i_\alpha}^2 + p'^2/2n_\alpha \\ &+ \kappa_{i_\beta}^2 - p'^2/2n_\beta)R_{\alpha\beta}^{i_\alpha, i_\beta}(\mathbf{p}_\alpha; \mathbf{p}'_\beta; -\kappa_{i_\beta}^2 + p'^2/2n_\beta), \end{aligned}$$

где  $W_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} - T_\alpha \delta_{\alpha\beta}$  — определяется как решение системы уравнений

$$W_{\alpha\beta}(Z) = W_{\alpha\beta}^0(Z) + T_\alpha G_0(Z) \sum_{\gamma \neq 0} W_{\alpha\beta}(Z),$$

которое естественным образом разбивается на сумму слагаемых  $A_{\alpha\beta}, \mathcal{Q}_{\alpha\beta}, \tilde{\mathcal{Q}}_{\alpha\beta}, R_{\alpha\beta}$ .

Необходимо отметить, что в явном виде потенциалы не участвуют в уравнениях (1), в них содержится более общая характеристика  $T$ -матриц, которые связаны с потенциалами уравнениями (2). Поэтому, хотя в данном методе формально и используются потенциалы, по существу моделируются  $T$ -матрицы, для построения которых и применяется метод Бейтмана [5–7], который в некоторых случаях позволяет получить и аналитическое решение [6,7].

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 [6]:

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

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

2) точка  $Z = 0$  не является особой точкой для уравнений (1.3), т.е. все три длины рассеяния в парных каналах конечны;

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

Кулоновские потенциалы и потенциалы твердого тела не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенностям в  $T$ -матрицах типа  $|k - k'|^{-2}$ , а потенциалы жесткого тела к медленному убыванию  $T$ -матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (1) при  $Z = 0$ , что приводит к эффекту Ефимова [8], 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. Как указано в [8], наиболее благоприятный случай проявления этого эффекта со стороны соотношения масс — это случай двух тяжелых частиц и одной легкой, который реализуется в молекулярной физике — отрицательный молекулярный ион.

В случае кулоновских потенциалов необходима модификация этих уравнений, причем в этом случае наиболее удобной является дифференциальная формулировка [5–7]:

$$(-\Delta_{x_i} - \Delta_{y_i} + V_i(x_i) - E)\Psi_i = -V_i \sum_{j \neq i} \Psi_j, \quad (5)$$

где

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

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

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

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

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

где  $V_{st}(x_i)$  — парные короткодействующие потенциалы взаимодействия. Связь между импульсным и

координатным представлениями определяется фурье-преобразованием

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

Для однозначного решения этих уравнений необходимо добавить граничные условия, который имеют следующий вид [5–7]:

$$\Psi_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)_{x_i, y_i \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (6)$$

$$\Psi_i(\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i)_{\rho = \sqrt{x_i^2 + y_i^2} \rightarrow \infty} \rightarrow \phi_i(x_i) \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{y}_i - i w_0 \rho) + \sum_j A_{ij}(\hat{y}_j, \hat{k}_i) \phi_i(x_j) \frac{\exp(i|y_j| + i q_{ij})}{|y_j|} + A_{0i}(\hat{X}, \hat{k}_i) \frac{\exp(i\sqrt{E}|X| + i w_0)}{|X|^{5/2}}, \quad (7)$$

где

$$w_i^0 = \frac{n_i}{2|\mathbf{k}_i|} \ln[|\hat{k}_i| |\hat{x}_i| - (k_i, x_i)],$$

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

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

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

Уравнения Фаддеева (1)–(6) 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 в прямых реакциях ядерной и атомной физики, где столкновения близкие и парные потенциалы определяют всю динамику реакции [5–9].

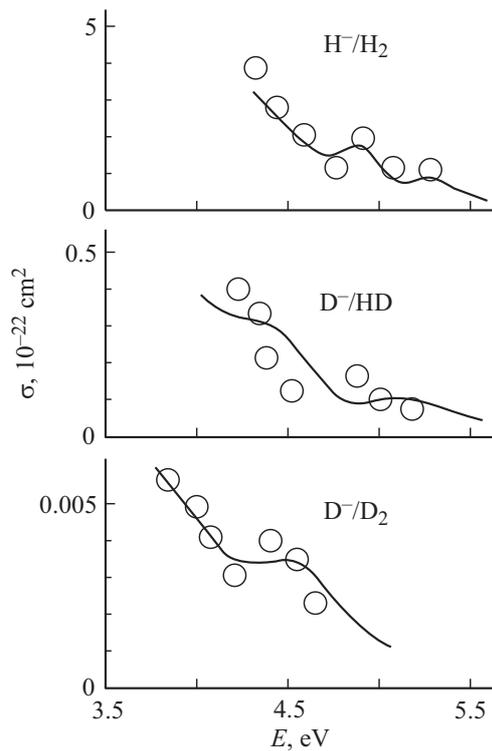
В качестве парных потенциалов взаимодействия электронов с атомами молекулы в конкретный расчет реальных процессов применялись потенциалы нулевого радиуса (ПНР) [4] и потенциалы вида

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

параметры которых определялись на основе энергии связи электрона в отрицательном ионе, длин рассеяния и эффективного радиуса, причем учет спина (в случае гомоядерных молекул) осуществлялся следующим образом. В качестве длины рассеяния использовалась величина [4–8, 10–13]

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

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



**Рис. 1.** Зависимость сечения реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода и их изотопозамещенным аналогам от энергии:  $\circ$  — экспериментальные данные [11–13], — результаты расчетов настоящей работы.

Парные потенциалы взаимодействия между атомами в молекулах моделировались потенциалами Морзе

$$V(r) = D(1 - \exp(-\alpha(r - r_0)))^2,$$

параметры которых определялись на основе спектроскопических данных [2,4,5,10–12].

Здесь следует заметить особо, что применение метода классических траекторий к расчету столкновения атома с двухатомной молекулой на основе паверхностей потенциальной энергии (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.

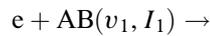
В случае молекулярных реакций частицы, участвующие в реакции, являются сложными комплексами (атомы с электронной оболочкой), поэтому их внутренняя структура может играть существенную роль. В этом случае для описания процессов рассеяния в системах нескольких частиц с нетривиальной внутренней структурой применяются различные методы — метод проекционных операторов Фешбаха, метод  $R$ -матрицы и т.д. [2–8], причем все они сводились к построению феноменологических моделей для описания эффектив-

ных взаимодействий, которые позволяют рассматривать частицы со сложной внутренней структурой.

## 2. Результаты расчетов

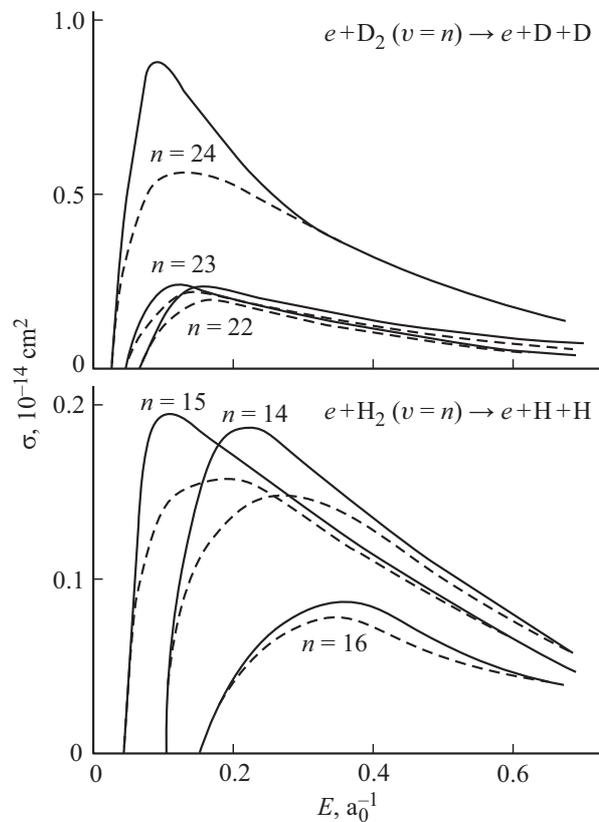
В настоящее время исследования различных процессов столкновений электронов с молекулами необходимы для практических исследований активных сред газоразрядных и химических лазеров, спектров полярных сияний и свечения ночного неба в полярной ионосфере, различных плазмохимических установок и т.д. [1–3].

Результаты исследования сечений процессов, происходящих при столкновении электронов с двухатомными молекулами:

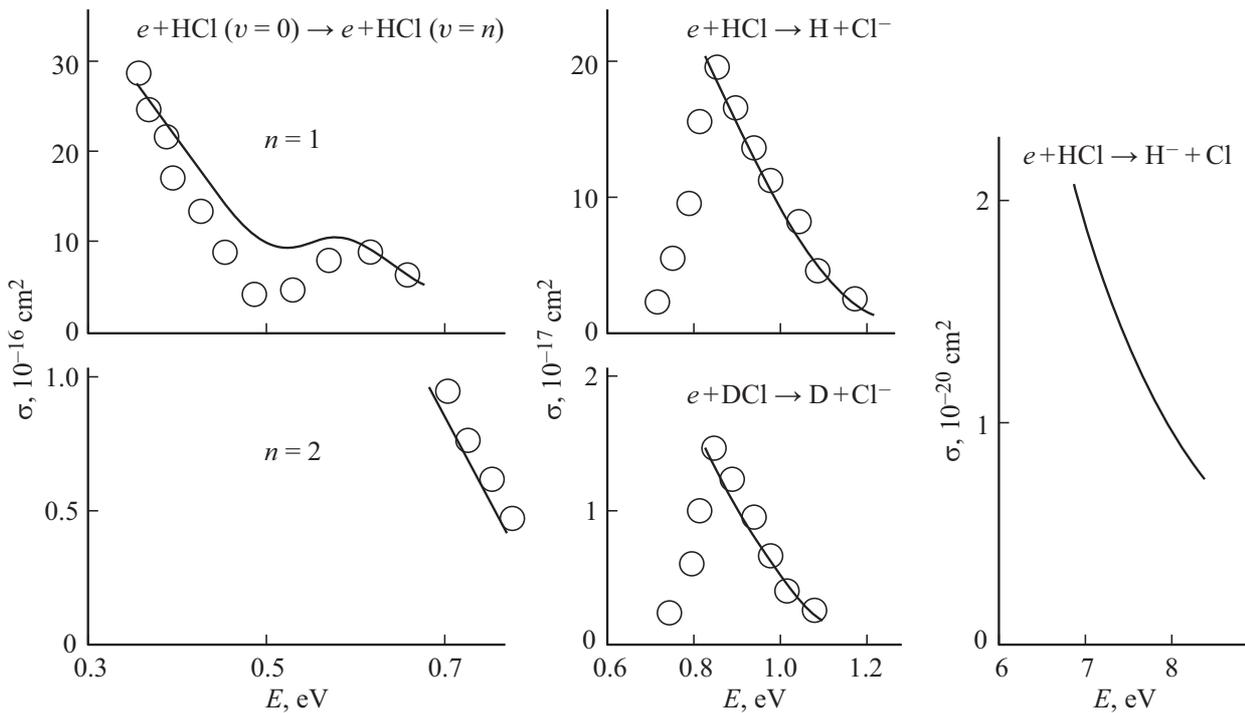


$$\rightarrow \begin{cases} e + AB(v_1, I_1) & \text{— процессы упругого рассеяния,} \\ e + AB(v_2, I_2) & \text{— колебательно-вращательное} \\ & \text{возбуждение,} \\ A^- (eA) + B & \text{— диссоциативное прилипание} \\ A + B^- (eB) & \text{электрона к молекуле,} \\ e + A + B & \text{— диссоциация молекулы,} \end{cases}$$

находящимися как в основном, так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях, выполненных



**Рис. 2.** Диссоциация молекул водорода, первоначально находящихся в возбужденных колебательных состояниях: ---- результаты расчетов в ПНР [3,4,13], — результаты расчетов настоящей работы.



**Рис. 3.** Рассеяние электронов молекулами галогеноводородов:  $\circ$  — экспериментальные данные [11,12], — — результаты расчетов настоящей работы.

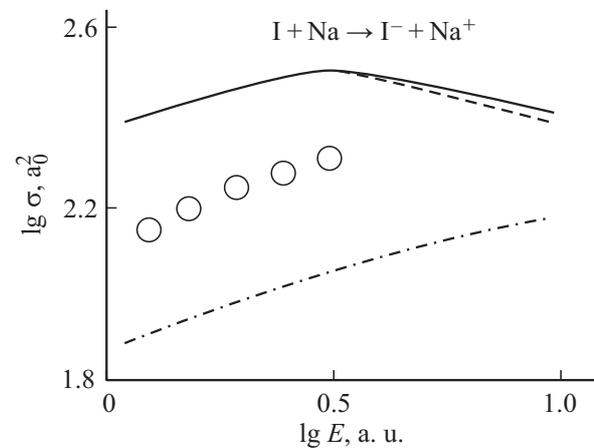
на основе квантовой теории рассеяния в системах нескольких частиц как в интегральной, так и в дифференциальной формах, представлены на рис. 1–3, вместе с экспериментальными данными и расчетами других авторов [2–13].

В качестве конкретных двухатомных молекул были исследованы молекулы  $\text{H}_2^-$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{DF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{DCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{DBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{DI}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Li}_2$ .

В этих расчетах основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодействием налетающего электрона с каждым из атомов в целом, считая атом силовым центром. Таким образом, сложная многочастичная задача по расчетам сечений рассеяния электрона двухатомными молекулами сводится к задаче столкновения в системе трех тел, для решения которой и применяется метод квантовой задачи рассеяния в системе нескольких тел. Данное приближение представляется разумным при энергиях налетающего электрона, меньших, чем энергия электронного возбуждения молекулы.

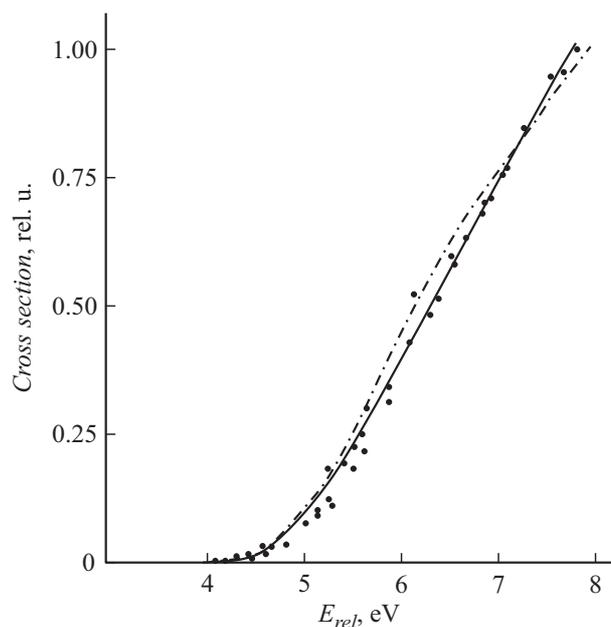
В качестве исходных данных в подобной постановке задачи используются парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц.

На рис. 1 представлены результаты расчетов реакции ДП-электрона к двухатомным молекулам водорода — простейшей химической реакции, вызываемой электронами, вместе с экспериментальными данными и мно-

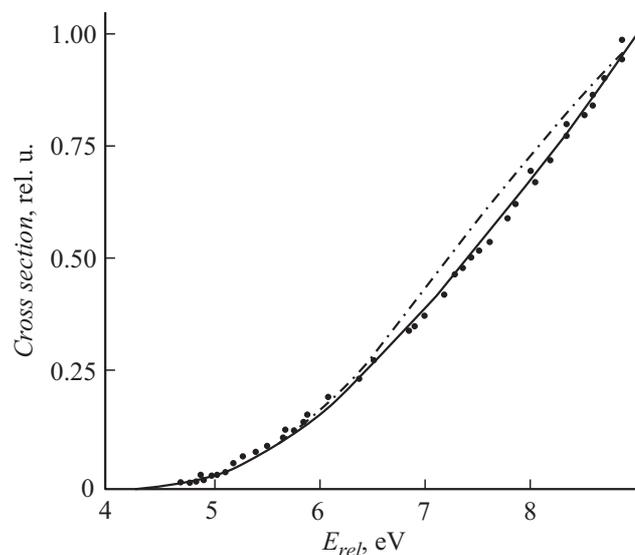


**Рис. 4.** Сечения реакции  $\text{Na} + \text{I} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^-$ :  $\circ$  — результаты расчетов настоящей работы, — — результаты расчетов на основе классической механики [2–4,10–12], штриховая линия — результаты расчетов в приближении сильной связи [2–4,10–12], штрихпунктирная линия — результаты расчетов в квазиклассическом приближении [2–4,10–12].

гочисленными расчетами, выполненными в различных приближениях [5–14]. В приближении задачи трех тел проявляется как изотопический эффект, впервые предсказанный Ю.Н. Демковым [4,13] (рис. 1), так и эффект Ефимова [8], который проявляется в немонотонной зависимости сечения от энергии в окрестности порога развала на три свободные частицы.



**Рис. 5.** Сечения реакции  $\text{CsBr} + \text{Xe} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Xe}$ : ● — экспериментальные данные [3,4,14], — — результаты расчетов настоящей работы, - - - - - расчеты, проведенные на основе классической механики [9–12,14].



**Рис. 6.** Сечения реакции  $\text{CsBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{Br}^- + \text{Hg}$ : ● — экспериментальные данные [3,4,14], — — результаты расчетов настоящей работы, - - - - - расчеты, проведенные на основе классической механики [9–12,14].

На рис. 2 представлены результаты расчетов диссоциации молекул водорода и дейтерия, первоначально находящихся в возбужденных колебательных состояниях.

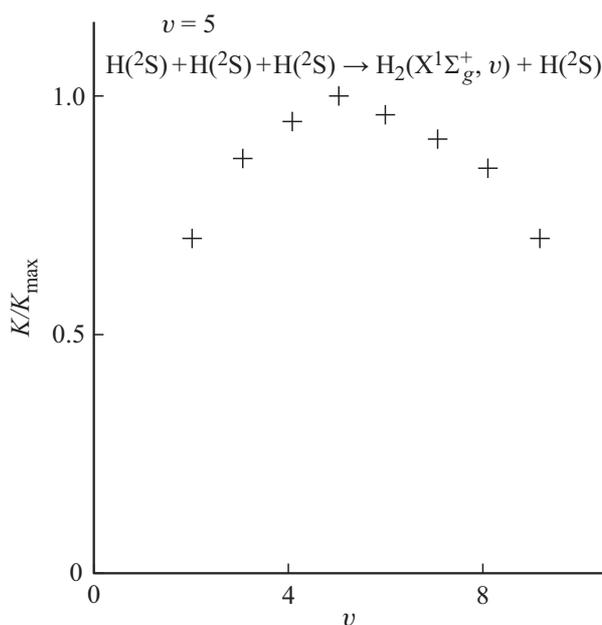
Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [2–4,9–13] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы при помощи как локальных, так и нелокальных

потенциалов, приведенных выше в рамках многократного рассеяния, позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности).

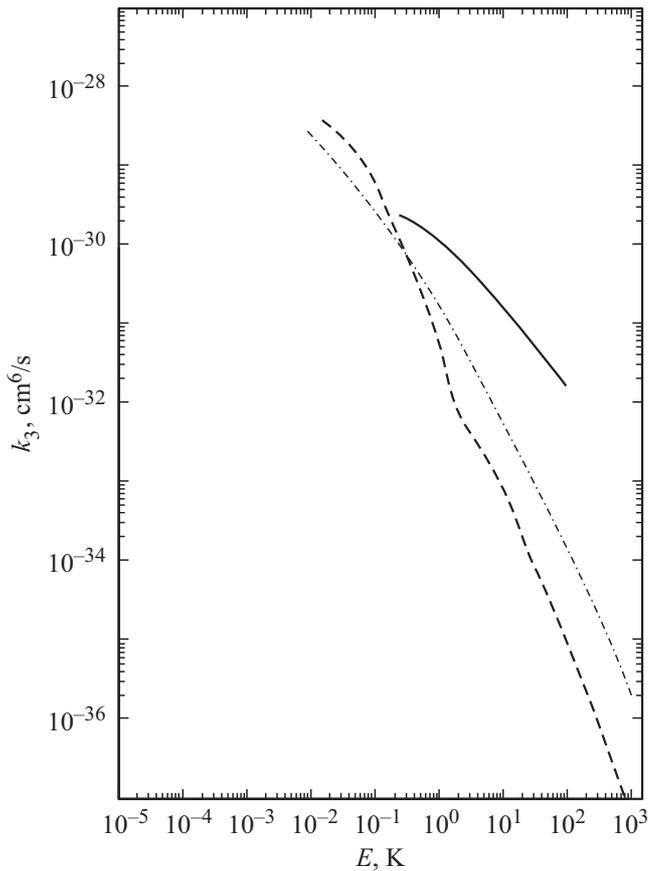
Применение квантовой теории рассеяния в системе трех частиц для расчетов столкновений электронов с молекулами галогеноводородов в описанном выше приближении показывает значительное расхождение между результатами расчетов и экспериментальными данными по сечениям перестройки диссоциативного прилипания (в 4–5 раз). Это свидетельствует о том, что расчет процессов ДП-электронов к молекулам галогеноводородов в этом приближении является достаточно грубым, так как использованные потенциалы эффективно учитывают взаимодействие только в  $s$ - и  $p$ -состояниях. В случае молекул галогеноводородов, которые являются дипольными молекулами, дальнедействующее взаимодействие существенно влияет на величину сечений [2,4,12].

Для учета дальнедействующего взаимодействия использовалась модель, в которой молекула галогеноводорода приближенно рассматривалась как система, состоящая из протона ( $p$ ), электрона ( $e$ ) и атома галогена ( $X$ ), вследствие большой энергии электронного сродства атома электрона к атому галогена ( $\sim 4 \text{ eV}$ ), в противоположность атому водорода ( $0.75 \text{ eV}$ ). Таким образом, для расчетов сечений рассеяния электронов этими молекулами можно использовать квантовую теорию рассеяния в системе четырех частиц (рис. 3).

Результаты расчетов сечений реакции  $\text{Na} + \text{I} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^-$  выполнены на основе квантовой теории рассеяния в системе трех частиц  $\text{Na}^+, e$  и  $\text{I}$  представлены на рис. 4. В этом случае применялись



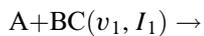
**Рис. 7.** Зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}^2(v = n) + \text{H}$  от колебательного квантового числа  $v$ , + + — результаты расчетов настоящей работы.



**Рис. 8.** Зависимость константы скорости реакции  $\text{He}+\text{He}+\text{He} \rightarrow \text{He}_2+\text{He}$  от энергии: — — экспериментальные данные [3,4], ---- — расчеты работ [9,12,14], - · - · - · — результаты расчетов настоящей работы.

дифференциальные уравнения с соответствующими граничными условиями.

Рассмотрим применение квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц для расчетов молекулярных реакций типа:



$$\rightarrow \begin{cases} \text{A}+\text{BC}(v_1, I_1) & \text{— процессы упругого рассеяния,} \\ \text{A}+\text{AB}(v_2, I_2) & \text{— колебательно-вращательное} \\ & \text{возбуждение,} \\ \text{B}+\text{AC}(v_3, I_3) & \text{— реакции перестройки молекулы} \\ \text{C}+\text{AB}(v_4, I_4) & \text{— реакции перестройки молекулы} \\ & \text{с колебательно-вращательным} \\ & \text{возбуждением,} \\ \text{A}+\text{B}+\text{C} & \text{— процессы диссоциации} \\ & \text{молекулы,} \end{cases}$$

на примерах конкретных расчетов следующих молекулярных систем:



где  $\text{R} = \text{Xe}, \text{Hg}$ , которые и представлены на рис. 5, 6. Отметим, что все расчеты проводились в приближении,

в котором молекула  $\text{CsBr}$  рассматривалась как система  $\text{Cs}^+\text{Br}^-$ , в связи с тем, что атом галогена имеет достаточно большое сродство к электрону. Таким образом, расчеты данной реакции сводились к решению задачи в системе трех тел — отрицательный ион атома галогена  $\text{Br}^-$ , положительный ион атома  $\text{Cs}^+$  и атом  $\text{R}$ , причем парные потенциалы взаимодействия имеют следующий вид [14,15]:

$$V_{\text{RCs}+\text{RBr}}(r) = \Lambda \exp(-r/\rho) - \alpha_{\text{R}}/2r^4 - C/r^6,$$

$$V_{\text{Cs}+\text{Br}}(r) = A \exp(-r/\rho) - 1/r - (\alpha_{\text{M}} + \alpha_{\text{X}})/2r^4 - C/r^6,$$

где  $A_i, \rho$  — параметры и поляризуемости  $\alpha_{\text{M}}$  определялись на основе экспериментальных данных [2–5,10–15].

В качестве подтверждения универсальности описанного метода для расчета сечений химических реакций с участием трех атомов, первоначально находящихся в свободном состоянии:



$$\rightarrow \begin{cases} \text{A}+\text{BC}(v_1, I_1) & \text{— процессы образования} \\ & \text{связанных пар,} \\ \text{A}+\text{AB}(v_2, I_2) & \text{— находящихся основных и} \\ \text{B}+\text{AC}(v_3, I_3) & \text{— возбужденных} \\ \text{C}+\text{AB}(v_4, I_4) & \text{— колебательно-вращательных} \\ & \text{состояниях,} \\ \text{A}+\text{B}+\text{C} & \text{— процессы диссоциации,} \\ & \text{молекулы,} \end{cases}$$

на рис. 7, 8 приведены результаты расчета колебательного возбуждения продуктов в реакции  $\text{H}+\text{H}+\text{H} \rightarrow \text{H}_2(v=n)+\text{H}$ ,  $\text{He}+\text{He}+\text{He} \rightarrow \text{He}_2(v=n)+\text{He}$ .

Необходимо отметить, что приведенные модели позволяют качественно оценить данные эксперимента и не претендуют на точное воспроизведение экспериментальных данных. Именно в этом и состоит основное достоинство подобных расчетов, которые при наличии достаточно грубых приближений (приближение задачи нескольких тел, применение парных потенциалов типа Морзе и т.п.) позволяют качественно воспроизвести экспериментальные данные, о чем свидетельствуют расчеты, представленные на рис. 1–8.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 98-002-17266 и 01-02-16075), Академией наук Тайваня (проект NCS-85-2112-M-007-009), Академией наук Китая (проект NSF 19734030), Академией наук Израиля и США.

## Список литературы

- [1] *Басов Н.Г., Гавриков В.Ф., Позднеев С.А., Щеглов В.А.* // Квантовая электроника. 1987. Т. 14. № 9. С. 1772–1786.
- [2] *Christophorou L.G.* Electronmolecule Interaction and their Application. NY.: Acad. Press, 1984. 681 p.
- [3] *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизированного газа. М.: Наука, 1972. 416 с.
- [4] *Демков Ю.Н., Островский В.Н.* Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 240 с.
- [5] *Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д.* Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц. М.: Наука, 1985. 398 с.
- [6] *Позднеев С.А.* Применение квантовой теории рассеяния для расчетов различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики. М.: Янус-К, 2001. 412 с. [*Pozdneev S.* // Phys. Lett. 1983. Vol. 125. N 7. P. 355–358.]
- [7] *Позднеев С.А.* Пакет прикладных программ для решения систем интегральных и интегро-дифференциальных уравнений квантовой задачи трех тел. Пакеты прикладных программ: Функциональное наполнение. М.: Наука, 1986. С. 48–62.
- [8] *Ефимов В.* Низоэнергетические свойства трех резонансно взаимодействующих частиц Л.: Ин-т ядерной физики, 1978. Препринт ЛИЯФ № 436. 24 с.
- [9] *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 559 с. [*Nikitin E.E.* Teoriia elementarnix atomno molekuliarnix prozessov v gazax. M., Ximiia, 1970. 559 p.]
- [10] *Huber K.P., Gerzberg G.* Constants of Diatomic Molecules. New Jersey: Academ. Press, 1979. 727 p.
- [11] *Schultz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. N 3. P. 423–486.
- [12] *Казанский А.К., Фабрикант И.И.* // УФН. 1984. Т. 143. С. 602. [*Fabricant I.I., Hotop H.* // Phys. Rev. 2001. A63. P. 022706.]
- [13] *Demkov Yu.N.* // Phys. Lett. 1965. 15. P. 235–238.
- [14] *Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю.* // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 3–10.
- [15] *Perez-Rios J., Ragole S., Wang J.* et. al // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 140. N 4. P. 044307-1–044307-12.