

539[.186/.188+.196/.198]

**РАССЕЯНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА МОЛЕКУЛАХ***А. Е. Казанский, И. И. Фабрикант***СОДЕРЖАНИЕ**

Введение . . . . .	601
1. Экспериментальные методы . . . . .	603
а) Пучковые эксперименты . . . . .	604
б) Эксперименты с потоками тепловых электронов (swarm experiments) . . . . .	605
2. Упругое рассеяние . . . . .	606
а) Модельные потенциалы в теории упругого рассеяния . . . . .	606
б) Длинноволновое приближение (теория эффективного радиуса) . . . . .	608
3. Вращательные переходы . . . . .	613
а) Длинноволновое приближение для неполярных молекул . . . . .	613
б) Рассеяние на полярных молекулах при энергиях, больших вращательной постоянной . . . . .	614
в) Теория преобразований систем отсчета . . . . .	617
г) Рассеяние на полярной молекуле при энергиях порядка и меньше вращательного расщепления . . . . .	618
4. Колебательное возбуждение . . . . .	620
а) Теория Бардсли . . . . .	621
б) Теория Герценберга . . . . .	622
в) Сравнение теорий Бардсли и Герценберга . . . . .	623
г) Квазиклассическое приближение . . . . .	623
д) Диссоциативное прилипание . . . . .	626
е) Точно решаемые модели в теории колебательного возбуждения . . . . .	629
ж) Влияние дипольного взаимодействия и виртуального промежуточного состояния на процессы колебательного возбуждения . . . . .	634
Заключение . . . . .	636
Цитированная литература . . . . .	636

**ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее важными с прикладной точки зрения областями физики электронно-молекулярных столкновений в настоящее время являются газовые лазеры и МГД-преобразователи энергии. В мощных электроразрядных  $\text{CO}_2$ -лазерах за счет таких столкновений происходит колебательно-вращательное возбуждение молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ; молекулы  $\text{N}_2$  резонансно передают возбуждение на асимметричную колебательную моду молекулы  $\text{CO}_2$ , создавая инверсную населенность. Физика газовых лазеров требует, таким образом, информации о сечениях неупругих колебательно-вращательных переходов, причем перечень молекул, представляющих интерес, уже сейчас достаточно велик и постоянно расширяется.

В МГД-преобразователях основная задача связана с определением транспортного сечения столкновений электронов с полярными молекулами. Считается, что именно такими столкновениями определяется в основном электросопротивление плазмы. Основной вклад в транспортное сечение дают периферические упругие (или почти упругие, т. е. вращательно неупругие) столкновения электронов с молекулами, имеющие из-за дальнего действия характера сил взаимодействия очень большие сечения.

При описании процесса электрон-молекулярного столкновения удобно выделить три временных масштаба. Наиболее быстро на воздействие налетающего электрона реагирует электронная оболочка молекулы (характерное время  $\tau_{эл}$ ). Колебательно-вращательная подсистема реагирует медленнее (характерные времена  $\tau_{рол}$  и  $\tau_{вр}$ ):

$$\tau_{эл} \ll \tau_{рол} \ll \tau_{вр}.$$

Если характерное время столкновения электрона с молекулой оказывается существенно меньше времени колебаний ядер  $\tau_{рол}$ , то в ходе столкновения ядра можно считать неподвижными (приближение фиксированных ядер). В этом случае вся физика процесса в общем сходна с физикой столкновения электрона с атомом. Основное отличие состоит в том, что характеристики рассеяния становятся зависящими от ядерных координат. Так как экспериментальная ситуация соответствует обычно хаотическому распределению ориентации молекул относительно направления движения электронного пучка, то при теоретическом рассмотрении задачи эффективное сечение рассеяния усредняют по всем ориентациям молекулы. Межъядерные расстояния при этом берут равными равновесным. Получающийся результат не является сечением чисто упругого рассеяния, а соответствует суммированию по всем конечным вращательным состояниям и не дает информации о сечениях колебательного возбуждения. Однако амплитуду колебательно-вращательного перехода можно вычислить по формуле

$$f_{n\gamma n_0\gamma_0} = \langle n\gamma | f(\{\mathbf{R}_\alpha\}; \mathbf{k}, \mathbf{k}_0) | n_0\gamma_0 \rangle, \quad (\text{В.1})$$

где  $\gamma_0, \gamma$  — совокупность вращательных квантовых чисел, характеризующих начальное и конечное состояние молекулы,  $n_0, n$  — колебательные квантовые числа,  $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ ,  $\alpha = 1, \dots, N$ , — ядерные координаты,  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}$  — начальный и конечный импульсы налетающего электрона (здесь и далее используется атомная система единиц).

Формула (В.1) носит название импульсного или адиабатического приближения<sup>1-4</sup> и позволяет получить ряд важных следствий: независимость сечения, просуммированного по конечным вращательным состояниям, от начального вращательного состояния<sup>5</sup> и соотношения между сечениями различных переходов<sup>6,7</sup>.

Колебательной динамикой нельзя пренебрегать в двух случаях: во-первых, при энергиях электрона, близких к порогу возбуждения, когда время процесса становится сравнимым с  $\tau_{рол}$ , и, во-вторых, в случае образования промежуточного резонансного состояния отрицательного молекулярного иона. Время жизни такого комплекса нередко сравнимо с периодом молекулярных колебаний (что, например, имеет место в случае молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), а в случае молекулы  $\text{O}_2$  значительно превышает этот период. При исследовании такого рода процессов в сечениях была обнаружена осциллирующая структура<sup>1,150,166</sup>. Экспериментальное исследование процессов резонансного колебательного возбуждения сопряжено с несколькими трудностями:

1. Для разрешения колебательно-вращательной структуры требуются электроны с высокой монокинетичностью.
2. При исследовании переходов между возбужденными колебательно-вращательными состояниями трудно идентифицировать начальное и конечное состояния мишени.
3. Большинство экспериментов не дают абсолютных значений сечений (или дают с большой погрешностью).
4. Многие молекулы, представляющие практический интерес с точки зрения МГД-генерации, химически активны в газовой фазе, и эксперименты с ними затруднены.

Теоретическое описание резонансного колебательного возбуждения основано на введении комплексного потенциала, описывающего захват электрона в промежуточное состояние. Этот потенциал может быть вычислен из первых принципов (теория Бардсли <sup>11</sup>), либо определяться из полуэмпирических соображений (модель Герценберга <sup>12</sup>). Альтернативным подходом является метод *R*-матрицы <sup>10</sup>, в котором промежуточный комплекс рассчитывается методами квантовой химии.

Если время столкновения сравнимо с периодом вращения молекулы, то становится также существенной вращательная динамика. В особенности это относится к полярным молекулам в силу дальнегодействующего характера электрон-молекулярного взаимодействия. Наиболее подходящим аппаратом исследования задачи является теория преобразований систем отсчета <sup>8,9</sup>. Эксперименту эта область исследований пока что недоступна из-за необходимости иметь электронные пучки с очень высокой монокинетичностью. Тем не менее вращательные переходы существенно влияют на низкоэнергетическую часть функции распределения электронов, и поэтому исследование таких процессов представляется очень важным.

Ниже мы дадим обзор основных экспериментальных и теоретических методов исследования процессов электрон-молекулярных столкновений. Теоретические методы можно разделить на три направления:

1. Расчеты *ab initio*, исходящие непосредственно из многочастичного уравнения Шредингера в приближении Хартри — Фока и каких-то дополнительных предположений (псевдопотенциальный учет обмена, статическое приближение с полуфеноменологическим учетом поляризационного взаимодействия и т. д.).

2. Полуфеноменологические методы, ставящие своей принципиальной задачей восстановление некоторых квантовомеханических характеристик процесса по небольшому числу экспериментально доступных данных с последующим вычислением сечений экспериментально неизмеримых процессов.

3. Разработка точно решаемых моделей, которые при своей относительной математической простоте сохраняют различные существенные особенности физической ситуации и позволяют выяснить роль различных физических предположений, применяемых при полуфеноменологическом подходе.

В современной литературе существует несколько обзоров <sup>1-4</sup>, посвященных первому и в значительно меньшей степени — второму направлениям; работы третьего направления в обзорной форме практически не рассматривались. Не умаляя роли первого подхода, укажем, однако, что такие исследования сопряжены с разработкой нескольких поколений сложных программ, требующих для своей реализации мощных вычислительных машин. В данной работе мы не будем обсуждать эти работы, сосредоточив внимание в основном на более физически прозрачных работах второго и третьего направлений.

Интересуясь в основном принципиальной стороной вопроса, мы не сможем привести все полученные теоретические и экспериментальные результаты, а ограничимся только иллюстративным материалом. Процессы с электронным возбуждением и с участием положительных молекулярных ионов рассматриваться не будут.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Остановимся вначале на принципиальных вопросах экспериментальной методики определения сечений столкновений электронов с молекулами. Подробное сопоставление теории с экспериментом будет дано в следующих разделах. Так как в данном обзоре не рассматриваются процессы с перестройкой электронной оболочки, то соответственно не будут рассмотрены вопросы, связанные с изучением оптических функций возбуждения.

## а) Пучковые эксперименты

## 1) Метод Рамзауэра

С хронологической точки зрения следует вначале коснуться метода Рамзауэра (см. обзор <sup>13</sup>), сущность которого состоит в определении степени ослабления интенсивности электронного пучка при его прохождении через камеру с исследуемым газом. Полное сечение рассеяния электронов на молекулах газа находится из соотношения

$$I = I_0 \exp(-\sigma_t n x), \quad (1.1)$$

где  $I_0$  — первоначальный электронный ток,  $I$  — ток нерассеянных электронов,  $n$  — плотность газа,  $x$  — «длина траектории» (path length), на которой происходит рассеяние пучка. Метод позволил измерить полные сечения рассеяния на молекулярном водороде <sup>14,15</sup>, двуокиси углерода <sup>13,16-18</sup>, метане <sup>14</sup>. Преимущество метода состоит в том, что он позволяет сравнительно легко получить абсолютные сечения рассеяния, а главный недостаток — в том, что он применим лишь к тем молекулам, которые существуют в газовой фазе при комнатной температуре и не являются химически активными.

Для определения дифференциальных сечений рассеяния требуется ввести в установку электронный анализатор, измеряющий ток электронов, рассеянных под данным углом (см. обзор <sup>19</sup> и содержащиеся там ссылки). При этом измерения дают лишь относительное дифференциальное сечение из-за трудностей определения эффективной «длины траектории».

При малых энергиях налетающего электрона ( $\leq 0,1$  эВ) метод Рамзауэра дает большие ошибки, связанные с ухудшением разрешения по энергии. В этой области более эффективной является времяпролетная методика <sup>20</sup>, которая по временному электронному спектру восстанавливает энергетический. С помощью этой методики были измерены сечения рассеяния электронов на молекуле CO <sup>20</sup>.

## 2) Метод пересекающихся пучков с анализом электронного спектра

Более совершенным методом, получившим вначале широкое распространение в экспериментах по электронно-атомному рассеянию, является метод пересекающихся пучков (подробное обсуждение и ссылки см. в обзоре <sup>19</sup>). Его преимуществом является возможность производить эксперименты с химически активными молекулами. Измерения сводятся к определению спектра и углового распределения рассеянных электронов как функций их энергии. Экспериментально измеряемая величина — число рассеянных электронов, регистрируемых под углом  $\theta$  в 1 с, — связана с дифференциальным сечением формулой

$$\frac{dN_e}{dt} = K(E) \sigma(\theta) \frac{S(\theta)}{v_M}, \quad (1.2)$$

где  $K(E)$  — пропускная эффективность детектора,  $v_M$  — скорость молекул в пучке,  $S(\theta)$  — геометрический корректирующий фактор, сводящийся к интегралу перекрытия между током электронов и током молекул в объеме столкновений. Хотя зависимость  $S$  от  $\theta$  исследована достаточно хорошо, определение его абсолютного значения при малых энергиях сильно затруднительно. Поэтому измерения обычно дают относительные сечения, а абсолютные сечения ищутся косвенным методом — с помощью интегрирования измеренных дифференциальных сечений и нормировки полученного интегрального сечения на значение, найденное из другого эксперимента или теоретического расчета. Другой способ нормировки состоит в определении отношения дифференциального сечения рассеяния на данный угол для

исследуемой мишени к дифференциальному сечению рассеяния на мишени, для которой оно хорошо известно <sup>21</sup>.

Другим недостатком метода пересекающихся пучков является невозможность измерения сечений упругого рассеяния на малые и большие углы и, как следствие, полного сечения упругого рассеяния. Поэтому в области малых ( $<20^\circ$ ) и больших ( $>130^\circ$ ) углов прибегают к экстраполяции. В первом случае это можно сделать, используя борновское приближение, которое хорошо работает для рассеяния на малые углы в случае существенного вклада в рассеяние дальнедействующих сил. Экстраполяция сечений в область больших углов представляет собой более трудную задачу. Однако большие углы обычно вносят малый вклад в полное сечение.

Метод использовался для определения дифференциальных сечений «упругого» (просуммированного по всем конечным вращательным состояниям) рассеяния на молекулах  $\text{LiF}^{22}$ ,  $\text{HCN}^{21}$ ,  $\text{KI}^{23}$ ,  $\text{CsCl}^{24}$  и других и сечений колебательного возбуждения молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2^{66}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6^{185-188}$ . В случае самой легкой молекулы —  $\text{H}_2$  — анализ спектра рассеянных электронов позволяет разрешить также вращательную структуру и получить сечения вращательных и колебательно-вращательных переходов <sup>25</sup>. В случае более тяжелых молекул удастся наблюдать лишь уширение центрального пика, связанного с упругим рассеянием. Извлечение отсюда информации о сечениях вращательных переходов — задача довольно сложная, которая затрудняется тем, что молекулы в исходном состоянии из-за конечной температуры имеют различные вращательные моменты. Недавно стали появляться первые данные <sup>26,27</sup> по разрешению вращательной структуры при возбуждении более тяжелых молекул —  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3) Метод отдачи молекулярного пучка

В методе отдачи молекулярного пучка (beam recoil technique) <sup>28</sup> измеряется не электронный ток, а ток молекул, отклоненных от первоначального направления движения в результате столкновения с электронами. Метод позволяет сравнительно легко получить абсолютные сечения. Однако он имеет существенный недостаток, связанный с необходимостью пересчета дифференциального сечения рассеяния молекул в дифференциальное сечение в системе центра масс. Эта процедура очень неустойчива ввиду малости отклонения молекулярного пучка в лабораторной системе, что в свою очередь связано с малостью отношения массы электрона к массе молекулы. Попытку определения таким методом дифференциальных сечений рассеяния электронов на молекулах  $\text{CsF}^{29}$ ,  $\text{CsCl}^{30}$ ,  $\text{KI}^{31}$  следует считать не очень удачной, так как пересчет сечений из лабораторной системы в систему центра масс был совершен некорректно <sup>2</sup>. При условии развития надежных методов пересчета рассмотренная методика имеет хорошие перспективы.

Согласно <sup>29</sup> еще одно преимущество метода отдачи молекулярного пучка состоит в возможности непосредственного измерения сечений вращательных переходов для тяжелых молекул. Однако предварительные результаты по вращательному возбуждению молекулы  $\text{CsF}^{32}$  не были в дальнейшем опубликованы и также, по-видимому, являются некорректными.

### б) Эксперименты с потоками тепловых электронов (swarm experiments)

Методика пучковых экспериментов не позволяет производить измерения при очень малых энергиях налетающего электрона ( $\sim 0,01$  эВ). Поэтому для определения сечений взаимодействия молекул с электронами тепловых энергий прибегают к другому подходу, состоящему в измерении коэффициентов переноса в слабоионизованном газе исследуемых молекул (электропроводности, теплопроводности, коэффициента диффузии и т. д.).

Как следует из решения уравнения Больцмана в диффузионном приближении, при учете лишь упругих соударений электронов с молекулами газа коэффициенты переноса связаны интегральным преобразованием с диффузионным сечением  $\sigma_d(v)$ , где  $v$  — скорость электрона. Например, для скорости дрейфа электрона в электрическом поле получаем

$$w = -\frac{4\pi}{3} \frac{F}{N} \int_0^{\infty} \frac{v^2}{\sigma_d(v)} \frac{df}{dv} dv, \quad (1.3)$$

где  $F$  — приложенное электрическое поле,  $N$  — концентрация молекул,  $f$  — функция распределения электронов по скоростям.

Если  $f$  можно считать максвелловской, то по экспериментальной зависимости  $w$  (или какого-либо другого коэффициента переноса) от температуры можно восстановить  $\sigma_d(v)$ . Так как непосредственное решение интегрального уравнения (1.3) затруднительно, то обычно при этом пользуются заданной аналитической зависимостью  $\sigma_d(v)$  (например, следующей из борновского приближения или теории эффективного радиуса) и сводят задачу к нахождению параметров, входящих в эту зависимость.

Если нет оснований предполагать, что функция распределения близка к максвелловской, то необходимо решать уравнение Больцмана с учетом различных неупругих процессов (как правило, это вращательное и колебательное возбуждение) и рассчитывать коэффициенты переноса с найденной  $f$ . При этом  $\sigma_d$  и сечения неупругих процессов находятся путем подгонки рассчитанных значений коэффициентов переноса под экспериментальные. Таким способом были определены диффузионные сечения и сечения вращательного и колебательного возбуждения молекул  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  (см. <sup>33-35</sup> и содержащиеся там ссылки).

Однако в любом случае применимость метода ограничена тем, что формула (1.3) (и аналогичные формулы для других коэффициентов переноса) учитывает только упругие столкновения. В случае неполярных молекул такое приближение разумно. Однако в случае полярных молекул сечения вращательных переходов с изменением вращательного квантового числа на 1 и 2 являются очень большими, и предположение о доминантности упругих процессов неприменимо. Поэтому описанный метод для полярных молекул применим в той области энергий (и соответственно температур), которые либо малы по сравнению с вращательной постоянной, либо велики по сравнению с ней, но малы по сравнению с энергией колебаний молекулы. В последнем случае справедливо адиабатическое по вращению приближение, и в качестве  $\sigma_d$  следует брать сечение, просуммированное по всем конечным вращательным состояниям. Такого рода подход использовался в работе <sup>36</sup> при обработке экспериментальных данных <sup>37</sup> по скоростям дрейфа электронов в полярных газах.

## 2. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ

### а) Модельные потенциалы в теории упругого рассеяния

Переходя к теоретическому анализу проблемы, рассмотрим вначале рассеяние электрона на молекуле в приближении фиксированных ядер. Дальнейшее упрощение задачи состоит в предположении, что ядра и электроны молекулы создают некоторый эффективный потенциал, в котором движется налетающий электрон, а влиянием последнего на электроны молекулы пренебрегается. Такое приближение называется статическим (или обменно-статическим, если учитывается обмен налетающего электрона с электронами молекулы). Для учета поляризации мишени под влиянием налетающего электрона в теории электронно-атомных столкновений разработан метод сильной связи <sup>38-40</sup>. Последовательное применение метода силь-

ной связи в теории электронно-молекулярных столкновений представляет гораздо большие вычислительные трудности. Поэтому в этом случае обычно пользуются более простым приемом — введением полуфеноменологического поляризационного потенциала, который, например, в случае линейной молекулы имеет вид

$$V_p(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos \theta)}{2r^2} \left\{ 1 - \exp \left[ \left( -\frac{r}{r_p} \right)^s \right] \right\}, \quad (2.1)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}), \quad \alpha_2 = \frac{2}{3}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}),$$

а  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  — главные значения тензора поляризуемости молекулы. Параметр  $s$  берется обычно без достаточного обоснования равным 6, а  $r_p$  определяется полуэмпирически, например, из требования совпадения энергии резонанса, полученной теоретически, с экспериментальным значением<sup>41,42</sup>. Более совершенными подходами являются метод поляризованных орбит<sup>43-46</sup> и учет поляризации с помощью фейнмановской диаграммной техники<sup>47,48</sup>. Укажем также на работы<sup>49-51</sup>, в которых использовался поляризационный потенциал, не содержащий подгоночных параметров.

Что касается статического потенциала, то в принципе его можно вычислить, имея в распоряжении волновые функции молекулы. Однако на первом этапе рассмотрения задачи его удобно иметь в таком виде, чтобы получить решение аналитически или по крайней мере существенно упростить численное решение. Перейдем к рассмотрению такого рода потенциалов.

Предположим, что взаимодействие электрона с молекулой существенно отлично от нуля лишь внутри неперекрывающихся сфер, окружающих каждое ядро. Такой подход называется методом потенциалов конечного радиуса (muffin-tin potential). Модель допускает точное решение при условии, что известны амплитуды рассеяния на каждой из сфер<sup>52,53</sup>. Применяя модель к электронно-молекулярным столкновениям, эти амплитуды можно взять из данных по электронно-атомному рассеянию. Большую популярность получила модель потенциалов нулевого радиуса (ПНР), которая получается устремлением радиусов сфер к 0. Очевидно, такое приближение справедливо, если, во-первых, дальнедействующей частью взаимодействия можно пренебречь (это требование дает ограничение снизу на энергию налетающего электрона) и, во-вторых, если энергия электрона такова, что дебройлевская длина волны велика по сравнению с характерными размерами атомов, входящих в молекулу (это требование дает ограничение сверху на энергию).

Рассеяние на двухатомной гомоядерной молекуле методом ПНР рассматривалось Субраманьяном<sup>54</sup>. Обмен учитывался методом Смирнова и Фирсова<sup>55</sup>. Применение метода ПНР к более сложным молекулам и различные его обобщения рассмотрены подробно в книге Демкова и Островского<sup>56</sup>.

В приближении ПНР каждая яма (атом) характеризуется одним параметром. Чтобы сделать модель более гибкой, вводят потенциалы, называемые сепарабельными<sup>56</sup>. Суперпозиция конечного числа сепарабельных потенциалов имеет вид

$$\hat{V} = \sum_j |\varphi_j\rangle v_j \langle \varphi_j|,$$

где  $|\varphi_j\rangle$  — векторы гильбертова пространства.

Модель сепарабельных потенциалов относится к классу решаемых аналитически, так как соответствующее уравнение Шредингера сводится к линейной алгебраической системе. Дальнейшим обобщением является метод  $T$ -матрицы<sup>57</sup>.

Существенного упрощения можно также достигнуть, если рассматривать потенциалы, допускающие разделение переменных для уравнения Шредингера в некоторой криволинейной системе координат.

Рассмотрим вначале потенциал точечного диполя

$$V(r) = -\frac{D \cos \theta}{r^2}, \quad (2.2)$$

который может быть использован для исследования рассеяния электрона на полярной молекуле.

В силу дальнегодействующего характера потенциала (2.2) рассеяние на нем хорошо описывается борновским приближением<sup>58,59</sup>. Борновское дифференциальное сечение, усредненное по направлениям вектора дипольного момента, есть

$$\sigma(\vartheta) = \frac{2D^2}{3k^2(1 - \cos \vartheta)}, \quad (2.3)$$

где  $\vartheta$  — угол между  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$ ;  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — начальный и конечный импульсы электрона.

Отсюда следует, что диффузионное сечение (сечение переноса импульса) равно

$$\sigma_d = \frac{8\pi D^2}{3k^2}, \quad (2.4)$$

а полное сечение расходится. Эта расходимость, а также стремление  $\sigma_d$  к  $\infty$  при  $k^2 \rightarrow 0$ , вызваны не борновским приближением, а дальнегодействующим характером взаимодействия<sup>60,61</sup>, и появляются во всех теориях, в которых рассматривается рассеяние на невращающейся полярной молекуле.

Рассмотрение уравнения Шредингера с потенциалом (2.2), данное в<sup>65</sup>, приводит к выявлению дополнительных особенностей рассеяния на точечном диполе. Во-первых, существует такое  $D = D_{cr} \equiv 0,6395$ , что при  $D > D_{cr}$  происходит падение рассеиваемой частицы на центр (та же ситуация рассмотрена в<sup>60</sup> для случая сферически-симметричного потенциала  $-a/r^2$ ). Эта особенность задачи вызвана нефизическим поведением потенциала (2.2) при  $r \rightarrow 0$ .

При  $D > D_{cr}$  возникает еще один эффект — появляется бесконечное число связанных состояний в поле (2.2), сгущающихся к  $E = 0$ <sup>62-64</sup>. Этот эффект связан не с поведением потенциала в 0, а, как и расходимость полного сечения, с дальнегодействующим характером потенциала.

Для рассмотрения задачи при  $D > D_{cr}$  часто вводится потенциал, сводящийся к (2.2) при  $r > r_0$  и являющийся некоторой несингулярной функцией при  $r < r_0$ . Таким образом проводились первые расчеты рассеяния электронов на полярных молекулах<sup>66-69</sup>. Кроме того, можно ввести потенциал непроницаемой сферы при  $r < r_0$ <sup>70,71</sup>. Все эти методы имеют тот недостаток, что результат зависит от  $r_0$  и способа аппроксимации потенциала при  $r < r_0$ .

Существует также целый класс потенциалов, допускающих разделение переменных в уравнении Шредингера в вытянутых сфероидальных координатах. Они использовались в ранних расчетах рассеяния на молекулах  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ <sup>72,73</sup>. Общая теория была развита Абрамовым и Комаровым<sup>74</sup>. Важным частным случаем является потенциал конечного диполя. Рассеяние на таком потенциале с учетом симметрии, позволяющей разделить переменные в вытянутых сфероидальных координатах, рассматривалось в<sup>75</sup>. При этом получаются все особенности задачи рассеяния на диполе, связанные с дальнегодействующим характером потенциала.

#### б) Длинноволновое приближение (теория эффективного радиуса)

В теории эффективного радиуса (ТЭР) дальнегодействующая часть взаимодействия учитывается по возможности точно, а учет короткодействия сводится к введению небольшого числа параметров типа длины и радиуса рассея-



ния. Такой подход справедлив, если дебройлевская длина волны электрона велика по сравнению с радиусом короткодействующих сил, т. е. размерами молекул. Поэтому в случае неполярных молекул область применения ТЭР со стороны больших энергий уже, чем область применимости метода ПНР. Однако со стороны малых энергий область применимости ТЭР гораздо шире. Кроме того, метод ПНР вообще неприменим в случае полярных молекул.

Поведение фаз и амплитуды рассеяния на короткодействующем потенциале при малых энергиях хорошо известно. Рассмотрим теперь, как модифицируются эти закономерности при учете дальнего действия. Для простоты ограничимся рассмотрением линейной молекулы. Тогда потенциал взаимодействия электрона с молекулой на больших расстояниях имеет вид

$$V(r) \sim -\frac{DP_1(\cos \theta)}{r^2} - \frac{\alpha_0}{2r^4} - \left( \frac{Q}{r^3} + \frac{\alpha_2}{2r^4} \right) P_2(\cos \theta), \quad (2.5)$$

где  $D$  — дипольный,  $Q$  — квадрупольный момент.

Обменный потенциал затухает экспоненциально на  $\infty$ , поэтому он не учитывается в разложении (2.5). Члены мультипольного разложения более высокого порядка можно считать эффективно короткодействующими.

### 1) Неполярные молекулы; сравнение с экспериментом

В случае неполярных молекул  $D = 0$ , и требуется построить низкоэнергетическое разложение амплитуды рассеяния на потенциале, который при  $r > r_0$  есть

$$V(r) = -\left( \frac{Q}{r^3} + \frac{\alpha_2}{2r^4} \right) P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_0}{2r^4}. \quad (2.6)$$

Хорошо известно, что вклад потенциала (2.6) в амплитуду рассеяния при малых энергиях может быть найден в борновском приближении<sup>76-78</sup>. Отсюда дифференциальное сечение, усредненное по направлениям молекулярной оси, имеет вид

$$\sigma(\vartheta) = b^2 + \frac{gq}{4} + O(k^2), \quad q = 2k \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right), \quad (2.7)$$

$$b^2 = a^2 + \frac{4Q^2}{45}, \quad g = \pi \left( 2\alpha_0 a + \frac{\alpha_2 Q}{15} \right),$$

где  $\vartheta$  — угол рассеяния,  $a$  — длина рассеяния.

Отметим в связи с данным результатом, что можно дать двойное определение длины рассеяния — во-первых, как  $-\lim_{k \rightarrow 0} (\text{tg } \delta_0 / k)$ , где  $\delta_0$  — фаза сферически-симметричного рассеяния, а во-вторых, как  $\sqrt{\sigma_0/4\pi}$ , где  $\sigma_0$  — сечение рассеяния при нулевой энергии, а знак длины рассеяния во втором определении такой же, как и в первом. При  $Q \neq 0$  эти определения не совпадают, так как вклад в сечение при нулевой энергии вносят все высшие парциальные волны. В формуле (2.7) и в дальнейшем мы пользуемся первым определением.

Для полного и диффузионного сечений получаем

$$\sigma_t = 4\pi \left( b^2 + \frac{gk}{3} \right) + O(k^2), \quad (2.8)$$

$$\sigma_d = 4\pi \left( b^2 + \frac{2gk}{5} \right) + O(k^2). \quad (2.9)$$

Если  $g < 0$ , то сечение убывает с ростом энергии вблизи 0, и при некотором  $k$  наблюдается минимум (эффект Рамзауэра). Так как обычно  $2\alpha_0 |a| \gg \alpha_2 |Q|/15$ , то наличие эффекта Рамзауэра определяется, как и в случае рассеяния на атоме, знаком длины рассеяния.

Для получения членов более высокого порядка в разложении ТЭР нужны методы, основанные на фазовом анализе амплитуды. Для фазы рассеяния

на сферически-симметричном потенциале  $-\alpha_0/2r^4$  О'Мэлли и др.<sup>79</sup> получили

$$\operatorname{tg} \delta_0 = -ka - \frac{\pi}{3} \alpha_0 k^2 - \frac{4}{3} \alpha_0 a k^3 \ln k + O(k^3). \quad (2.10)$$

Отсюда имеем, что следующий член разложений (2.7) — (2.9) имеет порядок не  $k^2$ , а  $k^2 \ln k$ . Поведение фаз при угловом моменте электрона  $l \geq 1$  зависит только от дальнего действия и правильно дается борновским приближением<sup>60</sup>:

$$\operatorname{tg} \delta_l = \frac{\pi \alpha_0 k^2}{(2l-1)(2l+1)(2l+3)}. \quad (2.11)$$

В<sup>80</sup> было рассмотрено низкоэнергетическое разложение матрицы реактанта  $K$  для потенциала (2.6). Такого рода разложения полезно использо-

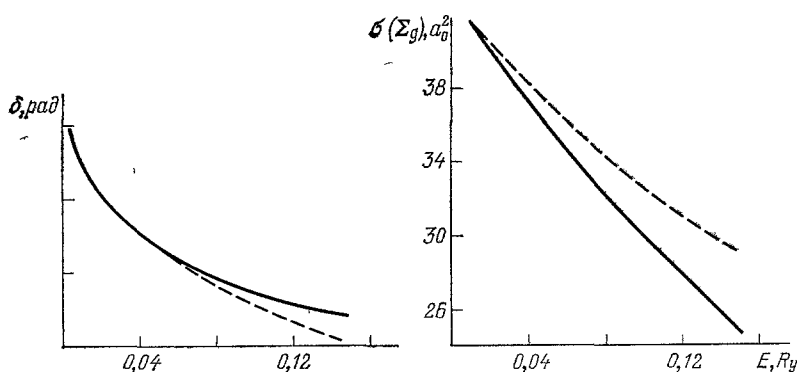


Рис. 1. Собственные фазы и парциальные сечения (симметрия  $\Sigma_g$ ) для рассеяния  $e - N_2$  в обменно-статистическом приближении.

Сплошные кривые — данные<sup>81</sup>, -- результаты ТЭР<sup>80</sup>.

вать при экстраполяции  $K$ -матрицы в область очень малых энергий, например с целью определения длины рассеяния и для контроля точности численных расчетов. Например, обработка результатов обменно-статистических расчетов<sup>81-83</sup> дает для длин рассеяния на молекулах  $N_2$  и  $H_2$  соответственно

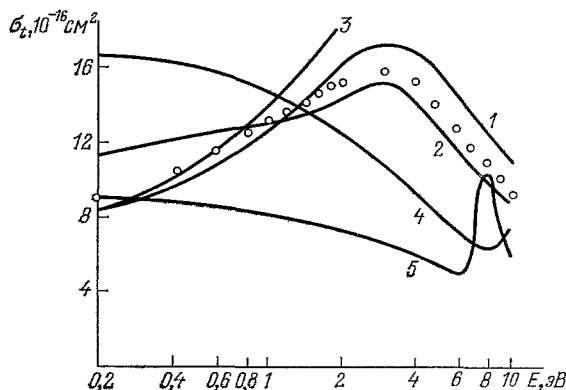


Рис. 2. Полные сечения упругого рассеяния на молекуле  $H_2$ .

1, 2 — обменно-статистические расчеты с учетом поляризации в виде полуфеноменологического поляризационного потенциала<sup>80</sup> и оптического потенциала<sup>80</sup>; 3 — ТЭР (формула (2.8)); 4 — приближение сепарабельных потенциалов,<sup>84</sup> 5 — приближение ПНР<sup>86</sup>; кружки — экспериментальные данные<sup>16</sup>

1,83 и 2,17. На рис. 1 приведены собственные фазы и парциальные сечения для симметрии  $\Sigma_g$  в случае рассеяния на молекуле азота. Данные ТЭР хорошо согласуются с результатами обменно-статистического расчета<sup>81</sup> вплоть до энергий 0,15 Ry (2 эВ).

Рассмотрим теперь результаты для полных и диффузионных сечений. На рис. 2 приведены данные по рассеянию на молекуле водорода. Длина рассеяния определялась из нормировки разложения (2.8) на результат обменно-статистического расчета с учетом поляризации в виде (2.1)<sup>46</sup> при  $E = 0,2$  эВ и оказалась равной 1,07. Таким образом, учет поляризации

снижает длину рассеяния на  $H_2$  в 2 раза. Как и в случае частичного анализа, ТЭР дает хорошие результаты до 2 эВ. Модели ПНР и сепарабельных потенциалов дают правильное по порядку величины сечение, но не воспроизводят правильную энергетическую зависимость, что связано с учетом дальнего действия в этих моделях.

На рис. 3 приведены дифференциальные сечения рассеяния на молекуле водорода. Экспериментальные данные нормированы на расчет <sup>46</sup> при  $\phi = 90^\circ$ .

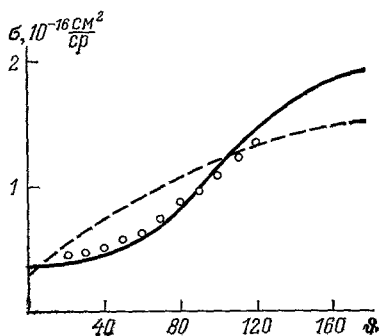


Рис. 3. Дифференциальные сечения упругого рассеяния на молекуле  $H_2$  при  $E = 1$  эВ.

Сплошная кривая — расчет Генри и Лейна <sup>46</sup>; штриховая — ТЭР; кружки — экспериментальные данные <sup>46</sup>, нормированные на расчет <sup>46</sup> при  $\phi = 90^\circ$ .

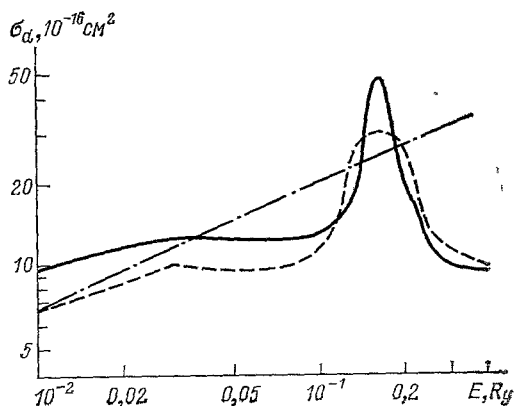


Рис. 4. Диффузионные сечения рассеяния на молекуле азота.

Сплошная линия — обменно-статистический расчет с учетом поляризации <sup>86</sup>; штриховая — эксперимент <sup>86</sup>; штрихпунктирная — ТЭР.

На рис. 4 даны диффузионные сечения рассеяния на молекуле азота. Данные ТЭР нормированы на экспериментальные <sup>86</sup> при  $k^2 = 0,01$ . Естественно, что ТЭР не воспроизводит резонанс формы симметрии  $\Pi_g$  при  $k^2 = 0,2$ ,

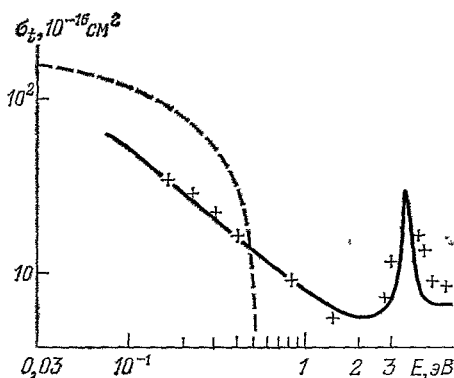


Рис. 5. Полные сечения рассеяния на молекуле  $CO_2$ .

Сплошная кривая — обменно-статистический расчет с учетом поляризации <sup>42</sup>; штриховая — ТЭР, крестики — экспериментальные данные <sup>13, 16-18</sup>.

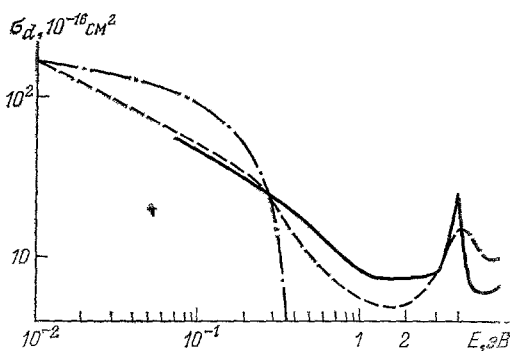


Рис. 6. Диффузионные сечения рассеяния на молекуле  $CO_2$ .

Сплошная кривая — расчет <sup>42</sup>; штриховая — эксперимент <sup>24</sup>; штрихпунктирная — ТЭР.

наблюдающийся экспериментально и полученный теоретически в обменно-статистическом расчете с учетом поляризации <sup>86</sup>. Этот резонанс был обнаружен еще в ранних расчетах Стира <sup>72</sup> и Фиска <sup>73</sup>.

На рис. 5, 6 приведены полные и диффузионные сечения рассеяния на молекуле  $CO_2$ . Данные ТЭР нормированы на эксперимент <sup>34</sup> при  $E =$

$\approx 0,01$  эВ. При  $Q = -3,86$ <sup>42</sup> длина рассеяния получается равной  $-7,39$ . Поэтому в сечении наблюдается минимум Рамзауэра. Для описания поведения сечения вблизи минимума недостаточно линейных по  $k$  членов в разложении (2.8), (2.9). Однако, хотя коэффициент при  $k^2 \ln k$  зависит только от  $Q$  и  $\alpha$ , коэффициент при члене порядка  $k^2$  зависит также от короткодействия, и появляется еще один подгоночный параметр. Такого рода разложение использовал Синг<sup>87</sup> для молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ . Для  $\text{CO}_2$  он получил  $a = -7,2$ . Большая по абсолютной величине длина рассеяния на  $\text{CO}_2$  связана с наличием виртуального состояния вблизи нуля энергии<sup>88</sup>.

Отметим также, что эффект Рамзауэра наблюдается и при рассеянии на молекуле метана<sup>14</sup>. Он был воспроизведен в расчетах<sup>89, 51</sup>.

В заключение приведем данные по квадрупольным моментам, поляризуемостям и длинам рассеяния для некоторых простых молекул, полученные из обработки наилучших теоретических и экспериментальных результатов по формулам ТЭР. Ссылки указывают, из какого источника взяты данные по сечениям (для молекулы  $\text{CO}_2$  взяты непосредственно результаты по длинам рассеяния). Данные по квадрупольным моментам и поляризуемостям взяты из тех же источников. Напомним, что длина рассеяния связана с сечением при нулевой энергии формулой  $\sigma_0 = 4\pi (a^2 + 4Q^2/45)$  (см. таблицу).

Т а б л и ц а

Молекула	$Q$	$\alpha_0$	$\alpha_r$	$a_{\text{теор}}$	$a_{\text{эксп}}$
$\text{H}_2$	0,48	4,52	1,38	1,07 <sup>46</sup>	1,12 <sup>15</sup>
$\text{N}_2$	-0,935	11,9	4,2	0,75 <sup>86</sup>	0,55 <sup>85</sup>
$\text{CO}_2$	-3,86	17,9	9,2	-6,17 <sup>88</sup>	-7,2 <sup>87</sup>
$\text{CH}_4$	0	17,5	0	$-3,4 \div -3,3$ <sup>51</sup>	

## 2) Полярные молекулы

Чтобы построить ТЭР для рассеяния на полярных молекулах<sup>90, 91</sup>, следует взять во внешней области решение уравнения Шредингера с потенциалом точечного диполя (2.2), а затем сплечь его с внутренним решением с помощью граничного условия. В простейшем приближении зависимость амплитуды рассеяния от короткодействия сводится к одному параметру, аналогичному длине рассеяния в обычной ТЭР. Такое приближение соответствует сведению короткодействующего взаимодействия к потенциалу нулевого радиуса. Формулы ТЭР позволяют получить также следующие поправки.

Вклад квадрупольного и поляризационного взаимодействий оказывается существенным, если параметры  $Q/k$  и  $\alpha_0 k^2$  становятся сравнимыми с  $D$ . Случай, когда добавка к потенциалу диполя является сферически-симметричной, был рассмотрен в работе<sup>91</sup>, где разработана процедура, позволяющая получить низкоэнергетическое разложение  $S$ -матрицы.

Расчет сечения рассеяния на полярной молекуле требует выхода за рамки приближения фиксированных ядер. Поэтому результаты расчетов будут рассмотрены в разделе 3. В заключение настоящего раздела рассмотрим проблему связанных состояний в поле полярной молекулы в рамках ТЭР<sup>92</sup>. При  $D < D_{\text{сг}}$  существование связанного состояния зависит от величины короткодействующего потенциала. При  $D > D_{\text{сг}}$  имеется бесконечное число связанных состояний, энергии которых даются формулой

$$E_n = -\frac{1}{2} \exp \left[ -\frac{\pi (2n+1) + \alpha}{\mu} \right], \quad n = 0, 1, \dots, \quad (2.12)$$

где  $\mu$  зависит только от  $D$ , а  $\alpha$  — единственный параметр теории, зависящий от короткодействия.

Мы отбросили отрицательные  $n$ , так как соответствующие  $E_n$  не удовлетворяют условию применимости ТЭР. Со стороны малых по абсолютной величине энергий число корней ограничено неприменимостью приближения фиксированных ядер. Согласно критерию Кроуфорда и Гарретта<sup>93</sup>, связанное состояние существует реально, если энергия сродства, вычисленная в приближении Борна — Оппенгеймера, больше, чем  $(1/12 \div 1/10) B_r$ , где  $B_r$  — вращательная постоянная (при условии, что вращательный момент отрицательного иона равен 0).

Из формулы (2.12) по экспериментальному значению энергии связанного состояния отрицательного иона можно найти параметр  $\alpha$ , что позволяет определить амплитуду рассеяния. Эта процедура согласно<sup>94</sup> может быть названа обобщенной теорией квантового дефекта для взаимодействия электрона с полярной молекулой. Часто, однако, оказывается, что не существует вообще ни одного связанного состояния даже при  $D > D_{cr}$  (например, в случае молекул HF и H<sub>2</sub>O). Тогда может оказаться полезным теоретический расчет энергии сродства молекулы к электрону, произведенный формально в приближении Борна — Оппенгеймера.

### 3. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

#### а) Длинноволновое приближение для неполярных молекул

В принципе все методы, изложенные в гл. 2, могут быть использованы для расчета сечений вращательных переходов по формуле (B.1). Применение метода ПНР рассмотрено в книге<sup>56</sup>. Этим же методом исследовались также сечения вращательных переходов при возбуждении электронных состояний молекулы<sup>95</sup>. Так как метод ПНР не учитывает дальнего действия, то он становится неприменимым при достаточно малых энергиях электрона. В то же время длинноволновое приближение дает результат, применимость которого при  $k \rightarrow 0$  ограничена только адиабатическим приближением.

Для простоты далее всюду рассматривается случай линейной молекулы в  $\Sigma$ -состоянии. Тогда вращательные волновые функции сводятся к сферическим гармоникам. Обобщение теории вращательных переходов на нелинейные молекулы дано в работах<sup>96</sup>.

Сечение вращательного возбуждения отлично от 0 лишь для переходов  $j_0 + 2 \leftarrow j_0$  и имеет вид

$$\sigma_{j_0} = \frac{8\pi}{15} \frac{(j_0 + 1)(j_0 + 2)}{(2j_0 + 1)(2j_0 + 3)} \left( Q^2 + \frac{\pi}{4} \alpha_2 Q k \right) + O(k^2). \quad (3.1)$$

Согласно (3.1) сечение растет или убывает с ростом энергии вблизи порога, если  $Q > 0$  или  $Q < 0$  соответственно. В последнем случае в сечении наблюдается минимум.

На рис. 7 приведены данные по дифференциальным сечениям для перехода  $1 \leftarrow 1$  в молекуле H<sub>2</sub> при  $E = 1$  эв.

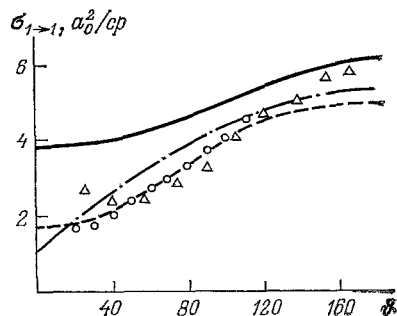


Рис. 7. Дифференциальные сечения рассеяния на молекуле водорода в состоянии с  $j = 1$  при  $E = 1$  эВ.

Данные приведены по<sup>56</sup> с добавлением результатов ТЭР (штрихпунктир). Сплошная кривая — расчет в приближении ПНР; штриховая — статическое приближение с учетом поляризации<sup>97</sup>; значки — экспериментальные данные<sup>24, 25</sup>.

Для обобщения формулы (3.1) на область энергий, при которых адиабатическое приближение неприменимо, следует вычислить борновский интеграл с учетом изменения абсолютной величины импульса электрона в процессе столкновения. В результате имеем<sup>98-100, 77</sup>

$$\sigma_{j_0} = \frac{8\pi}{15} \frac{(j_0+1)(j_0+2)}{(2j_0+1)(2j_0+3)} \left[ Q^2 \frac{k_j}{k_{j_0}} + \frac{\pi\alpha_2 Q}{16} \left( 3k_j + \frac{k_j^3}{k_{j_0}^3} \right) + \frac{9}{1024} \pi^2 \alpha_2^2 \left( k_{j_0} k_j + \frac{k_j^3}{k_{j_0}} \right) \right], \quad j = j_0 + 2. \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) при  $\alpha_2 = 0$  носит название формулы Герджоя — Стэйна<sup>98</sup>, а при  $\alpha_2 \neq 0$  — Далгарно — Моффетта<sup>99</sup>. В отличие от (3.1)

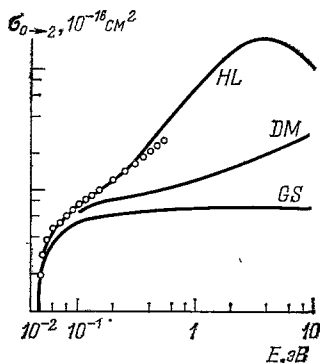


Рис. 8. Сечение вращательного возбуждения молекулы водорода (переход  $j = 0 \rightarrow 2$ ).

HL — обменно-статистический расчет с учетом поляризации<sup>46</sup>; GS — формула (3.2) с  $\alpha_2 = 0$ ; DM — формула (3.3) с  $\alpha_2 \neq 0$ ; кружки — эксперимент<sup>46</sup> (данные взяты из обзора 1).

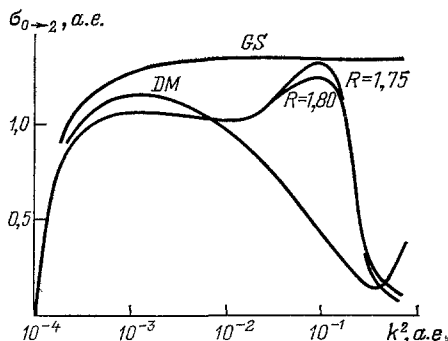


Рис. 9. Сечение вращательного возбуждения молекулы азота (переход  $j = 0 \rightarrow 2$ ).

Кривые  $R = 1,75$ ;  $R = 1,80$  — расчеты в приближении искаженных волн<sup>102</sup> с различным выбором параметра обрезания в дальнейшем потенциале; GS — формула (3.2) с  $\alpha_2 = 0$ , DM — с  $\alpha_2 \neq 0$  (данные взяты из обзора 1).

она не имеет асимптотически точного характера, но является разумной экстраполяцией в область малых  $k_j$ . Например, сечение возбуждения стремится к 0 в пороге в соответствии с законом Вигнера<sup>101</sup>.

Рис. 8, 9 иллюстрируют применение формулы (3.2) к процессам вращательного возбуждения молекул  $H_2$  и  $N_2$ . Так как для  $N_2$   $Q < 0$ , то сечение проходит через минимум.

## б) Рассеяние на полярных молекулах при энергиях, больших вращательной постоянной

### 1) Регуляризация интегрального сечения<sup>90</sup>

Применяя формулу (B.1) к полярным молекулам, можно получить амплитуду и дифференциальные сечения вращательных переходов. Однако интегральное сечение при  $j = j_0 \pm 1$  расходится, что связано с уже упоминавшейся неприменимостью импульсного приближения. Для устранения этой расходимости рассмотрим вначале формальное разложение интегрального сечения по парциальным волнам с различными проекциями момента электрона

$$\sigma_t = \sum_m \sigma_t^{(m)}. \quad (3.3)$$

Чтобы выяснить характер сходимости этого ряда, можно вычислить  $\sigma_t^{(m)}$  в борновском приближении<sup>36, 90</sup>:

$$\sigma_{tB}^{(m)} = \frac{4\pi D^2}{k^2} [2m^2 \psi'(|m|) - 2|m| - 1],$$

где  $\psi'$  — производная от дигамма-функции.

Отсюда следует, что ряд (3.3) расходится как гармонический. Из классических соображений следует, что приближение фиксированных ядер становится неприменимым при  $|m| > k^2/jB_r$  (при  $j = 0$  в знаменателе стоит величина порядка  $B_r$ ). С другой стороны, борновское приближение становится применимым при  $|m| > \sqrt{D}$ . Поэтому при  $k^2 > jB_r \sqrt{D}$  для устранения расходимости ряда (3.3) можно воспользоваться борновским приближением с учетом вращения. Результат имеет вид

$$\sigma_{ij_0}(B_r) = \sum_m [\sigma_t^{(m)}(0) - \sigma_{tB}^{(m)}(0)] + \sigma_{tB}(B_r),$$

где  $\sigma_{ij_0}(B_r)$  означает сечение рассеяния на молекуле с вращательной постоянной  $B_r$ , имеющей в исходном состоянии момент  $j_0$ :

$$\sigma_{ij_0}(B_r) = \sum_j \sigma_{jj_0},$$

$\sigma_{j_0}$  в борновском приближении имеет вид<sup>103</sup>

$$\sigma_{jj_0}^B = \frac{8\pi}{3} \frac{D^2}{k_{j_0}^2} \frac{j_{>}}{2j_0 + 1} \ln \left| \frac{k_{j_0} + k_j}{k_{j_0} - k_j} \right|, \quad (3.4)$$

где  $j = j_0 \pm 1$ ,  $j_{>} = \max(j_0, j)$ .

Формула (3.4) указывает на логарифмическую расходимость полного сечения при  $B_r \rightarrow 0$ , т. е. при стремлении к импульсному пределу.

Альтернативная процедура регуляризации полного сечения состоит в аналогичном вычитании дифференциальных сечений при их интегрировании по углу рассеяния<sup>2</sup>.

## 2) Классические и полуклассические методы

Классический метод позволяет получить сравнительно простые формулы для сечений рассеяния электронов на модельных потенциалах. Так как классический подход справедлив, если вклад в сечение вносит большая область прицельных параметров, то он применялся в основном к задаче рассеяния на полярных молекулах.

Дикинсон и Ричардс<sup>104</sup> рассмотрели переходы в полярной молекуле для  $|\Delta j| = 1$  в приближении параметра удара. Была использована модель Ситона<sup>105</sup> с учетом унитарности и конечных размеров молекулы. Для диффузионного сечения рассеяния при малых энергиях получается<sup>106</sup>

$$\sigma_d = \frac{\pi^2}{16k^2} \left( 19D - \frac{3\pi}{8} \right). \quad (3.5)$$

В работах Ф. Смита и соавторов<sup>107-109</sup> применялся метод классической  $S$ -матричной теории<sup>110</sup> для рассеяния на дипольном и квадрупольном потенциалах. Метод позволяет получить сечения переходов между состояниями с различными вращательными квантовыми числами. Однако, так как молекула рассматривается классически, выражения для сечений являются справедливыми лишь при достаточно больших  $j$ . Этого недостатка лишен полуклассический подход<sup>111, 112</sup>, согласно которому рассматривается классическая  $S$ -матрица в приближении фиксированных ядер, а затем используется адиабатическое приближение (В.4) для вычисления матричных элементов. Для интегрального сечения вращательного возбуждения отсюда

следует

$$\sigma_{j0} = \frac{8\pi D^2}{3k^2} \frac{2j+1}{(j-1)j(j+1)(j+2)}, \quad j \geq 2, \quad (3.6)$$

$$\sigma_{00} = \frac{8\pi D^2}{3k^2} \left( \ln 2 - \frac{1}{4} \right)$$

При  $j = 1$  сечение можно регуляризовать теми же методами, что и квантовомеханическое сечение, т. е. рассматривать область больших параметров удара с учетом вращения.

В дифференциальном сечении появляется осциллирующая зависимость от параметра  $D \sin(\vartheta/2)$ , что вызвано интерференцией классических траекторий. Аналогичный эффект возникает при вычислении глауберовской амплитуды рассеяния методом стационарной фазы.

Формулы (3.5), (3.6) достаточно просты и в то же время дают при  $j \neq 1$  отличный от 0 результат (в отличие от борновского приближения).

### 3) Результаты и их сравнение с экспериментом

Рассмотрим результаты расчетов для некоторых молекул <sup>92, 113</sup>. Энергия электронного сродства молекулы LiF равна 0,33 эВ<sup>144</sup>. Тогда из (2.12) следует, что  $\alpha = 2,42$  и существует еще два связанных  $^2\Sigma^+$ -состояния LiF<sup>-</sup> с энергиями  $0,495 \cdot 10^{-2}$  и  $0,74 \cdot 10^{-4}$  эВ (последняя энергия имеет порядок  $B_r$

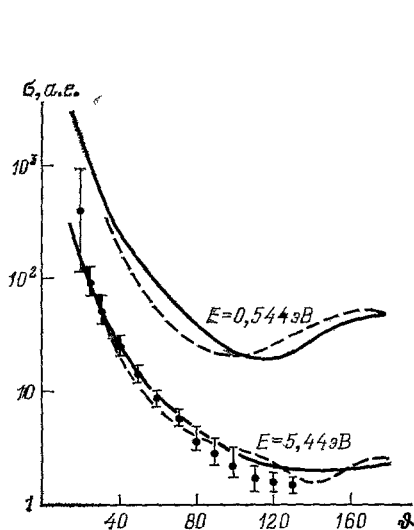


Рис. 10. Дифференциальные сечения рассеяния на молекуле LiF.

Сплошные кривые — данные ТЭР <sup>113</sup>; штриховые — обменно-статический расчет <sup>2</sup>; кружки — экспериментальные данные <sup>22</sup>.

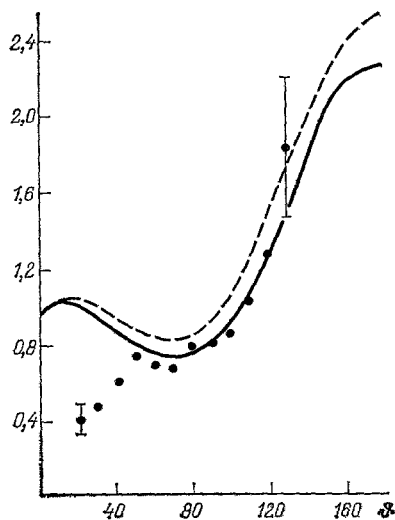


Рис. 11. Отношение дифференциального сечения рассеяния на молекуле HCN к борновскому сечению рассеяния на этой молекуле при  $E = 3$  эВ.

Кривые — данные ТЭР <sup>113</sup>; сплошная — при  $\alpha = 4,64$ , штриховая — при  $\alpha = 5,30$ . Кружки — экспериментальные данные <sup>21</sup>.

и поэтому должна вычисляться с учетом вращения). Сравнение различных методов расчета интегральных сечений вращательных переходов приведено в <sup>2, 84</sup>. Результаты различных подходов довольно хорошо согласуются между собой, что указывает на применимость простых методов (полуклассического и ТЭР) для расчета рассеяния на молекулах с достаточно большим дипольным моментом.

На рис. 10 приведены полные дифференциальные сечения рассеяния на LiF при  $E = 0,544$  эВ и  $5,44$  эВ и дано сравнение с экспериментом <sup>22</sup>. На рис. 11 приведены данные по рассеянию на молекуле HCN. Из оценки энер-



гии электронного сродства HCN в приближении Борна — Оппенгеймера<sup>115</sup> следует, что  $3,8 < \alpha < 4,55$ , и, как видно из рис. 11, это хорошо согласуется с экспериментальными данными по дифференциальным сечениям<sup>21</sup>.

В принципе ТЭР может быть применена ко всем полярным молекулам, для которых известна энергия сродства, вычисленная в приближении фиксированных ядер. Например, хотя связанные состояния ионов  $\text{HF}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}^-$  не существуют, известны оценки энергий сродства, вычисленных в приближении Борна — Оппенгеймера<sup>115</sup>. Они могут быть использованы для расчетов сечений рассеяния на молекулах  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>92</sup>.

С другой стороны, если молекула обладает большим дипольным моментом ( $\geq 3$ ), то полные и диффузионные сечения слабо зависят от параметра  $\alpha$ , и, не уточняя значения этого параметра, можно получить хорошие оценки для сечений<sup>90</sup>. Например, для рассеяния на  $\text{CsF}$  при  $E = 1$  эВ получаем (в единицах  $\pi a_0^2$ )

$$105 < \sigma_d < 125,$$

$$2287 < \sigma_t < 2297, \quad j = 41,$$

в то время как борновское приближение дает  $\sigma_d = 350$ ,  $\sigma_t = 2681$ , а метод сильной связи —  $\sigma_d = 117$  и  $\sigma_t = 2276$ .

#### в) Теория преобразований систем отсчета

Все вышеописанные методы опираются на подход молекулярной системы отсчета MCO (molecular frame или body frame — в англоязычной литературе), при котором за выделенное направление выбирается вектор, жестко связанный с молекулой (например, в случае линейной молекулы это межъядерный вектор). Вычисление столкновительной динамики производится в этой системе, а переход к лабораторной системе отсчета (ЛСО) производится либо по формуле (B.1), либо усреднением сечения по всем ориентациям молекулы. В последнем случае получается сечение, просуммированное по всем конечным вращательным состояниям.

Вышеописанная регуляризация интегрального сечения рассеяния электрона на полярной молекуле потребовала выхода за рамки подхода MCO. Вообще, при выходе за рамки адиабатического приближения подход ЛСО более удобен. Наиболее общий метод заключается в разложении полной волновой функции системы электрон — молекула по вращательным состояниям молекулы с последующим решением системы уравнений сильной связи<sup>116</sup>.

Представление ЛСО, позволяя сравнительно просто учесть вращение молекулы, обладает, однако, рядом недостатков. Во-первых, структура уравнений сильной связи в представлении ЛСО является гораздо более сложной, чем в представлении MCO. Во-вторых, вычисление матрицы обменных потенциалов в представлении ЛСО содержит значительные трудности. Учитывая это, Фано и Чанг<sup>8, 9</sup> предложили теорию преобразований систем отсчета, в которой вводится радиус  $r_1$  такой, что при  $r < r_1$  взаимодействие электрона с молекулой гораздо больше вращательной постоянной. Тогда при  $r < r_1$  можно пренебречь вращательным расщеплением и решать систему уравнений в представлении MCO, используя приближение фиксированных ядер. При  $r > r_1$  следует учитывать вращательное расщепление и решать задачу в представлении ЛСО. Сшивание функций в различных областях осуществляется с помощью унитарной матрицы, найденной Фано<sup>8</sup>. Так как обычно  $r_1 > r_0$ , где  $r_0$  — радиус короткодействия, то при  $r > r_1$  система уравнений в представлении ЛСО имеет сравнительно простой вид, и ее численное интегрирование не представляет существенных трудностей.

Преобразование систем отсчета можно производить также в пространстве угловых моментов. Эта процедура фактически была проделана при регуляризации интегрального сечения для рассеяния на полярной молекуле (пункт б), 1)).

г) Рассеяние на полярной молекуле  
при энергиях порядка и меньше  
вращательного расщепления

Рассмотрим рассеяние на полярной молекуле при энергиях порядка и меньших вращательного расщепления  $jB_r$ . Интерес к этой области частично обусловлен тем, что в ней возможны дипольные резонансы выше порога, которые обычно не возникают в теориях, не учитывающих вращательное расщепление<sup>117</sup>. Этот вопрос исследовался с помощью подхода ЛСО во всем пространстве<sup>118, 119</sup>. Однако, как было указано выше, такой подход имеет ряд недостатков, которые устраняются введением преобразования систем отсчета. Рассмотрим применение этого метода в рамках ТЭР<sup>120</sup>. Так как задача многоканальная, то для анализа результатов удобно ввести сумму собственных фаз  $\delta_{\text{sum}}$ .

Будем далее считать, что  $D > D_{\text{cr}}$ . Тогда в приближении фиксированных ядер имеется бесконечное число связанных состояний, в соответствии с чем при приближении  $E$  к 0  $\delta_{\text{sum}}$  неограниченно растет, увеличиваясь на  $\pi$  бесконечное число раз. С другой стороны, при  $E \ll B_r$  адиабатическое приближение неприменимо, и упругое рассеяние в канале  $j = 0$  с хорошей точностью описывается поляризационным потенциалом  $-\alpha_d/2r^4$ <sup>121</sup>, где  $\alpha_d$  — эффективная дипольная поляризуемость, обусловленная связью состояний  $j = 0$  и  $j = 1$ ,

$$\alpha_d = \frac{D^2}{3B_r}.$$

Тогда тангенс фазы рассеяния при  $E \rightarrow 0$  стремится к 0 согласно (2.10), (2.11). В силу этого при  $E = 0$   $\delta_{\text{sum}} = N\pi$ , где  $N$  — целое число.

Из (2.10) следует, что при  $l = 0$  и  $a < 0$ , начиная с  $E = 0$ ,  $\delta$  растет и при некотором значении  $E$ , которое зависит от  $B_r$  и полного момента  $J$ , испытывает скачок, «подстраиваясь» под адиабатическое значение  $\delta_{\text{sum}}^{\text{ad}}$ . В районе скачка фаза растет резонансным образом, что обусловлено рассеянием на виртуальном уровне<sup>60</sup>. При  $l \geq 1$  резонансное поведение фазы обусловлено рассеянием на квазидискретном уровне. Соответствующий резонанс является резонансом формы. Его существование связано с наличием дипольного взаимодействия во внутренней области и центробежным барьером во внешней<sup>119</sup>. Наконец, при  $l = 0$ ,  $a > 0$  фаза быстро убывает, и мы имеем резонансное рассеяние на связанном состоянии<sup>60</sup>.

Можно подойти к той же проблеме с точки зрения аналитической теории  $S$ -матрицы. При  $B_r = 0$   $S$ -матрица имеет бесконечное число полюсов, которые лежат на действительной отрицательной полуоси комплексной плоскости энергии и определяются формулой (2.12). При  $B_r \neq 0$  почти все полюса уходят с действительной оси и попадают на нефизический лист римановой поверхности энергии. (Этот процесс обсуждался в<sup>122, 123</sup> для случая рассеяния на атоме гелия.) Если  $l = 0$ , то полюса попадают на действительную ось нефизического листа и соответствуют виртуальным состояниям, а при  $l \geq 1$  полюса являются комплексными и соответствуют квазидискретным состояниям. Несколько полюсов может остаться на физическом листе, что соответствует сохранению связанных состояний. Согласно критерию Кроуфорда — Гарретта<sup>85</sup>, сохраняются те состояния, для которых  $\mathcal{E}^{\text{ad}} \geq (1/12 \div \div 1/10) B_r$ , где  $\mathcal{E}^{\text{ad}}$  — энергия сродства молекулы к электрону при  $B_r = 0$ . Если в результате такого передвижения некоторый полюс оказывается близ-

ким к положительной действительной полуоси физического листа, то он дает резонансный вклад в рассеяние.

Сказанное иллюстрируется рис. 12, 13, где приведены суммы собственных фаз для рассеяния на молекулах LiF и HF. При  $J = 0$  поведение  $\delta_{\text{sum}}$  для LiF обусловлено связанным состоянием с энергией  $0,235 \cdot 10^{-5}$  эВ. Отсюда можно заключить, что ион  $\text{LiF}^-$  имеет три  $^2\Sigma^+$ -состояния с энергиями связи

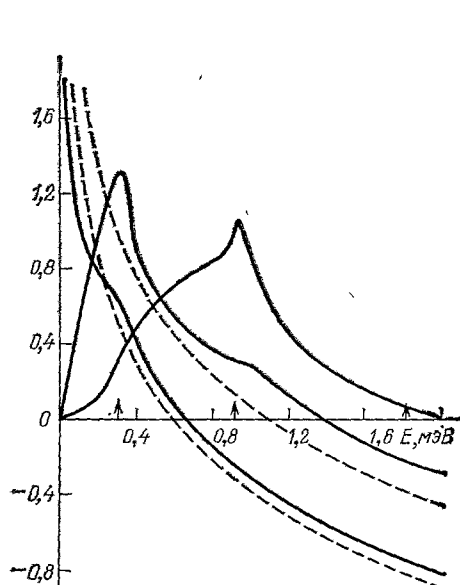


Рис. 12. Суммы собственных фаз (с точностью до слагаемого  $N\pi$ ) для рассеяния на молекуле LiF.

Цифры означают значение  $J$ . Штриховой линией обозначены  $\delta_{\text{sum}}$  в адиабатическом приближении. Стрелками указаны пороги возбуждения вращательных состояний.

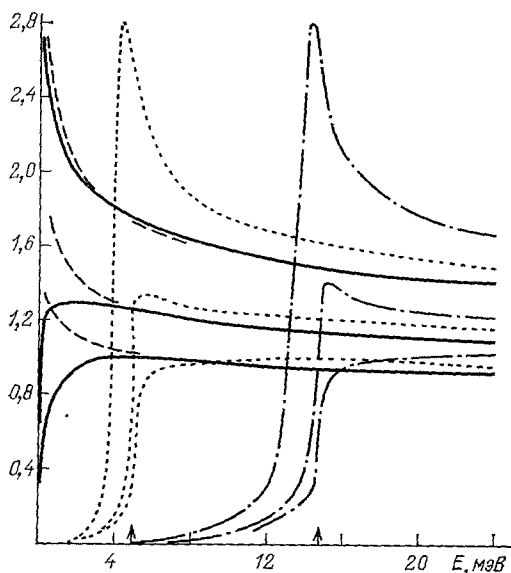


Рис. 13. Суммы собственных фаз (с точностью до слагаемого  $N\pi$ ) для рассеяния на молекуле HF.

Сплошная кривая —  $J = 0$ ; кружки —  $J = 1$ ; штрихпунктир —  $J = 2$ ; штриховые линии — адиабатическое приближение,  $J = 0$ . Для каждого  $J$  нижняя кривая соответствует случаю  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-4}$  эВ, средняя кривая — случаю  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-3}$  эВ и верхняя кривая — случаю  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-2}$  эВ. Стрелками указаны пороги возбуждения вращательных состояний.

электрона  $0,33$ ;  $0,495 \cdot 10^{-2}$  и  $0,235 \cdot 10^{-5}$  эВ. При  $J = 1$  и  $J = 2$  имеют место сравнительно широкие резонансы формы. Для HF приведены три группы кривых, соответствующих различным значениям  $\alpha$ , так как достаточно точное значение энергии электронного сродства в приближении Борна — Оппенгеймера неизвестно. В случае  $J = 0$  при  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-5}$  и  $10^{-4}$  эВ наблюдается рассеяние на виртуальном состоянии с энергиями  $0,38 \cdot 10^{-3}$  и  $0,14 \cdot 10^{-4}$  эВ. При  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-3}$  эВ критерий Кроуфорда — Гарретта выполняется, и имеется связанное состояние с энергией  $0,56 \cdot 10^{-3}$  эВ. В случаях  $J = 1$  и  $J = 2$  имеются резонансы формы, которые являются наиболее резкими при  $\xi^{\text{ad}} = 10^{-3}$  эВ.

Рассмотренные резонансы имеют ширину порядка  $0,1B_r$  и поэтому не могут наблюдаться в экспериментах по рассеянию при существующей экспериментальной технике. Однако их можно наблюдать в экспериментах по фотоотщеплению ввиду большой разрешающей способности лазера. Такого рода эксперименты уже проводились для отрицательных ионов галогенов натрия  $^{124}$  и ионов органических молекул  $^{125}$ . В последнем эксперименте обнаружены резонансы, которые, по-видимому, являются дипольными.

## 4. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ

Процессы столкновений электронов с молекулами, приводящие к изменению колебательного состояния, естественно разделить на два класса: нерезонансные и резонансные. Для описания первых обычно достаточно импульсного приближения (например, такой подход применялся в <sup>126</sup>); анализ вторых представляет большие трудности. С физической точки зрения резонансные процессы можно представить происходящими в три этапа: на первом этапе налетающий электрон захватывается электронной оболочкой молекулы, и формируется состояние промежуточного молекулярного иона. На втором этапе ядра движутся в поле электронной оболочки этого иона, а распад иона в ходе этого движения составляет третий этап процесса. Такое качественное представление позволяет сразу выявить роль потенциальной кривой молекулярного иона  $W_1(R)$  и амплитуд захвата и отрыва электрона  $V(R)$  в описании резонансных процессов. Отметим, что анализ основных временных параметров процесса показывает, что хотя время жизни промежуточного состояния в случае ярко выраженных резонансов превосходит период колебания ядер, тем не менее оно оказывается значительно меньше вращательного периода, поэтому направление межъядерной оси в ходе столкновения можно считать фиксированным.

Наиболее известным примером промежуточного резонанса является  $^2\Pi_g$ -состояние молекулярного иона  $N_2^+$ , этот резонанс мы упоминали в п. 1 раздела б), гл. 2. Первый расчет этого состояния *ab initio* был выполнен в работе <sup>127</sup>. Полученные в <sup>127</sup> результаты представляют большой качественный интерес, и поэтому мы остановимся на них несколько подробнее. Расчет  $^2\Pi_g$  резонанса производился в рамках метода самосогласованного поля, пробные функции набирались из гауссовых пакетов. Когда ширина этих пакетов была ограничена в пределах  $5\text{ \AA}$ , был найден локальный минимум вариационного функционала на функции с симметрией  $^2\Pi_g$  ( $N_2$ ):  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g$ . Сравнение  $1\pi_g$ -орбитали этого состояния с  $1\pi_g$ -орбиталью возбужденного состояния молекулы  $N_2$  ( $^1\Pi_g$ ):  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_g^4 3\sigma_g$   $1\pi_g$  — показало, что при  $r \leq 2\text{ \AA}$  ( $r$  — радиальная координата электрона) эти орбитали подобны, а при  $2\text{ \AA} < r < 4\text{ \AA}$  орбиталь иона имеет дополнительный максимум, интерпретируемый как проявление распада состояния. Попытка найти резонанс, связанный с другими возбуждениями молекулы, например, с  $^1\Sigma_u^+$ -состоянием ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_u$ ), успехом не увенчалась. На основании этой работы можно сделать вывод, что локализация электрона в резонансном состоянии связана с наличием центробежного барьера для наименьшего орбитального момента  $l_{\min}$ , дозволенного симметрией резонанса (для  $1\pi_g$ -орбитали  $l_{\min} = 2$ , для  $3\sigma_u$ -орбитали  $l_{\min} = 1$ ). Если вакантная орбиталь локализована внутри этого барьера, то она может породить промежуточный резонанс в электронном рассеянии, тогда как ридберговские состояния молекулы, локализованные только за счет кулоновского поля и сосредоточенные вне центробежного барьера, как, например,  $3\sigma_u$ -орбиталь молекулы  $N_2$ , такой резонанс породить не могут.

Описанный выше механизм образования резонанса, называемого в литературе резонансом формы (shape resonance), не является единственным. Существуют также резонансы (при больших энергиях электрона), связанные с возбуждением одного из электронов оболочки молекулы (подобно дважды возбужденным состояниям атомов) и называемые в литературе фешбаховскими резонансами (Feshbach resonance).

Расчет параметров промежуточных резонансов при закрепленных ядрах *ab initio* является задачей большого числа работ, составляющих целое направление в современной вычислительной квантовой физике. Можно грубо разделить расчеты на «столкновительные», использующие интегрирование систем уравнений сильной связи <sup>1</sup>, <sup>136</sup>, <sup>137</sup>, и метод  $R$ -матрицы, развитый в работах <sup>128–135</sup>. В случае использования метода сильной связи каналов возникает ряд

проблем, связанных с учетом обменного и динамического поляризационного взаимодействия, поэтому метод  $R$ -матрицы представляется в настоящее время более перспективным. На этом мы закончим обсуждение расчетов в приближении закрепленных ядер и будем считать все характеристики системы в этом приближении известными.

Попытка расчета динамики движения ядер «из первых принципов» была предпринята в серии работ <sup>138-140</sup>. Однако эта попытка, опиравшаяся на разложение волновой функции системы по колебательным функциям молекулы, оказались малоуспешной. Причина неудачи была указана Шнайдером <sup>141</sup>: движение ядер в молекулярном ионе определяется потенциальной кривой  $W_1(R)$ , существенно отличающейся от потенциальной кривой молекулы  $U_0(R)$ . Естественно, что правильное описание такого движения требует большого базиса колебательных функций молекулы. Значительно более успешным среди расчетов «из первых принципов» оказался расчет с помощью метода  $R$ -матрицы, включающий в рассмотрение и движение ядер <sup>10, 142</sup>. В целом расчеты ab initio достаточно сложны, и в современной теории широко применяется полуфеноменологический подход, опирающийся на теории Бардсли и Герценберга, к описанию которых мы переходим.

### а) Теория Бардсли

Наиболее полной теорией резонансных столкновений электронов с двухатомными системами является теория, предложенная Бардсли <sup>11</sup>; близкий подход разрабатывался также в работах <sup>143-145</sup>. По существу теория Бардсли является естественным обобщением резонансной теории Фешбаха и Фано <sup>146, 147</sup>, позволяющим принять во внимание квантовое движение ядер. Опишем кратко подход Бардсли, имея в основном в виду введение обозначений.

Прежде всего отметим, что теория Бардсли наиболее приспособлена для изучения фешбаховских резонансов. Такой резонанс описывается вектором  $|\text{res}; q, R\rangle$  ( $q$  — совокупность электронных координат,  $R$  — координат ядер), который можно построить обычным способом из орбиталей (занятых и вакантных) молекулы, это состояние квадратично интегрируемо, и мы будем считать его нормированным на единицу по электронным координатам. Состояние  $|\text{res}\rangle$  смешивается с состояниями рассеяния электрона на молекуле с невозбужденной электронной оболочкой  $|\mathbf{k}, q, R\rangle$ , характеризующимися импульсом налетающего электрона  $\mathbf{k}$ . Такие состояния могут быть построены решением задачи рассеяния электрона на молекуле с закрепленными ядрами. Можно считать, что состояния  $|\text{res}\rangle$  и  $|\mathbf{k}\rangle$  ортогональны по электронным координатам и слабо зависят от  $R$ . Смешивание этих состояний можно учесть, если искать собственную функцию гамильтониана  $\hat{H} = \hat{T}_N(R) + \hat{H}_{\text{el}}(q, R)$  ( $\hat{T}_N$  — оператор кинетической энергии ядер,  $\hat{H}_{\text{el}}$  — гамильтониан в приближении закрепленных ядер), соответствующую собственному значению  $E$ , в следующем виде:

$$|\Psi(R)\rangle = \xi(R) |\text{res}\rangle + \sum_n \int d\mathbf{k} b_n(\mathbf{k}) \varphi_n(R) |\mathbf{k}\rangle \quad (4.1)$$

( $\varphi_n$  — волновая функция ядер в состоянии  $n$  с энергией  $E_n$ ). Коэффициентные функции  $\xi(R)$  и  $b_n(\mathbf{k})$  определяются из вариационного принципа. В итоге для функции  $\xi(R)$  получается уравнение

$$\left[ -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) - E \right] \xi(R) = -\varphi_{n_0}(R) V(\mathbf{k}_0, R) - \\ - \sum_n \varphi_n(R) \int \frac{d\mathbf{k}}{E - E_n - E(\mathbf{k}) + i0} V^*(\mathbf{k}, R) \int dR' V(\mathbf{k}, R') \varphi_n(R') \xi(R'). \quad (4.2)$$

Здесь  $M$  — приведенная масса ядер,  $n_0$  — начальное колебательное состояние,  $k_0$  — импульс налетающего электрона,  $E(k)$  — энергия состояния  $k$ . Энергия резонансного состояния  $E_d(R)$  определяется как среднее значение электронного гамильтониана в этом состоянии. Величина  $V(k, R)$  имеет смысл амплитуды захвата электрона:

$$V(k, R) = \langle \text{res}; q, R | \hat{H}_{e1}(q, R) | k; q, R \rangle. \quad (4.3)$$

Нужно указать, что вывод (4.2) предполагает использование «адиабатического правила дифференцирования по  $R$ », когда зависимость от  $R$  состояний  $|\text{res}\rangle$  и  $|k\rangle$  не дифференцируется.

По известной функции  $\xi(R)$  могут быть найдены коэффициенты  $b_n(k)$  и вычислено сечение перехода  $n_0, k_0 \rightarrow n, k$ :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_k} = \frac{16\pi^4}{k_0^2} \left| \int dR \xi(R) V(k, R) \varphi_n(R) \right|^2 \quad (4.4)$$

( $k$  — импульс электрона в конечном канале). Таким образом, для расчета сечений колебательных переходов в рамках теории Бардсли необходимо знать функции  $E_d(R)$  и  $V(k, R)$ , найти же эти функции можно только с помощью расчетов, находящихся на пределе современных вычислительных возможностей.

### б) Теория Герценберга

В отличие от теории Бардсли, теория Герценберга, предложенная впервые в работе <sup>12</sup> и известная под названием «модель бумеранга», более приспособлена к описанию резонансов формы. Подход Герценберга разрабатывался в работах <sup>149, 151</sup>, наиболее завершенная форма теории приведена в <sup>152</sup>.

В теории Герценберга предполагается, что вблизи молекулы волновая функция налетающего электрона пропорциональна функции квазистационарного состояния с комплексной энергией  $W_1 - U_0$  ( $U_0$  — потенциальная энергия молекулы), а на больших расстояниях эта функция представляется суммой падающей и уходящих электронных волн. Движение ядер в резонансном состоянии описывается волновой функцией  $\xi(R)$ , удовлетворяющей уравнению

$$\left[ -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + (W_1(R) - E) \right] \xi(R) = -V(R) \varphi_{n_0}(R) \quad (4.5)$$

( $V$  — амплитуда захвата электрона). Сечение перехода  $n_0 \rightarrow n$  вычисляется по функции  $\xi(R)$  так же, как и в теории Бардсли (см. (4.4)).

С помощью теории Герценберга были выполнены расчеты сечений колебательного возбуждения ряда молекул:  $N_2$  <sup>12, 149, 151, 152</sup>,  $CO$  <sup>153, 154</sup>,  $N_2O$  <sup>158</sup>,  $CO_2$  <sup>155-157</sup>. В этих расчетах применялась параметризация энергетических кривых иона и молекулы с помощью потенциалов Морза. Ширина промежуточного состояния  $\Gamma$  определялась по проницаемости центробежного барьера с наименьшим орбитальным моментом, допустимым симметрией резонанса (в этой связи мы будем далее говорить об  $l$ -доминантности). Амплитуда захвата электрона  $V(R)$  определяется в теории Герценберга по ширине  $\Gamma(R)$  с помощью оптической теоремы <sup>152</sup>.

Несмотря на грубость и не всегда достаточную обоснованность представлений  $\Gamma(R)$  и  $V(R)$ , в цитированных выше работах с помощью подгонки (в разумных пределах) параметров задачи удалось получить очень хорошее качественное соответствие с экспериментом. Остается неясным до конца, нужно ли искать уточнения представлений  $\Gamma(R)$  и  $V(R)$  или такие уточнения будут превышать точность самой теории Герценберга.

Важно отметить, что теория Герценберга позволяет определить и дифференциальное сечение колебательного возбуждения <sup>151</sup>:

$$\frac{d\sigma_{n_0 \rightarrow n}}{d\Omega} = \sigma_{n_0 \rightarrow n} g(\vartheta),$$

где, например, в случае  $^2\Pi_g$ -резонанса молекулы  $N_2$

$$g(\vartheta) = \frac{1}{4\pi} \frac{15}{14} \left( 1 - 3 \cos^2 \vartheta + \frac{14}{3} \cos^4 \vartheta \right), \quad (4.6)$$

$\vartheta$  — угол рассеяния (представление (4.6) обсуждалось в ряде работ).

Формула (4.6) базируется только на предположении об  $l$ -доминантности и хорошо воспроизводит результаты эксперимента. Следы  $l$ -доминантности могут быть найдены и при исследовании неупругих колебательно-вращательных переходов<sup>1</sup>. Теория таких процессов подобна разработанной гибридной теории: колебательное возбуждение может быть описано в рамках теории Герценберга, а вращательные переходы — исследованы с помощью импульсного приближения. Отметим, что подобный анализ затруднен для сверхдолгоживущих резонансов (пример — молекулярный ион  $O_2^+$ ), когда время жизни промежуточного состояния сравнимо с периодом вращения молекулы<sup>150</sup>.

#### в) Сравнение теорий Бардсли и Герценберга

Вопрос о связи теорий Герценберга и Бардсли не является окончательно выясненным. Обычно утверждается<sup>100</sup>, следуя основополагающей работе Бардсли<sup>11</sup>, что при больших значениях энергии системы  $E$  интегральное уравнение Бардсли становится локальным. Однако этот аргумент не кажется единственным. Обратим внимание на три аспекта обсуждаемого вопроса.

Во-первых, обе теории являются приближенными, и поэтому правильно ставить вопрос так: превышает ли различие результатов расчетов в рамках этих теорий точность самих теорий? Ответа на этот вопрос пока нет.

Во-вторых, в пределе бесконечно тяжелых ядер, когда движение перестает играть роль, состояние, используемое в теории Бардсли, смешиваясь с континуумом, приобретает ширину и переходит в квазистационарное состояние теории Герценберга. Поэтому естественно ожидать, что в квазиклассическом пределе обе теории будут давать близкие результаты. Этот вопрос частично обсуждался в<sup>211</sup>, однако подробный анализ пока отсутствует.

В-третьих, при сравнении теорий не следует забывать, что они описывают несколько различающиеся физические ситуации — одна из них приспособлена к описанию фешбаховских резонансов, а другая — для описания резонансов формы. В случае сопоставления теорий остается открытым вопрос о погрешности, связанной с этим обстоятельством.

#### г) Квазиклассическое приближение

Определенный интерес представляют предпринятые в работах<sup>180, 184 и 160</sup> попытки аналитического решения уравнения Герценберга (4.5) и вычисления сечения (4.4). Первые работы будут обсуждаться ниже, в работе<sup>160</sup> было использовано представление энергетических кривых молекулы  $U_0$  и иона  $U_1$  с помощью потенциалов Морза, а ширина промежуточного состояния учитывалась в рамках теории возмущений. Для сечений были получены представления в виде многократных рядов, использование этих представлений позволило неплохо воспроизвести «высокоэнергетический» участок экспериментальных кривых.

Как мы уже упоминали, при выводе основных уравнений теорий Бардсли и Герценберга применяется правило «адиабатического дифференцирования», обоснованное тем, что масса ядер много больше массы электрона. Представляет интерес попытка использования этого факта и при построении решений этих уравнений, заключающаяся в представлении сечений главным членом их асимптотического разложения по соответствующему большому параметру. Такое представление, построенное в рамках теории Герценберга в работах<sup>161-163</sup>, позволило получить компактные и наглядные формулы для сечений.

в которых естественным образом обобщаются общепринятые предположения, связанные с принципом Франка — Кондона. Численные расчеты, выполненные в <sup>161-163</sup>, показали, что квазиклассические формулы дают хорошее приближение как к известным экспериментальным данным, так и к результатам

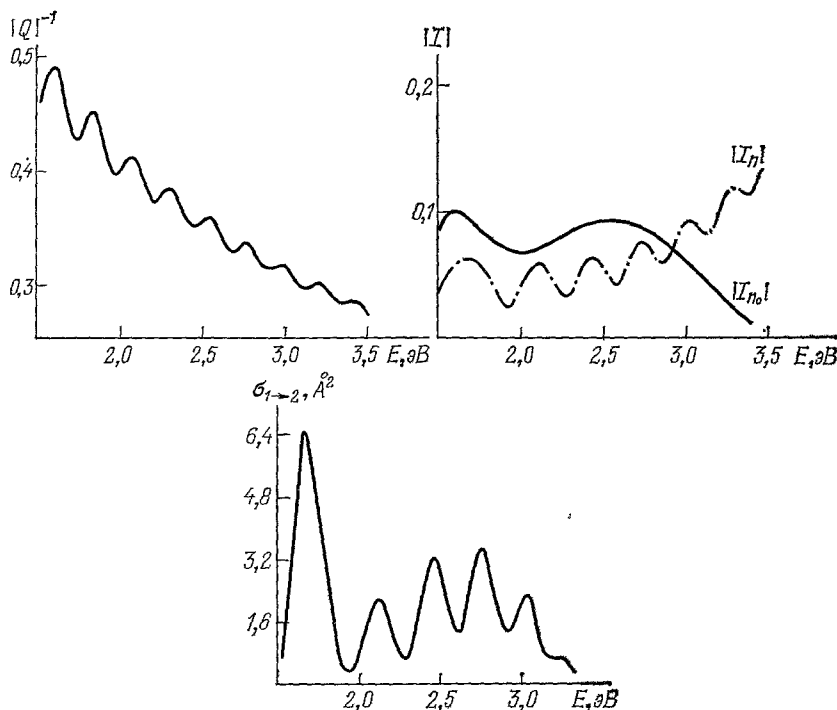


Рис. 14. Зависимость множителей, входящих в формулу (4.6), от энергии падающего электрона для  $n_0 \rightarrow 1 \rightarrow n = 2$ -перехода в молекуле  $N_2$ .

точного интегрирования уравнений Герценберга даже тогда, когда формальные условия применимости квазиклассического приближения оказываются нарушенными.

Квазиклассическое представление сечений колебательного перехода имеет следующий вид:

$$\sigma_{n_0 \rightarrow n} = \frac{k_n}{k_{n_0}} \frac{1}{8\pi^3} \frac{|I_n|^2 |I_{n_0}|^2}{|Q|^2}, \quad (4.6')$$

где

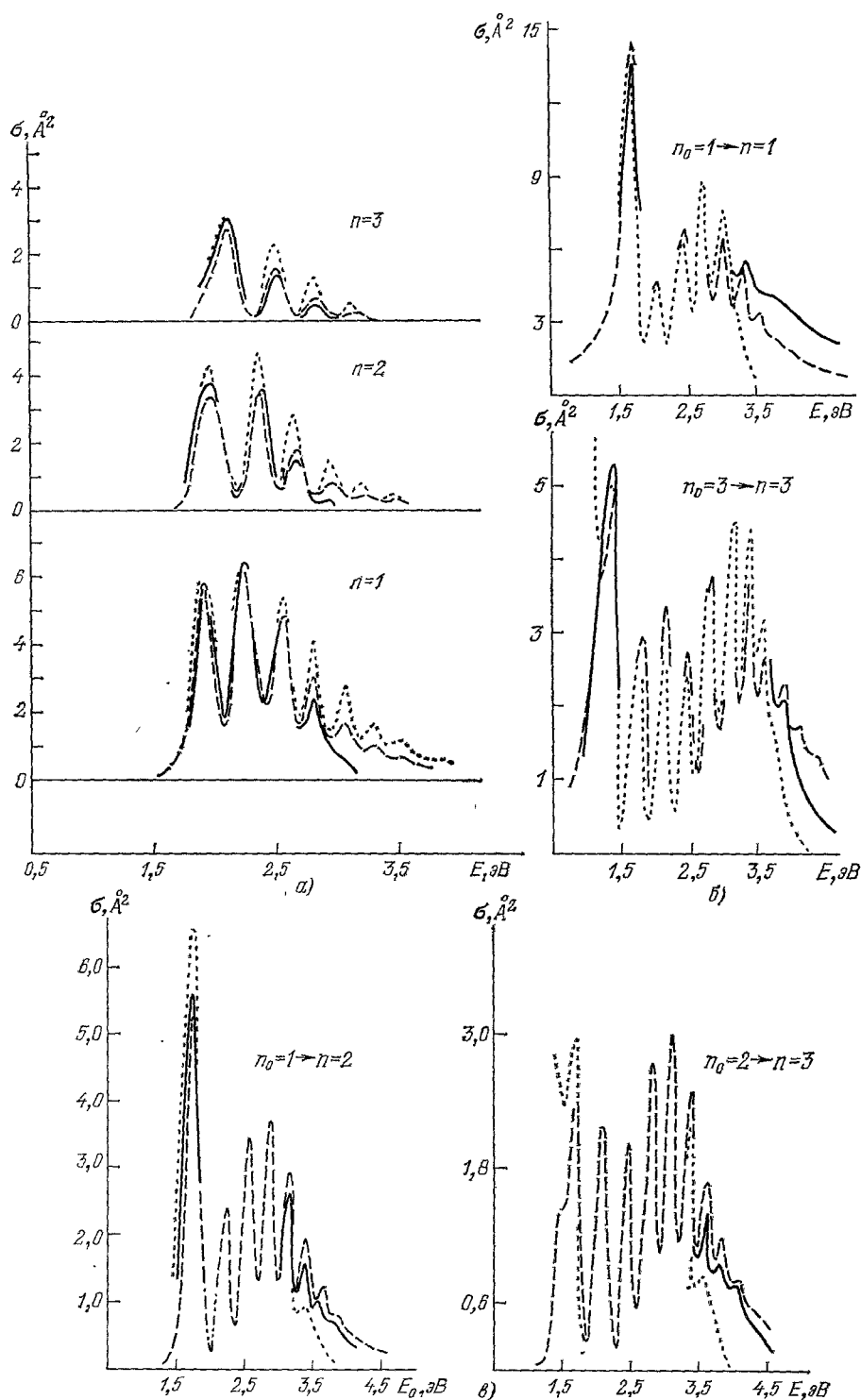
$$Q = \sin \left( \int_{a_I}^{b_I} p_I(z) dz - \frac{\pi}{4} \right), \quad p_I(z) = \sqrt{2M[E - W_I(z)]};$$

здесь  $a_I$  и  $b_I$  — точки поворота для молекулярного иона с энергией  $E$  (эти точки, вообще говоря, комплексные), а величины  $I_{n_0}$  и  $I$  имеют форму факторов Франка — Кондона и определяются поведением волновых функций в окрестностях точек перехода  $R_{n_0}$  и  $R_n$ , удовлетворяющих обобщенному принципу Франка — Кондона

$$E - W_I(R_k) = E_k - U_0(R_k), \quad k = n, n_0,$$

где  $E_k$  — энергия  $k$ -го колебательного состояния. Формула (4.6) имеет значительную эвристическую ценность, подтверждая деление процесса колебательного возбуждения на три этапа. Так, множитель  $|I_{n_0}|^2$  не зависит от  $n$  и представляет собой вероятность захвата налетающего электрона в резонанс.



Рис. 15. Сечения колебательных переходов в молекуле  $N_2$ .

а) Колебательное возбуждение из основного состояния: точки — экспериментальные данные <sup>164</sup>, сплошная кривая — квазиклассический расчет, штриховая — расчет <sup>162</sup>; б) сечения резонансного упругого рассеяния: точки — квазиклассический расчет по формуле (4.6), сплошная кривая — квазиклассический расчет по улучшенным формулам <sup>162</sup>, штриховая — расчет <sup>162</sup>; в) сечения колебательных переходов между возбужденными состояниями; расшивка кривых такая же, как и в случае б).

нансное состояние, тогда как  $|I_n|^2$  является вероятностью распада этого состояния. Роль знаменателя  $|Q|^2$  особенно велика при малой ширине Г. Тогда при энергиях, близких к корням уравнения

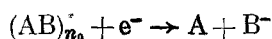
$$\int_{a_1}^{b_1} p_1(z) dz = \pi \left( n + \frac{1}{2} \right),$$

определяющего квазиклассические уровни молекулярного иона, сечения имеют резкие брейт-вигнеровские максимумы. По мере роста ширины терма эти резонансные максимумы уширяются, и в случае молекул  $N_2$ , CO и  $CO_2$  знаменатель  $|Q|^2$  перестает играть определяющую роль в энергетической зависимости сечений. В случае этих молекул указанная зависимость определяется «игрой» факторов  $|I_{n_0}|^2$  и  $|I_n|^2$ , причем первый фактор отвечает за «низкочастотную» часть этой зависимости, а  $|I_n|^2$  определяет «высокочастотные» осцилляции (рис. 14).

Численные расчеты, выполненные в рамках квазиклассического приближения, дали результаты, хорошо согласующиеся с данными работы <sup>152</sup> для молекулы  $N_2$  (рис. 15). В случае молекулы CO квазиклассический расчет воспроизводит результаты работ <sup>153, 154</sup> только качественно, абсолютные же значения сечений различаются примерно в два раза. Следует, однако, указать, что в работах <sup>153, 154</sup> абсолютные значения определялись подгонкой под экспериментальные данные <sup>165</sup>, которые, как указывается в <sup>166</sup>, имеют точность, сравнимую с расхождением между данными <sup>153, 154</sup> и расчетом <sup>163</sup>. Последние данные об этом процессе (полное сечение) были получены совсем недавно <sup>216</sup>, и измеренное резонансное сечение примерно в 1,5 раза превышает данные <sup>153</sup>. Таким образом, различие между результатами <sup>153, 154</sup> и <sup>163</sup> не может быть поводом для недоверия к квазиклассическому методу.

#### д) Диссоциативное прилипание

##### Диссоциативное прилипание



является процессом, родственном колебательному возбуждению, и, конкурируя с ним, происходит при энергиях системы, превышающих пороговое значение  $E_{th}$  (рис. 16). В этом случае промежуточное состояние, образовавшееся после захвата электрона, может или, потеряв электрон, распасться в конечное колебательное состояние, или «дожить» до точки  $R = R_{stab}$ , отделяющей область нестабильности промежуточной системы от области ее устойчивости. В последнем случае в ходе дальнейшего разлета ядер электрон локализуется на одном из атомов. Описанная картина позволяет применить для описания процесса методы, развитые для изучения колебательного возбуждения. Так, движение ядер в промежуточном состоянии характеризуется волновой функцией  $\xi(R)$ , удовлетворяющей или уравнению (4.2), или уравнению (4.5) в зависимости от принятой модели описания процесса, и граничному условию при  $R \rightarrow \infty$ :

$$\frac{d\xi}{dR} \sim i\sqrt{2M[E - W_I(R)]}\xi. \quad (4.7)$$

Сечение колебательных переходов определяется по-прежнему (4.4), а сечение диссоциативного прилипания (ДП) следует вычислять по потоку функции  $\xi(R)$  при больших межъядерных расстояниях:

$$\sigma_{n_0}^{ДП} = -i[8\pi M\sqrt{2(E - E_{n_0})}]^{-1} \left( \xi^* \frac{d\xi}{dR} - \xi \frac{d\xi^*}{dR} \right) \Big|_{R \rightarrow \infty}. \quad (4.8)$$

Такая постановка задачи известна давно <sup>170, 171, 211</sup>, но до последнего времени количественных расчетов процесса выполнено не было. (Необходимо отме-

титель новый подход к процессу, развитый в работах <sup>173-175</sup> и базирующийся на методах, развитых при исследовании задачи трех тел.) Недавно в связи с возросшим экспериментальным интересом к ДП появились расчеты для молекул  $F_2$  <sup>148, 167</sup> и  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$  <sup>168, 169</sup>. Наиболее «мощный» расчет ДП — к молекуле  $F_2$  — был выполнен в работе <sup>148</sup> с использованием нелокального подхода Бардсли (уравнение (4.2)) для описания динамики ядер, причем расчет волновой функции промежуточного состояния производился *ab initio*. Этот прецизионный расчет воспроизводит экспериментальные данные только качественно, тогда как полуэмпирический расчет <sup>167</sup>, основанный на локальном подходе Герценберга (4.5), позволяет получить результаты, хорошо соответствующие экспериментальным данным. Отметим, что между результатами <sup>148</sup> и <sup>167</sup> имеет место качественное различие при малых энергиях электрона, обсуждающееся в <sup>148</sup>. Нужно иметь в виду, что в этой области энергий как теории, так и эксперимент недостаточно надежны.

Расчет ДП к молекулам  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$ , выполненный в <sup>168, 169</sup>, является полуэмпирическим и основывается на локальном варианте резонансной теории (4.5). Потенциальные кривые системы показаны на рис. 16. В расчете <sup>168, 169</sup> принимались во внимание как два конечных канала реакции ( $\chi^1\Sigma_g^+$  и  $b^3\Sigma_u^+$ ), так и два промежуточных состояния молекулярного иона  $X^2\Sigma_u^+$  и  $V^2\Sigma_g^+$ . Нужно отметить, что полученные в этих работах результаты недостаточно хорошо соответствуют эксперименту, что свидетельствует о недостаточной точности и, в известной мере, противоречивости экспериментальных данных; подробно этот вопрос обсуждается в <sup>169</sup>.

Представляет интерес применение разработанных для колебательного возбуждения методов, основанных на квазиклассическом приближении, к описанию процесса ДП. Такое описание обсуждалось ранее, и все основные формулы были получены в работе <sup>170</sup>. Квазиклассический подход позволил получить ряд полезных выводов, особенно относительно изотопической зависимости сечений <sup>171</sup>, которые были подтверждены экспериментально <sup>176</sup>. Однако численных расчетов ДП в рамках квазиклассического приближения ранее не проводилось (расчет, выполненный в <sup>177</sup>, исходил из классического описания движения ядер и поэтому недостаточно точен). Приведем основную формулу для сечения ДП в квазиклассическом приближении:

$$\sigma_{n_0}^{IIA} = (2\pi \sqrt{E - E_{n_0}})^{-1} M A^2 |I_{n_0}|^2, \quad (4.9)$$

где

$$A = \exp \left( - \operatorname{Im} \int_{\sigma_I}^{R_{stab}} p_I(z) dz \right).$$

Как уже говорилось, фактор  $|I_{n_0}|^2$  имеет смысл вероятности захвата электрона, а фактор  $A$  естественно назвать фактором выживания системы в промежуточном состоянии до точки  $R_{stab}$ . В случае водородных молекул ширина терма этого состояния  $\Gamma(R)$  оказывается большой и позволяет преобразовать

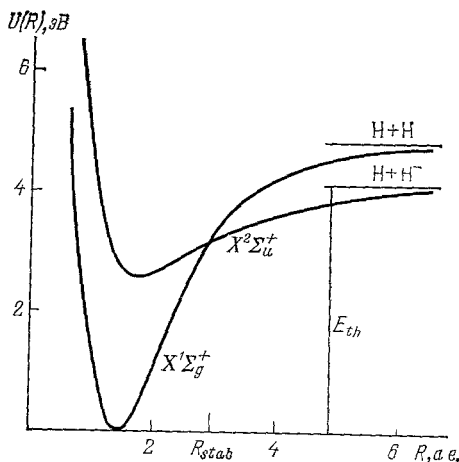


Рис. 16. Энергетические кривые низших состояний молекулы водорода и соответствующего молекулярного иона. Кривые использовались в работах <sup>168, 169</sup> для расчета процесса диссоциативного прилипания.

(4.9):

$$\sigma_{n_0}^{\text{ДП}} = \frac{\omega |V(R_{n_0})|^2}{4\pi} \sqrt{\frac{M}{|(E - E_{n_0})(E - W_I(R_{n_0}))|}} \left( \frac{dU_0}{dR} - \frac{dU_I}{dR} \right) \Big|_{R=R_{n_0}} \times \\ \times S \exp \left( -2 \operatorname{Im} \int_{a_{n_0}}^{R_{n_0}} \sqrt{2M[E_{n_0} - U_0(z)]} dz \right), \quad (4.10)$$

$$S = \exp \left( -2 \operatorname{Im} \int_{R_{n_0}}^{R_{\text{stab}}} p_I(z) dz \right); \quad (4.11)$$

здесь  $a_{n_0}$  — левая точка поворота для молекулы в начальном состоянии. Физически это приближение объясняется следующим образом. Захват

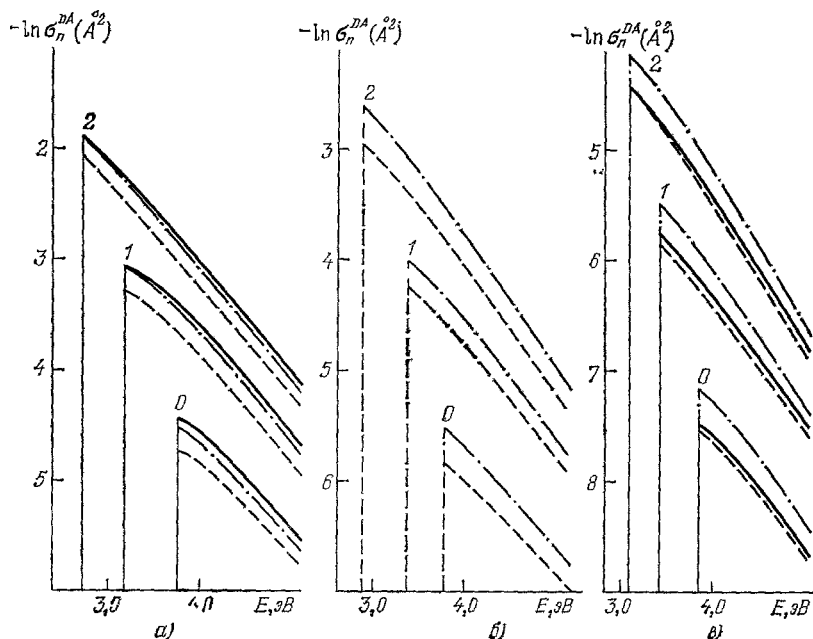


Рис. 17. Сечения диссоциативного прилипания к молекулам  $\text{H}_2$  (а),  $\text{HD}$  (б),  $\text{D}_2$  (в) в зависимости от энергии налетающего электрона.

Сплошные линии — расчет <sup>168</sup> на рис. а) и расчет <sup>169</sup> на рис. б); штрихпунктирные — квазиклассический расчет с параметрами <sup>168</sup>; штриховые — квазиклассический расчет с параметрами <sup>169</sup> (следует отметить, что в работах <sup>168</sup>, <sup>169</sup> применялись слегка различающиеся представления ширины промежуточного состояния).

электрона молекулой происходит, в соответствии с принципом Франка — Кондона, в точке  $R_{n_0}$ , причем промежуточная система сохраняет направление движения ядер. Естественно, что только захват электрона при расхождении ядер в случае большой ширины приводит к ДП. Представляет интерес сравнение (4.11) с классическим (по движению ядер) представлением о факторе выживания:

$$S_{\text{KL}} = \exp \left[ - \int_{R_0}^{R_{\text{stab}}} \Gamma(R) \frac{dR}{v(R)} \right], \quad v = \sqrt{\frac{2(E - U_I(R))}{M}} \quad (4.12)$$

(в этой формуле, применяемой для описания процесса прилипания к основному колебательному состоянию молекулы,  $R_0$  — равновесное расстояние между ядрами). Соответствие между (4.11) и (4.12) устанавливается разложением

$\text{Im} \int_{R_{n_0}}^{R_{\text{stab}}} p_I(z) dz$  в (4.11) при малых  $\Gamma$  в ряд. Можно сказать, что различие между (4.11) и (4.12) существенно при большой ширине.

В работе <sup>178</sup>, которой мы следовали выше, проведено количественное сравнение (4.10) с результатами интегрирования уравнения (4.5) (рис. 17). Интерес представляет исследование изотопической зависимости сечения ДП — задача, ставшая после <sup>171</sup> традиционной. В <sup>178</sup> показано, что, в соответствии с (4.10), величина

$$q = \frac{\ln(\sigma_{\text{H}_2}/\sigma_{\text{HD}})}{\ln(\sigma_{\text{H}_2}/\sigma_{\text{D}_2})}$$

близка к классическому значению  $q_0 = (2 - \sqrt{3})/(\sqrt{6} - \sqrt{3}) \approx 0,374$ . Эксперимент дает  $q \approx 0,38$ .

#### е) Точно решаемые модели в теории колебательного возбуждения

В развитии теории различных физических явлений точно решаемые модели занимают особое место. Во избежание недоразумений укажем сразу, что точная решаемость модели не предполагает существования аналитического решения, выражающего физические величины через известные специальные функции; вполне достаточно иметь алгоритм для ЭВМ, позволяющий производить расчеты любых характеристик системы. Как пример, поясняющий это высказывание, приведем задачу двух кулоновских центров <sup>179</sup>.

Точно решаемые модели позволяют, с одной стороны, проверить разные физические предположения, а, с другой стороны, дают возможность обнаружить скрытые черты процессов и помогают формированию новых понятий и представлений. Поэтому такие модели должны, во-первых, быть достаточно специфичными (для того чтобы быть решаемыми), а, во-вторых, обеспечивать достаточно широкую область изменения параметров (для того чтобы давать содержательное представление об изучаемых процессах). В ряде случаев точно решаемые модели, разработанные для решения одних задач, оказываются полезными и в других областях физики. Поэтому мы надеемся, что приведенные ниже модели представляют определенный общезначимый интерес.

##### 1) Модель Домке и Цедербаума

Обсуждаемая в этом пункте модель была впервые предложена в <sup>180</sup> и в дальнейшем обсуждалась в ряде работ <sup>181-183</sup>. В первой публикации использовался теоретико-полевой язык вторичного квантования, не являющийся, на наш взгляд, в данной задаче необходимым. Мы сформулируем модель на более естественном в данном случае языке теории Фешбаха — Фано.

Рассматривается взаимодействие дискретного электронного состояния  $|d\rangle$  и электронного континуума  $|k\rangle$  ( $\langle d|d\rangle = 1$ ,  $\langle k|k'\rangle = \delta(k - k')$ ,  $\langle d|k\rangle = 0$ ; все состояния не зависят от межъядерного расстояния  $R$ ), описывающееся гамильтонианом

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{DC}} = & -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + U_0(R) + v(R)|d\rangle\langle d| + \\ & + \int_0^\infty dk w(k)|k\rangle\langle k| + \int_0^\infty \int_0^\infty dk dk' w_1(k, k')|k\rangle\langle k'| + \\ & + \int_0^\infty dk (V_d(k, R)|d\rangle\langle k| + V_d^*(k, R)|k\rangle\langle d|); \quad (4.13) \end{aligned}$$

здесь  $w(k)$  имеет смысл энергии состояния континуума,  $w(0) = 0$ ,  $w > 0$  при  $k > 0$ ;  $U_0(R)$  представляет собой потенциальную энергию молекулы, для гамильтониана (4.13)  $U_0$  является нижней границей электронного континуума. Взаимодействие между состояниями континуума  $w_1$  можно устранить диагонализацией гамильтониана в пространстве состояний континуума, поэтому далее мы считаем  $w_1(k, k') = 0$ . В рамках обсуждаемой модели можно получить формально точные представления для амплитуды перехода между начальным состоянием  $n_0, k_0$  и конечным состоянием  $n, k, A_{n_0, n}$ , но использование этих представлений для получения численных результатов возможно только в некоторых частных случаях. Причина этого в том, что данная модель является точно решаемой формулировкой теории Бардсли и поэтому недостаточно специфична.

Для выяснения физического смысла модели следует рассмотреть предел закрепленных ядер. Положение резонансного уровня в этом приближении определяется из уравнения

$$E = U_0(R) + v(R) + \Delta(E - U_0(R), R) - \frac{i}{2} \Gamma(E - U_0(R), R), \quad (4.14)$$

где

$$\Gamma(E, R) = 2\pi \int dk \delta(E - w(k)) |V_d(k, R)|^2, \quad (4.15)$$

$$\Delta(E, R) = \frac{1}{2\pi} \text{V. P.} \int \frac{dE' \Gamma(E', R)}{E - E'}. \quad (4.16)$$

Уравнение (4.14) нередко (особенно в присутствии дальнедействующего взаимодействия) оказывается нетривиальным, и его решение обсуждается в <sup>182, 183</sup>.

Возвращаясь к выражению для амплитуды  $A_{n_0, n}$ , обсудим возможность ее неформального вычисления. Известны два случая, когда такое вычисление возможно.

1.  $V_d(k, R)$  не зависит от  $R$ ,  $U_0(R) = M\omega^2 R^2/2$ ,  $\Delta(E, R) = -i\Gamma(E, R)/2 = \gamma R + \delta$ . В этом случае для амплитуды в <sup>180</sup> получено замкнутое выражение в виде однократного ряда по функциям Лагерра. Необходимо указать, что этот результат был получен более изящным способом в работе <sup>184</sup>.

2.  $V_d(k, R)$ ,  $\Delta(E, R)$  и  $\Gamma(E, R)$  не зависят от  $R$ , считается, что зависимость  $\Gamma(E)$  определяется пороговым законом, а зависимость  $\Delta(E)$  находится по  $\Gamma(E)$  с помощью (4.16);  $U_0 = M\omega^2 R^2/2$ ,  $v(R) = v_0 + kR$ . В этом случае для определения амплитуды перехода необходимо решить трехчленные рекуррентные соотношения <sup>181-183</sup>.

Перечислим основные результаты, полученные в результате исследования обсуждаемой модели.

1) В работе <sup>180</sup>, так же как и в <sup>184</sup>, показано, что в условиях 1 можно качественно воспроизвести энергетическую зависимость сечений колебательного возбуждения молекулы азота. Отсутствие ангармоничности, недостаточно реалистическое представление зависимости ширины резонанса от  $R$  и совпадение частот молекулы и иона не позволяет количественно с достаточной точностью воспроизвести эксперимент.

2) С помощью варианта 2 в работе <sup>181</sup> показано, что учет неадиабатической связи движения электрона и ядер приводит к сужению резонансных максимумов (при малой ширине резонанса) по сравнению с адиабатической формулой Брейта — Вигнера.

3) В работах <sup>182, 183</sup> вариант 2) применялся для исследования влияния дальнедействующего дипольного взаимодействия между электроном и молекулой на колебательное возбуждение. Показано, что учет дальнедействующего взаимодействия может существенно изменить поведение сечений колебательного возбуждения вблизи порога и в принципе может привести к резким

пороговым особенностям, обнаруженным в экспериментах <sup>185-188</sup>. Кроме дипольного взаимодействия, а работах <sup>182, 183</sup> рассматривалось также влияние промежуточного виртуального состояния. Однако анализ в этих работах носит, на наш взгляд, узко модельный характер и не позволяет поэтому сделать выводы, связанные с экспериментом.

## 2) Модель выхода терма в сплошной спектр

Представление о выходе терма промежуточного состояния в сплошной спектр как об адиабатическом механизме отрыва электрона широко используется <sup>56</sup> в теории столкновений тяжелых частиц при достаточно большой энергии, когда применимо описание движения ядер в терминах классической механики. Наиболее полной теорией таких процессов является модель Демкова — Ошерова <sup>189-194</sup>. Эта модель допускает обобщение на случай квантового движения ядер в отсутствие взаимодействия между ними <sup>190, 192, 194</sup>, конкретный частный случай такой задачи рассмотрен в работе <sup>195</sup>. Однако при столкновении электронов с молекулами необходим учет взаимодействия ядер <sup>196</sup>; случай, когда это взаимодействие характеризуется постоянной силой, рассмотрен в <sup>197</sup>. Более важным представлением такого взаимодействия является случай гармонического потенциала, исследованный в ряде работ <sup>198-203</sup>. Именно эта модель и будет здесь рассмотрена, причем мы подробно остановимся на физических посылах модели и на полученных результатах, опустив детали математического решения задачи.

Рассмотрим систему, описывающуюся гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{M\omega^2 R^2}{2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) + (\beta R + U) |\varphi\rangle \langle \varphi|. \quad (4.17)$$

Здесь межъядерное расстояние  $R$  измеряется от положения равновесия молекулы, и поэтому удобно считать, что  $R \in (-\infty, \infty)$ , радиальная координата электрона  $r \in [0, \infty)$ ,  $V(r)$  характеризует дальнодействующее взаимодействие электрона с молекулой, короткодействующее их взаимодействие описывается сепарабельным потенциалом. Гамильтониан (4.17) является естественным обобщением гамильтониана Демкова — Ошерова <sup>56, 189-194</sup>.

В пределе закрепленных ядер гамильтониан (4.17) имеет сплошной спектр по электронной координате, причем минимальное собственное значение гамильтониана (соответствующее нулевому импульсу электрона) равно  $M\omega^2 R^2/2$ , и дискретное состояние есть

$$|d(R)\rangle = \hat{G}^+(\varepsilon(R))|\varphi\rangle, \quad \hat{G}^+(\varepsilon) = \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) - \varepsilon + i0\right)^{-1}; \quad (4.18)$$

его энергия  $T(R)$  определяется из уравнения

$$T(R) = \frac{M\omega^2 R^2}{2} + \varepsilon(R),$$

где

$$\langle \varphi | \hat{G}^+(\varepsilon(R)) | \varphi \rangle^{-1} = -(\beta R + U). \quad (4.19)$$

Очевидно, что при  $\beta < 0$  с уменьшением  $R$   $\varepsilon(R)$  возрастает до нуля, после чего становится комплексной — терм  $T(R)$  пересекает границу сплошного спектра  $M\omega^2 R^2/2$  и выходит в континуум.

Наиболее простым является случай  $V(r) = 0$ ,  $\varphi(r) = \delta(r)$ , рассмотренный в работах <sup>199-201</sup>. В этом случае

$$T(R) = \frac{M\omega^2 R^2}{2} - \frac{(\beta R + U)^2}{2}.$$

Видно, что при  $|\beta| < \sqrt{M\omega^2} T(R)$  неограниченно возрастает с ростом  $R$  (рис. 18, а), т. е. промежуточный молекулярный ион колебательно устойчив

(как имеет место в случае молекулы  $O_2$ ). При  $|\beta| > \sqrt{M\omega^2} T(R) \rightarrow -\infty$  при  $R \rightarrow \infty$  (рис. 18, б) и колебательная неустойчивость иона выражается в возможности процесса диссоциативного прилипания.

Очень важным свойством модели является то, что все ее физические характеристики выражаются через функцию  $R(\epsilon)$ , определяемую уравнением (4.19). Эта функция может быть названа функцией Франка — Кондона, поскольку при  $\epsilon > 0$  она определяет межъядерное расстояние, при котором

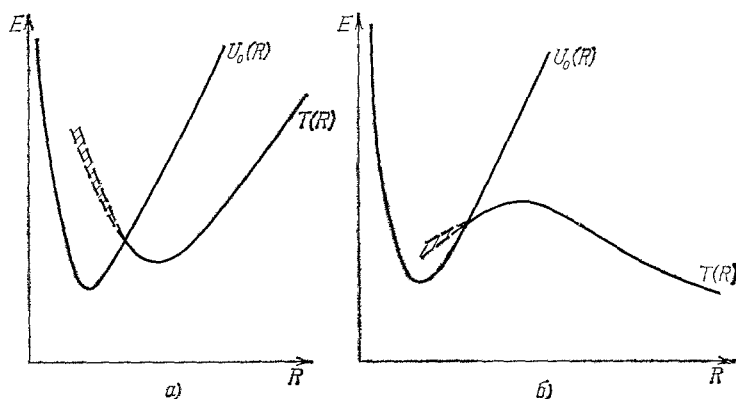


Рис. 18. Энергетические кривые модели (4.17).

а) Промежуточное состояние колебательно устойчиво; б) промежуточное состояние допускает канал диссоциативного прилипания.

в результате распада промежуточного состояния образуется электрон с энергией  $\epsilon$ . Очевидно, что при  $\epsilon > 0$   $\text{Im } R(\epsilon) > 0$ , а при  $\epsilon < 0$   $\text{Im } R(\epsilon) = 0$ .

Другой вариант модели выхода терма в сплошной спектр обсуждался в <sup>201</sup>, где рассмотрена система с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{M\omega^2 R^2}{2} + \frac{J(J+1)}{2MR^2} + \hat{H}_0(r) + \beta(R^2 - R_0^2)|\varphi\rangle\langle\varphi|. \quad (4.20)$$

В отличие от (4.17) граница сплошного спектра для (4.20) несимметрична, причем параметр  $J$ , характеризующий эту несимметрию, не обязательно связан с вращательным движением ядер, хотя гамильтониан (4.20) позволяет в принципе учесть это вращение. Квадратичный характер зависимости константы сепарабельного взаимодействия от  $R$  не является физически существенным, поскольку при  $R \rightarrow 0$  собственная функция (4.20) должна быстро убывать.

Решение задачи на собственные функции для гамильтониана (4.17) ищется в виде разложения по функциям Эрмита, в случае (4.20) такое разложение проводится по функциям Лагерра. Для определения коэффициентов таких разложений получаются трехчленные рекуррентные соотношения <sup>199-201</sup>.

Перейдем к описанию полученных в рамках этих моделей результатов. Отметим предварительно, что ценность точно решаемых моделей определяется не получением результатов, близких к экспериментальным, — для этого модели могут оказаться слишком грубыми, — а возможностью постановки «математического эксперимента», выявляющего влияние изменений параметров системы на ее физические характеристики. Именно с этой точки зрения следует рассматривать исследование роли виртуального промежуточного состояния, предпринятого на основе обсуждаемых моделей.

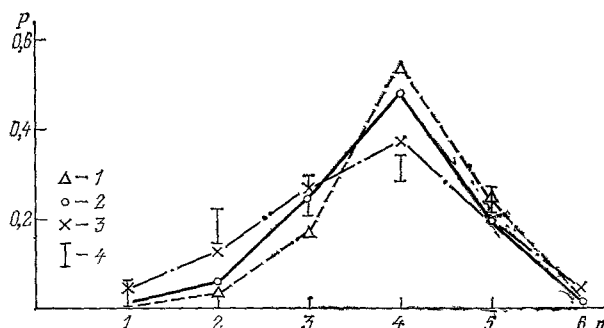
Виртуальное состояние образуется в задачах потенциального рассеяния, когда по мере уменьшения глубины потенциальной ямы энергия уровня, локализованного в ней, проходит через нуль. Если присутствует барьер, то уровень переходит в квазистационарное состояние, если барьера нет, то уровень становится виртуальным (антисвязанным <sup>204</sup>). Аналогичное явление мы уже обсуждали выше в п. г) гл. 3 в связи с движением полюсов  $S$ -матрицы при изменении вращательной постоянной. Естественно предположить,



что если симметрия орбитали, которую занимает налетающий электрон, допускает орбитальный момент  $l = 0$ , то промежуточное состояние будет именно виртуальным. Исследование влияния виртуального состояния на колебательное возбуждение методом Герценберга (п. б) гл. 4), по-видимому, вообще невозможно, а исследование методом Бардсли (п. а) гл. 4) затруднительно, так как необходимо решать интегральное уравнение, в котором роль нелокальных членов является определяющей. В этой связи резко возрастает значение исследования точно решаемых моделей, в рамках которых нет существенного различия между квазистационарным и виртуальным промежуточным состояниями. Первое такое исследование было предпринято в работе <sup>198</sup>, в которой, хотя авторы и говорят о роли дипольного взаимодействия, по существу исследуется задача о виртуальном промежуточном состоянии. Полное решение модели (4.17) при  $V = 0$  и  $\phi(r) = \delta(r)$  было получено в <sup>199</sup>. В этой работе были выполнены расчеты вероятностей колебательных

Рис. 19. Относительная населенность конечных колебательных состояний в  $F^- + H$ -столкновениях при максвелловском распределении по энергии.

Цитируется по <sup>203</sup>. 1 — 200 К, 2 — 300 К, 3 — 600 К; 4 — экспериментальные результаты <sup>207</sup>,  $T = 300$  К.



переходов, диссоциативного прилипания и ассоциативного отрыва при некотором, произвольно выбранном, наборе параметров модели. В ходе расчетов были обнаружены резонансы в этих вероятностях, связанные с колебательными состояниями молекулярного иона (эти резонансы впоследствии были также найдены в работе <sup>202</sup>, где они были названы фешбаховскими резонансами), а также резонанс, связанный с туннелированием через активационный барьер. В работе <sup>202</sup> фешбаховские резонансы обсуждались в связи с исследованием пороговых особенностей в колебательном возбуждении молекулы  $HCl$ . Однако это рассмотрение носит качественный характер, поскольку потенциальная кривая молекулярного иона в <sup>202</sup> растет с ростом  $R$ , тогда как в работе <sup>205</sup> на основании расчетов *ab initio* показано, что эта кривая очень быстро становится практически горизонтальной. В работе <sup>203</sup> был выполнен расчет вероятностей колебательного возбуждения молекул  $HF$  и  $HCl$ , методически почти совпадающий с <sup>199</sup>. В <sup>203</sup> были найдены вероятности заселения различных колебательных состояний молекул при ассоциативном отрыве в зависимости от энергии. Важно отметить, что параметры модели выбирались на основе расчетов термов систем: <sup>205</sup> для  $HCl$  и <sup>206</sup> для  $HF$ . Сравнение результатов <sup>203</sup> с экспериментальными данными по распределению энергии по колебательным состояниям молекулы в зависимости от температуры <sup>207</sup> показало, что точность модели вполне удовлетворительна (рис. 19).

В рамках модели (4.17) с  $V = 0$  и  $\phi = \delta(r)$  невозможно правильно учесть движение полюсов адиабатической  $S$ -матрицы: в этой модели нет виртуального полюса, движущегося с уменьшением  $R$  вдоль отрицательной мнимой оси в  $k$ -плоскости ( $k = \sqrt{\epsilon}$ ) вверх навстречу полюсу, соответствующему связанному состоянию. В действительности же при встрече на отрицательной мнимой оси эти полюсы, расходясь практически параллельно вещественной оси, образуют характерный для теории  $S$ -матрицы «крест» <sup>56</sup>, <sup>204</sup>. Ясно, что если точка слияния полюсов близка к вещественной оси, то про-

межуточное состояние имеет скорее квазистационарный, нежели виртуальный характер. Попытка учета влияния второго виртуального полюса на рассматриваемые процессы была предпринята в работе <sup>201</sup>, где для определения функции Франка — Кондона  $R(\varepsilon)$  было выбрано следующее уравнение:

$$(V\sqrt{\varepsilon} + ik_0)^2 = -\alpha(R^2 - R_0^2). \quad (4.21)$$

(Именно такой вид имеет связь  $\varepsilon$  и  $R$  в случае сепарабельного потенциала Ямагучи <sup>208</sup>.) Очевидно, что  $ik_0$  есть точка слияния корней этого уравнения

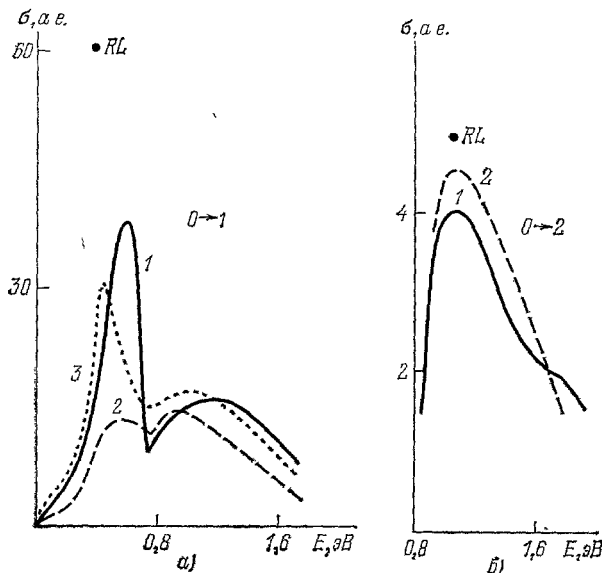


Рис. 20. Результаты расчетов процессов колебательного возбуждения и диссоциативного прилипания к молекуле HCl. Расчеты выполнены в <sup>201</sup> на основе модели (4.17) при трех различных значениях параметров модели. Символом RL помечено положение максимума сечения, наблюдавшееся в экспериментах <sup>185-188</sup>.

в  $k$ -плоскости, параметр  $\alpha$  определяет скорость движения полюсов с изменением  $R$ , а  $R_0$  отвечает за положение точки  $R_{\text{stab}}$  выхода терма в сплошной спектр:  $R_{\text{stab}}^2 = R_0^2 + k_0^2/\alpha$ . В расчете <sup>202</sup> параметры модели выбирались следующим образом:  $J = 1$  и  $\alpha = 0,58$  были взяты произвольно, а параметры  $k_0$  и  $R_0$  изменялись так, чтобы попытаться совместить экспериментальные данные по колебательному возбуждению <sup>185</sup> и диссоциативному прилипанию <sup>209</sup> с результатами численного расчета <sup>205</sup> энергетических кривых для молекулы HCl. Достигнутое соответствие можно квалифицировать только как качественное (рис. 20), особенно в связи со значительным сдвигом максимума в сечении колебательного возбуждения  $0 \rightarrow 1$  от порога. Возможно, что для получения экспериментальных результатов в пороге необходимо учесть дипольное взаимодействие между электроном и молекулой.

#### ж) Влияние дипольного взаимодействия и виртуального промежуточного состояния на процессы колебательного возбуждения

Рассмотренные методы представляются полезными при изучении сравнительно простых и общих свойств обсуждаемых процессов. Как наиболее важные для исследования, отметим две задачи, связанные с процессами колебательного возбуждения и диссоциативного прилипания:

1. Влияние на эти процессы дальнего дипольного взаимодействия.

2. Роль промежуточных виртуальных состояний.

Как показали эксперименты <sup>185-188</sup>, обе эти задачи являются достаточно актуальными: оба механизма обсуждались в связи с молекулами HCl и HF,

а виртуальное состояние, по-видимому, ответственно за процессы с молекулами  $\text{SF}_6$  и  $\text{CH}_4$ .

Следует иметь в виду, что роль дипольного взаимодействия в обсуждаемых процессах может быть двойкой.

Во-первых, дипольное взаимодействие изменяет пороговое поведение  $S$ -матрицы. Это поведение вблизи порога перехода  $n_0 = 0 \rightarrow n = 1$  в импульсном по вращению приближении, при дипольном моменте  $D > D_{\text{сг}}$ , определяется формулой <sup>117</sup>

$$S^{01} = \frac{ck_1^{i\mu}}{1 + k_1^{2i\mu} \exp(\pi\mu + i\alpha)}, \quad (4.22)$$

где  $\mu$  и  $\alpha$  — те же параметры, что входят в формулу (2.12), а  $k_1$  — импульс улетающего электрона,  $c$  — некоторая константа. Формула (4.22) показывает, что вблизи порога энергетическая зависимость сечения имеет осцилляционную структуру, однако эта структура не дает резкого резонансного вклада: при  $D_{\text{сг}} < D \leq 5D_{\text{сг}}$   $\mu$  мало, а период осцилляций настолько велик, что два соседних максимума не попадают одновременно в область применимости теории, а при  $D > 5D_{\text{сг}}$  множитель  $\exp(\pi\mu)$  оказывается настолько большим, что осцилляции не проявляются. Учет вращения в конечном состоянии был исследован в <sup>120</sup> (некоторое обсуждение этого анализа приведено в п. г), гл. 3, где показано, что в принципе в этом случае может появиться резонанс вблизи порога, но его ширина настолько мала, что он не может проявиться в эксперименте. В некоторых расчетах в рамках метода сильной связи <sup>212, 213</sup> подобные резонансы были получены и, на наш взгляд ошибочно, идентифицированы как соответствующие экспериментальным данным <sup>185</sup>.

Во-вторых, дипольное взаимодействие может существенно изменить пороговое поведение ширины резонанса, на что указано в <sup>182, 183, 210</sup>, и тем самым повлиять на пороговое поведение сечений в значительно большей степени, нежели рассмотренное выше взаимодействие в конечном состоянии.

Виртуальное промежуточное состояние, по-видимому, не является редкостью, особенно для гетероядерных молекул, когда на орбитали не накладывается ограничений по четности. Однако не всегда влияние виртуального состояния на процесс колебательного возбуждения будет заметно. Дело в том, что, как уже было упомянуто, наряду с виртуальным продолжением связанного состояния, в системе должен присутствовать виртуальный полюс адиабатической  $S$ -матрицы, встречающийся с этим состоянием на отрицательной мнимой полусоси. Если точка такой встречи близка к нулю, то виртуальный характер состояния проявляется в сечениях лишь в непосредственной близости к порогу; при больших энергиях, когда становится существенным поведение терма промежуточного состояния вдали от точки его выхода в сплошной спектр, это состояние можно рассматривать как квазистационарное. Тем не менее существуют, по-видимому, случаи, когда виртуальный характер промежуточного состояния проявляется в широком диапазоне энергий. Такое утверждение подтверждают эксперименты <sup>188</sup>, в которых для ряда молекул наблюдались довольно резкие максимумы вблизи порогов. В случае квазистационарного промежуточного состояния такие резкие максимумы могли бы возникнуть лишь при малой его ширине, а тогда они должны были бы породить, на наш взгляд, осцилляционную структуру в сечениях, подобную наблюдаемой для молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

В заключение следует указать на исследования столкновений медленных (энергия  $< 1$  эВ) электронов с молекулами  $\text{CO}_2$ . В работах <sup>88, 214, 215</sup> отмечается, что в таких столкновениях возникает виртуальное состояние. Метод, который применяется в <sup>214, 215</sup>, можно считать промежуточным между расчетами *ab initio* и модельным подходом. Несмотря на сложность рассматриваемой системы и принятые полуфеноменологические предположения о взаимодействии электрона с молекулой, в цитированных работах воспроизведен

ряд экспериментальных результатов. В частности, показано, что виртуальное состояние приводит к резкому возрастанию упругого сечения<sup>88</sup> и сечения перехода  $(0, 0, 0) \rightarrow (1, 0, 0)$ <sup>214, 215</sup> вблизи порога.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из вышеизложенного, можно отметить, что, хотя физика электронно-молекулярных столкновений гораздо богаче и сложнее физики электронно-атомных столкновений, в последнее время наметился существенный прогресс в качественном понимании и количественном описании процессов электронно-молекулярного рассеяния. Остается еще, однако, большое число проблем, которые связаны как с усовершенствованием экспериментальной техники и теоретических методов расчета с целью получения более точных количественных характеристик, так и с качественным пониманием физики некоторых процессов.

Мы считаем, что ключевыми в настоящее время являются следующие проблемы. В экспериментальных измерениях нужно разработать методику получения и работы с монокинетическими пучками медленных электронов и существенно увеличить точность регистрации конечных каналов. В теоретических исследованиях наиболее актуальной является задача выяснения роли дальнодействующего дипольного взаимодействия в формировании околопороговых максимумов в сечениях колебательного возбуждения галогеноводородов. Наряду с этими задачами необходимо получить максимально надежную как экспериментальную, так и теоретическую информацию о процессах столкновений электронов с молекулами, представляющих практический интерес.

Авторы выражают благодарность Г. Ф. Друкарёву за интерес к работе, стимулировавший ее написание, и Б. М. Смирнову за полезные замечания.

Научно-исследовательский институт физики  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Институт физики АН Латв. ССР

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Lane N. F.— *Rev. Mod. Phys.*, 1980, v. 52, p. 29.
2. Collins L. A., Norcross D. W.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1978, v. 18, p. 467.
3. Burke P. G.— *Adv. Atom. and Molec. Phys.*, 1979, v. 15, p. 471.
4. Norcross D. W., Collins L. A.— *Ibid.*, 1982, v. 18, p. 341.
5. Shimamura I.— In: *Symposium on Electron-molecule Collisions: Invited papers*/Ed. I. Shimamura, M. Matsuzawa.— Tokyo, 1979,— P. 13.
6. Chu S.-I., Dalgarno A.— *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1975, v. 342, p. 191.
7. Ostrovsky V. N., Ustimov V. I.— *J. Phys. Ser. B*, 1981, v. 14, p. 1439.
8. Fano U.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1970, v. 2, p. 353.
9. Chang E. S., Fano U.— *Ibid.*, 1972, v. 6, p. 173.
10. Schneider B. I., LeDourneuf M., Burke P. G.— *J. Phys. Ser. B*, 1979, v. 12, p. L365.
11. Bardsley J.— *Ibid.*, 1968, v. 1, p. 349.
12. Herzenberg A.— *Ibid.*, p. 548.
13. Brode R. B.— *Rev. Mod. Phys.*, 1933, v. 5, p. 257.
14. Ramsauer C., Kollath R.— *Ann. Phys. (Lpz.)*, 1930, Bd. 4, S. 91.
15. Golden D. E., Bandel H. W., Salerno J. A., *Phys. Rev.*, 1966, v. 146, p. 40.
16. Ramsauer C., Kollath R. K.— *Ann. Phys. (Lpz.)*, 1927, Bd. 83, S. 1129.
17. Kollath R. K.— *Ibid.*, 1932, Bd. 15, S. 485.
18. Bruche E.— *Ibid.*, 1927, Bd. 83, S. 1065.
19. Srivastava S. K.— *Цит. в<sup>8</sup> сб.*— P. 1.
20. Гуськов Ю. К., Саввов Р. В., Слободянюк В. А.— *ЖТФ*, 1978, т. 48, с. 277; *Физ. плазмы*, 1978, т. 4, с. 941.
21. Srivastava S. K., Tanaka H., Chutjian A.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 1493.
22. Vušković L., Srivastava S. K., Trajmar S.— *J. Phys. Ser. B*, 1978, v. 11, p. 1463.

23. Rudge M. R. H., Trajmar S., Williams W.—Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 13, p. 2074.
24. Vušković L., Srivastava S. K.—J. Phys. Ser. B, 1981, v. 14, p. 2677.
25. Linder F., Schmidt H.—Zs. Naturforsch., 1971, Bd. 26a, S. 1603.
26. Tanaka H., Boesten L., Shimamura I.—In: Proc. of 7th Intern. Conference on Atomic Physics: Abstracts. 1980.—P. 43.
27. Jung K., Antoni Th., Müller R., Kochem K.-H., Ehrhardt H.—J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 3535.
28. Bederson B., Kieffer L. J.—Rev. Mod. Phys., 1971, v. 43, p. 601.
29. Slater R. C., Fickes M. G., Becker W. G., Stern R. C.—J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 4697.
30. Becker W. G., Fickes M. G., Slater R. C., Stern R. C.—Ibid., 1974, v. 61, p. 2283.
31. Slater R. C., Fickes M. G., Becker W. G., Stern R. C.—Ibid., p. 2290.
32. Stern R. C., Becker W.—In: Abstracts of papers of IXth Intern. Conference on Physics of Electron and Atom Collisions/Ed. J.S. Risley, R. Geballe.—Seattle, 1975.—P. 275.
33. Phelps A. V.—Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 399.
34. Lowke J. J., Phelps A. V., Irwin B. W.—J. Appl. Phys., 1973, v. 44, p. 4664.
35. Crompton R. W., Gibson D. K., McIntosh A. I.—Austr. J. Phys., 1969, v. 20, p. 369.
36. Fabrikant I. I.—J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 1761.
37. Christophorou L. G., Pittman D.—Ibid., 1970, v. 3, p. 1252.
38. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений.—М.: Мир, 1969.
39. Burke P. G., Smith K.—Rev. Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 458.
40. Гайлитис М. К.—УФН, 1975, т. 116, с. 665.
41. Burke P. G., Chandra N.—J. Phys. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1696.
42. Morrison M. A., Lane N. F., Collins L. A.—Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 15, p. 2486.
43. Temkin A., Vasavada K. V.—Ibid., 1967, v. 160, p. 109.
44. Lane N. F., Henry R. J. W.—Ibid., 1968, v. 173, p. 183.
45. Hara S.—J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 27, p. 1009, p. 1592.
46. Henry R. J. W., Lane N. F.—Phys. Rev., 1969, v. 183, p. 221.
47. Klonover A., Kaldor U.—Chem. Phys. Lett., 1977, v. 51, p. 321.
48. Klonover A., Kaldor U.—J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 1623; 1979, v. 12, p. 323.
49. Gibson T. L., Morrison M. A.—Ibid., 1982, v. 15, p. L221.
50. Schneider B. I., Collins L. A.—Ibid., p. L335.
51. Jain A., Thompson D. G.—Ibid., p. L631.
52. Амирханов И., Демин В. Ф., Захарьев Б. Н., Кузьмин И. И.—ЯФ, 1967, т. 6, с. 194.
53. Иванов Г. К.—Теор. и эксп. хим., 1974, т. 10, с. 450.
54. Субрамания Р.—ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 363.
55. Смирнов Б. М., Фирсов О. Б.—ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 232.
56. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике.—Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
57. Rescigno T. N., McCurdy C. W., McKoy V.—Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 10, p. 2240; 1975, v. 11, p. 825.
58. Massey H. S. W.—Proc. Cambr. Phil. Soc., 1931, v. 28, p. 99.
59. Altshuler S.—Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 114.
60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.—М.: Наука, 1974.
61. Garrett W. R.—Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 2229.
62. Fermi E., Teller E.—Phys. Rev., 1947, v. 72, p. 399.
63. Fox K., Turner J. E.—J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1142.
64. Crawford O. H.—Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 31.
65. Mittleman M. H., von Holdt R. E.—Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 726.
66. Crawford O. H.—Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 461.
67. Crawford O. H., Allison A. C., Dalgarno A.—Astron. and Astrophys., 1969, v. 2, p. 451.
68. Itikawa Y., Takayanagi K.—J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 26, p. 1254.
69. Crawford O. H., Dalgarno A.—J. Phys. Ser. B, 1971, v. 4, p. 494.
70. Onda K.—J. Phys. Soc. Japan, 1976, v. 40, p. 1437.
71. Rudge M. R. H.—J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 1503.
72. Stier P. M.—Zs. Phys., 1932, Bd. 76, S. 439.
73. Fisk J. B.—Phys. Rev., 1936, v. 49, p. 167.
74. Абрамов Д. И., Комаров И. В.—ТМФ, 1975, т. 22, с. 253.
75. Абрамов Д. И., Комаров И. В.—Вестн. ЛГУ, 1975, № 22, с. 24.
76. O'Malley T. F.—Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 1188.
77. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа.—М.: Наука, 1972.
78. Иванов Г. К.—Опт. и спектр., 1976, т. 40, с. 965.

79. O'Malley T. F., Spruch L., Rosenberg L.— J. Math. Phys., 1961, v. 2, p. 491.
80. Fabrikant I. I.— J. Phys. Ser. B, 1981, v. 14, p. 335.
81. Morrison M. A., Collins L. A.— Ibid., 1977, v. 10, p. L119.
82. Morrison M. A., Schneider B. I.— Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 16, p. 1003.
83. Collins L. A., Robb W. D., Morrison M. A.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. L777.
84. Островский В. Н.— Вестн. ЛГУ, 1971, № 10, с. 10.
85. Engelhardt A. G., Phelps A. V.— Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 2115.
86. Morrison M. A., Collins L. A.— Ibid. Ser. A, 1978, v. 17, p. 918.
87. Singh Y.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 1222.
88. Morrison M. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 25, p. 1445.
89. Gianturco F. A., Thompson D. G.— J. Phys. Ser. B, 1976, v. 9, p. L383.
90. Фабрикант И. И.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, v. 148.
91. Fabrikant I. I.— J. Phys. Ser. B, 1979, a. 12, p. 3599.
92. Fabrikant I. I.— Ibid., 1983, v. 16, p. 1253.
93. Crawford O. H., Garrett W. R.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4968.
94. Greene C., Fano U., Strinati G.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 19, p. 1485.
95. Лавров Б. П., Островский В. Н., Устинов В. И.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1521.
96. Itikawa Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 30, p. 835; v. 32, p. 217.
97. Lane N. F., Geltman S.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 46.
98. Gerjoe E., Stein S.— Ibid., 1955, v. 97, p. 1671.
99. Dalgarno A., Moffett R. J.— Proc. Nat. Acad. Sci. India, Ser. A, 1963, v. 33, p. 511.
100. Друкaрев Г. Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами.— М.: Наука, 1978.
101. Wigner E. P.— Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 1002.
102. Takayanagi K., Geltman S.— Ibid., 1965, v. 138, p. 1003.
103. Takayanagi K.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, v. 21, p. 507.
104. Dickinson A. S., Richards D.— J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. 2846.
105. Seaton M. J.— Proc. Phys. Soc., 1962, v. 79, p. 1105.
106. Dickinson A. S.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 967.
107. Miller W. H., Smith F. T.— Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 17, p. 939.
108. Mukherjee D., Smith F. T.— Ibid., p. 954.
109. Hickman A. P., Smith F. T.— Ibid., p. 968.
110. Miller W. H.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1949.
111. Стрекалов М. Л.— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 843.
112. Allan R. J., Dickinson A. S.— J. Phys. Ser. B, 1981, v. 14, p. 1675.
113. Fabrikant I. I.— Phys. Lett. Ser. A, 1980, v. 77, p. 421.
114. Hazi A. U.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4586.
115. Jordan K. D., Wendoloski J. J.— Chem. Phys., 1977, v. 21, p. 145.
116. Arthurs A. M., Dalgarno A.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1960, v. 256, p. 540.
117. Фабрикант И. И.— ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 1317.
118. Garrett W. R.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 509.
119. Fabrikant I. I.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 3621.
120. Fabrikant I. I.— Ibid., 1983, v. 16, p. 1269.
121. Castillejo L., Percival I. C., Seaton M. J.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1960, v. 254, p. 259.
122. Burke P. G., Cooper J. W., Ormonde S.— Phys. Rev., 1969, v. 183, p. 245.
123. Фабрикант И. И.— Опт. и спект., 1980, т. 48, с. 218.
124. Novick S. E., Jones P. L., Mulloney T. J., Lineberger W. C.— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2210.
125. Jackson R. L., Hiberty P. C., Brauman J. I.— Ibid., 1981, v. 74, p. 3705.
126. Drukarev G. F., Yureva I. Y.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 3551.
127. Krauss M., Mies F. H.— Phys. Rev. Ser. A, 1970, v. 1, p. 1592.
128. Schneider B. I.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 31, p. 237.
129. Schneider B. I.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 1957.
130. Schneider B. I.— In: Electronic and Atomic Collisions/Ed. G. Watel.— Amsterdam: North-Holland, 1977.— P. 257.
131. Schneider B. I., Hay P. J.— J. Phys. Ser. B, 1976, v. 9, p. L165.
132. Burke P. G., Mackey I., Shimamura I.— Ibid., 1977, v. 10, p. 153.
133. Noble C. J., Burke P. G., Salvini S.— Ibid., 1982, v. 15, p. 3779.
134. Buckley B. D., Burke P. G.— In: Electron Molecule and Photon Molecule Collisions.— N.Y.: Plenum Press, 1979.— P. 133.
135. Shimamura I.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 2597.
136. Faisal F. H. M., Temkin A.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 203.
137. Burke P. G., Sinfaillam A. L.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 641.
138. Chandra N., Temkin A.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 13, p. 188.

139. Chandra N., Temkin A.—Ibid., v. 14, p. 507.
140. Temkin A.—Comm. At. and Mol. Phys., 1976, v. 5, p. 55.
141. Schneider B. I.—Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1923.
142. Schneider B. I., LeDourneuf M., Vo Ky Lan.—Phys. Rev. Lett., 1979, v. 5, p. 1926.
143. O'Malley T. F.—Phys. Rev., 1966, v. 150, p. 14.
144. O'Malley T. F.—Ibid., 1967, v. 156, p. 230.
145. Chen J. C. Y.—Ibid., p. 12.
146. Feshbach H.—Ann. Phys. (N.Y.), 1958, v. 5, p. 357.
147. Fano U.—Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
148. Hazi A. U., Orel A. E., Rescigno T. N.—Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 918.
149. Birtwistle D. T., Herzenberg A.—J. Phys. Ser. B, 1971, v. 4, p. 53.
150. Мессии Г. Отрицательные ионы.—М.: Мир, 1979.
151. Wong S., Dube L.—Phys. Rev. Ser. A, 1978, v. 17, p. 507.
152. Dube L., Herzenberg A.—Ibid., 1979, v. 20, p. 194.
153. Zubec M., Szmytkowski C.—J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. L27.
154. Szmytkowski C., Zubec M.—Phys. Lett. Ser. A, 1979, v. 74, p. 60.
155. Szmytkowski C., Zubec M.—J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. L31.
156. Cadez I. M., Gresteau F., Tronc M., Hall R. I.—Ibid., p. 3824.
157. Szmytkowski C., Zubec M., Drewko J.—Ibid., 1978, v. 11, p. L371.
158. Dube L., Herzenberg A.—Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 1314.
159. Блатт Дж., Вайскопф В. Теоретическая ядерная физика.—М.: ИЛ, 1954.—С. 285.
160. Рапопорт Л. П., Лисицын В. И.—Изв. вузов, Сер. «Физика», 1980, № 2, с. 99.
161. Елец И. С., Казанский А. К.—ЖЭТФ, 1981, т. 80, с. 982.
162. Елец И. С., Казанский А. К.—Вестн. ЛГУ, 1981, № 22, с. 93.
163. Елец И. С., Казанский А. К.—ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 450.
164. Ehrhardt H., Willmann K.—Zs. Phys., 1967, Bd. 204, S. 462.
165. Ehrhardt H., Langhans L., Linder F., Taylor H. S.—Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 222.
166. Шульц Дж. Дж.—В кн. Плазма лазеров.—М.: Энергоатомиздат, 1982.—С. 70.
167. Hall R. J.—J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1803.
168. Wadehra J. M., Bardsley J. N.—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 1795.
169. Bardsley J. N., Wadehra J. M.—Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 20, p. 1398.
170. Herzenberg A.—Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 80.
171. Demkov Yu. N.—Phys. Lett., 1965, v. 15, p. 235.
172. Друкарев Г. Ф., Позднеев С. А.—ЖЭТФ, 1977, т. 74, с. 2009.
173. Друкарев Г. Ф., Позднеев С. А.—J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, с. 2611.
174. Друкарев Г. Ф., Позднеев С. А.—Вестн. ЛГУ, 1977, № 16, с. 29.
175. Друкарев Г. Ф., Позднеев С. А.—Ibid., 1982, № 16, с. 117.
176. Schulz G. I., Asundi R. K.—Phys. Rev., 1966, v. 188, p. 280.
177. Демков Ю. Н., Кучинский В. В.—Опт. и спектр., 1973, т. 35, с. 804.
178. Елец И. С., Казанский А. К.—Хим. физика, 1983, № 7, с. 873.
179. Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю.—Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции.—М.: Наука, 1976.
180. Domcke W., Cederbaum L. S.—Phys. Rev. Ser. A, 1977, v. 16, p. 1465.
181. Domcke W., Cederbaum L. S.—J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 2829.
182. Domcke W., Cederbaum L. S.—Ibid., v. 14, p. 149.
183. Domcke W.—Ibid., 1981, v. 14, p. 4889.
184. Голубков Г. В., Иванов Г. К., Далидчик Ф. И.—ЖЭТФ, 1977, т. 73, с. 439.
185. Rohr K., Linder F.—J. Phys. Ser. B, 1976, v. 9, p. 2521.
186. Linder F.—In: X-ICPEAC: Invited papers and progress reports.—Amsterdam: North Holland, 1977.—P. 51.
187. Rohr K.—J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. L185.
188. Rohr K.—Цит. в <sup>5</sup> сб.—P. 67.
189. Ошеров В. И.—ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 1157.
190. Ошеров В. И.—ДАН СССР, 1966, т. 168, с. 1291.
191. Демков Ю. Н.—Ibid., т. 166, с. 1076.
192. Демков Ю. Н.—Вестн. ЛГУ, 1966, № 4, с. 7.
193. Демков Ю. Н., Ошеров В. И.—ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1589.
194. Ошеров В. И.—ФТТ, 1968, т. 10, с. 30.
195. Девдариани А. З., Демков Ю. Н.—ТМФ, 1974, т. 21, с. 74.
196. Демков Ю. Н.—В кн.: Вопросы теории атомных столкновений.—Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.—Вып. 1, с. 87.
197. Казанский А. К.—ТМФ, 1978, т. 37, с. 84.
198. Dube L., Herzenberg A.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p..
199. Казанский А. К.—ТМФ, 1978, т. 36, с. 444.
200. Казанский А. К.—Цит. в <sup>196</sup> сб.—Вып. 2, с. 21.

201. Казанский А. К.— ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 1422.
202. Guauyasq J. P., Herzenberg A.— Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 25, p. 2959.
203. Guauyasq J. P.— J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. 2721.
204. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц.— М.: Мир, 1969.
205. Taylor H. S., Goldsten E., Segal G. A.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 2253.
206. Segal G. A., Wolf K.— Ibid., 1981, v. 14, p. 2291.
207. Zweir T. S., Weisshaar J. C., Leone S. R.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4885.
208. Yamaguchi Y.— Phys. Rev., 1954, v. 95, p. 1628.
209. Abouaf R., Teilet-Billy D.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 2261.
210. Nesbet R. K.— Comm. At. and Molec. Phys., 1981, v. 11, p. 25.
211. Fiquet-Fayard F.— Vacuum, 1974, v. 24, p. 533.
212. Rudge M. R. H.— J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 1269.
213. Rescigno T. N., Orel A. E., Hazi A. U.— Phys. Rev. Ser. A, 1982, v. 26, p. 690.
214. Whitten B. L., Lane N. F.— Ibid., 1982, v. 25, p. 3170.
215. Morrison M. A., Lane N. F.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 66, p. 527.
216. Kwan Ch. K., Hsieh Y. F., Kaupilla W. E., Smith S. J., Stein T. S., Uddin M. N., Dababneh M. S.— Phys. Rev. Ser. A, 1983, v. 27, p. 1328.