

РАСЧЕТЫ РЕЗОНАНСОВ В АТОМНОЙ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ НА ОСНОВЕ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАССЕЯНИЯ

С.А. Позднеев

*Физический институт им.П.Н.Лебедева, РАН
Отделение квантовой радиофизики
Лаборатория фотохимических процессов*

pozdnееv@sci.lebedev.ru

Поступила 10.03.2016

*Посвящается памяти выдающегося физика и математика
Фаддеева Людвига Дмитриевича*

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

УДК 539.17

1. Введение

Потребности практики, связанные с разработкой новых химических лазеров на электронных переходах атомов и молекул [1], средств диагностики плазмы [1,2], лазерном термоядерном синтезе [1–3], астрофизическими исследованиями [1–4], развитием новых nano-технологий [3], созданием новых химических соединений с заданными свойствами и целенаправленным поиском оптимальных путей их синтеза [1–7],

с разработкой ЭВМ новых поколений, в частности оптических и нейро-ЭВМ [7], с и т.д. требуют новых методов и основанных на них средств для расчетов основных характеристик различных элементарных процессов, таких как взаимодействия излучения с веществом, столкновения электронов и атомов с атомами и молекулами, молекул и нуклонов между собой и т.п.

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

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

Основные трудности при этих исследованиях характеристик элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики связаны с многомерностью задачи и с тем, что для наиболее типичных реакций не выполняются приближения теории возмущений [5–7]. Таким образом в настоящее время можно выделить несколько направлений, по которым проводится эти исследования

Исследования, основанные на классических уравнениях Гамильтона–Якоби, полуклассических, квазиклассических представлениях, а также модели, основанные на адиабатическом приближении, квантовомеханические модели.

Принципиальные трудности при решении этой задачи связаны со сложностью формулировки асимптотических граничных условий для состояний рассеяния. Это обстоятельство особенно ярко проявляется в расчетах сечений при энергиях налетающих частиц выше порога развала на свободно движущиеся частицы (диссоциация). Именно поэтому при решении подобных задач во многих работах [4–7] существенное внимание уделяется разработке упомянутых выше методов и различных модификаций адиабатического, борновского и других приближений, причем основная особенность этих методов состоит в том, что реальная многочастичная система приводится к двухчастичной, в рамках которой и определяют все динамические характеристики процессов рассеяния (амплитуды, фазы и сечения рассеяния, константы скоростей реакций и т.п.). В результате таких приближений существенно сужается спектр исследуемых свойств реальной многочастичной системы т.к. она обладает качественно новыми, не свойственными двухчастичной системе свойствами.

Поэтому следующим естественным приближением для последовательных квантовомеханических расчетов сечений элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики является метод квантовой задачи рассеяния в системе нескольких частиц.

Наиболее последовательным и математически корректным методом исследования элементарных процессов в области низких и средних энергий является метод, основанный на интегральных уравнениях, сформулированных Л. Д. Фаддеевым и О. Я. Якубовским [6], которые описывают нерелятивистское движение нескольких частиц, взаимодействующих при помощи парных потенциалов.

Корректная формулировка задачи рассеяния для системы нескольких частиц, разработанная в этих работах позволила реализовать новые численные методы для моделирования различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики, математически строго обосновать различные, приведенные выше приближенные методы решения многочастичных задач и корректно определить границы применимости этих приближений, а также взаимосвязь между ними.

Первые попытки применить интегральные уравнения квантовой теории рассеяния для расчетов различных элементарных процессов были предприняты в работах [4-7]. Однако основное внимание в этих работах уделялось постановке задачи, выбору основных приближений и численных методов решения. В результате построенные модели этих работ эквивалентны моделям с применением приближения Борна. Это связано с большими вычислительными трудностями прямого численного решения систем интегральных уравнений, которые в основном определяются нелокальной природой этих уравнений.

Поэтому в работах [6,7] было предложено использовать дифференциальные уравнения, которые получаются при помощи дифференцирования интегральных уравнений в конфигурационном пространстве. Основные достоинства дифференциальной формулировки следующие:

- локальность дифференциальных уравнений значительно сокращает вычислительные ресурсы, необходимые для обращения матриц, возникающих после дискретизации системы интегральных уравнений;

- асимптотика каждой отдельной компоненты ВФ для пары частиц описывается в терминах соответствующих якобиевых координат и содержит лишь один член, порожденный собственной функцией данной связанной пары, а не сумму по всем парам, как в случае решения уравнения Шредингера;

- дифференциальная формулировка позволяет получить модифицированные дифференциальные уравнения для задачи рассеяния в системе заряженных частиц на основе прямых асимптотических методов;

- модифицированные дифференциальные уравнения позволили исследовать низкоэнергетические и угловые особенности в амплитудах рассеяния систем нескольких заряженных частиц и получить обширную информацию об особенностях протекания элементарных процессов и методов управления этими процессами;

- дифференциальная формулировка позволяет создать методы и средства решения задачи рассеяния в системе нескольких тел в модели граничных условий [6].

Системы интегральных уравнений (СИУ) и системы дифференциальных уравнений (СДУ) квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц, полученные в работах [6,7], являются основой для решения многочисленных теоретических и прикладных задач квантовой механики, математической физики, гидродинамики, теории упругости и т.д. и т.п.

Аналитическое решение СИУ и СДУ в общем случае является скорее исключением [6,7], чем правилом. Поэтому значительный интерес представляют методы численного решения этих уравнений, которые стали особенно актуальными в связи с широким применением этих уравнений для исследования различных характеристик элементарных процессов лазерной, атомной и молекулярной физики. Для этих целей и были разработаны соответствующие численные методы и основанные на них пакеты прикладных программ (ППП)[7,8].

Поэтому в настоящей работе на основе метода квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц как в интегральной так и в дифференциальных формах с использованием разработанных численных методов и реализованного на их основе ПО в виде ППП проведены исследования различных процессов (связанных состояний и состояний рассеяния (упругого рассеяния, возбуждения, перестройки и диссоциации), происходящих при столкновении протонов с атомами и ионами, электронов с двухатомными молекулами водорода, галогенов, галогеноводородов и их изотопозамещенных модификаций, лития, азота и галогенидов щелочей, находящихся как в ос-

новных так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях [7]. Произведены расчеты различных процессов, происходящих при столкновении атомов водорода с ионами углерода, гелия, процессов, происходящих при столкновении с атомами, находящимися в высоко возбужденных (ридберговских) состояниях [7,8]. Проведены исследования элементарных процессов, происходящих при столкновении электронов и атомов с двухатомными молекулами и трехатомными ($O + CS_2$, $O + OCS$) молекулами, процессов с участием трех атомов, первоначально находящихся в свободном состоянии ($H + H + H \rightarrow H_2(v = n) + H$), а также двухатомных молекул между собой, в частности расчет обмена колебательной энергией в процессе столкновения молекул HCl . Представлены исследования реакции $O + CF_3I \rightarrow IO + CF_3$ на основе кластерной модели в рамках квантовой теории рассеяния в системе трех тел.

В качестве иллюстрации универсальности предлагаемого метода проведены также расчеты в области ядерной физики, а именно расчеты процессов происходящих при столкновении нейтронов и протонов с дейтонами, альфа-частиц с ядрами 8Be , а также связанных состояний иона позитрония, ядер трития и гелия-3 [7–9].

2. Математические основы построения моделей

Интегральные уравнения квантовой теории рассеяния в системе трех тел [6,7] формулируются для трех частей на которые разбивается полная волновая функция система трех тел

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

каждая из которых соответствует всевозможным разбиениям системы трех частиц на невзаимодействующие подгруппы. Эти уравнения в импульсном пространстве в случае рассеяния частицы 1 на связанной паре (2,3) имеют следующий вид [6]:

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

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

где Φ_1 описывает исходное состояние системы трех тел: свободное движение частицы 1 и связанное состояние пары (2,3); $G_0(Z) = (H_0 - Z)^{-1}$, $Z = E + i0$, H_0 – оператор свободного движения трех частиц; E – полная энергия системы трех тел, равная сумме кинетической энергии налетающей частицы 1 и энергии связи пары (2,3), T_i – парная Т-матрица, которая определяется однозначно через парные потенциалы взаимодействия V_i при помощи уравнений Липмана–Швингера [5–7]

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

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

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

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

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

В этих переменных

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

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

$$Z = p_1^{02}/2n_1 + \kappa_1^2/2m_{23} + i0,$$

$$n_1 = m_1(m_2 + m_3)/(m_1 + m_2 + m_3), m_{23} = m_2m_3/(m_2 + m_3)$$

Операторы G_0 и T_i являются интегральными с ядрами следующего вида:

$$T_i(\vec{k}_i, \vec{k}'_i, \vec{p}_i, \vec{p}'_i; Z) = t_i(\vec{k}_i, \vec{k}'_i; Z - p_i^2/2n_i)\delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i),$$

$$G_0(\vec{k}_i, \vec{k}'_i, \vec{p}_i, \vec{p}'_i; Z) = \delta(\vec{k}_i - \vec{k}'_i)\delta(\vec{p}_i - \vec{p}'_i)/[k_i^2/2m_{jk} + p_i^2/2n_i - Z].$$

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

$$t(\vec{k}, \vec{k}'; Z) = V(\vec{k} - \vec{k}') + \sum_i \psi_i(\vec{k})\psi_i(\vec{k}')/(\kappa_i^2 + Z) +$$

$$\int t(\vec{k}, \vec{x}; x^2 \pm i0)t(\vec{k}', \vec{x}; x^2 \pm i0)dx/(Z - x^2/2m),$$

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

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

$$\Psi_0(\vec{k}, \vec{p}; \vec{p}^0, \vec{k}^0) = \delta(\vec{k} - \vec{k}^0)\delta(\vec{p} - \vec{p}^0) - \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha, \beta} \frac{(\vec{k}, \vec{p}; \vec{k}^0, \vec{p}^0; p^{02}/2n + k^{02}/2m - i0)}{[p^2/2n + k^2/2m + p^{02}/2n + k^{02}/2m + i0]}, \quad (3)$$

$$\Psi_{i\alpha}(\vec{k}, \vec{p}; \vec{p}^0) = \varphi_{i\alpha}(\vec{k}_\alpha)\delta(\vec{p}_\alpha - \vec{p}^0) - B_{i\alpha}(\vec{k}, \vec{p}; \vec{p}^0)/[p^2/2n + k^2/2m + p_\alpha^{02}/2n_\alpha + \kappa_{i\alpha}^{02} + i0], \quad (3')$$

$$B_{i\alpha}(\vec{k}_i, \vec{p}_i; \vec{p}_i^0) = \sum_\gamma Q_{\gamma\alpha}^{i\alpha}(\vec{k}, \vec{p}; \vec{p}_i^0; \kappa_{i\alpha}^2 + p_\alpha^{02}/2n_\alpha - i0) +$$

$$+ \sum_{i_\alpha} \varphi_i(\vec{k}_\gamma^{i_\alpha})R_{\gamma\alpha}^{i_\alpha, i_\gamma}(\vec{p}_\alpha^0, \vec{p}_\gamma; -\kappa_{i_\alpha}^2 + p_\alpha^{02}/2n_\alpha - i0)/[-p_\alpha^{02}/2n_\alpha - \kappa_{i_\alpha}^2 + p_\alpha^{02}/2n_\alpha - \kappa_{i_\gamma}^2 - i0]$$

A, B, Q, R – гладкие функции своих переменных. Такое разделение особенностей естественно возникает само по себе при численном решении интегральных уравнений (1). Для однозначного определения этих функций можно поступить следующим образом: подставить Ψ_i в виде (3) (3') в уравнение (1) и приравнять коэффициенты при одинаковых особенностях. Таким образом, получим уравнения для функций через которые в явном виде выражаются все основные характеристики задачи трех тел: ВФ, элементы S -матрицы, амплитуды и сечения различных процессов, происходящих

в системе трех тел [6,7]. В представленных выше обозначениях порядок индексов указывает направление процессов рассеяния, а смысл индексов следующий - "0" соответствует процессам, когда все три частицы свободны, " i_α " или " i_β " соответствуют процессам, когда пара частиц " α " или " β " образуют состояние с индексом " i_α " или " i_β ".

В этом случае имеем:

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

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

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

которые естественным образом разбиваются на сумму слагаемых $A_{\alpha\beta}$, $Q_{\alpha\beta}$, $\tilde{Q}_{\alpha\beta}$, $R_{\alpha\beta}$.

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

Интегральные уравнения (1) обладают хорошими (с математической точки зрения) свойствами: фредгольмовость, однозначная разрешимость и т.д. только при определенных условиях на двухчастичные данные [6]:

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

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

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

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

Кулоновские потенциалы и потенциалы твердого кора не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенностям в Т-матрицах типа $|k - k'|^{-2}$, а потенциалы жесткого кора к медленному убыванию Т-матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (1) при $Z = 0$, что приводит к эффекту Ефимова [9], заключающемуся в том, что при критическом значении константы связи, когда длина рассеяния впервые обращается в бесконечность, в системе трех частиц при определенных условиях может возникнуть бесконечный дискретный спектр. Как указано в [9], наиболее благоприятный случай проявления этого эффекта со стороны соотношения масс, это случай двух тяжелых частиц и одной легкой, который реализуется в молекулярной физике - отрицательный молекулярный ион.

В случае кулоновских потенциалов необходима модификация этих уравнений, причем в этом случае наиболее удобной является дифференциальная формулировка [6,7]:

$$(-\Delta_{x_i} - \Delta_{y_i} + V_i(x_i) - E)\Psi_i = -V_i \sum_{j \neq i} \Psi_j, \quad (4)$$

где

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

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

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

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

$V_{st}(x_i)$ - парные короткодействующие потенциалы взаимодействия. Связь между импульсным и координатным представлениями определяется фурье-преобразованием:

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

Для однозначного решения этих уравнений необходимо добавить граничные условия, который имеют следующий вид [6,7]:

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

$$\Psi_i(\vec{x}_i, \vec{y}_i)_{\rho = \sqrt{x^2 + y^2} \rightarrow \infty} \rightarrow \phi_i(x_i) \exp(i\vec{k}_i \vec{y}_i - iw_i^0) +$$

$$+ \sum_j A_{ij}(\hat{y}_j, \hat{k}_i) \phi_i(x_j) \frac{\exp(i\sqrt{E_j}|\vec{y}_j| + iw_{ij})}{|y_j|} + A_{0i}(\hat{X}, \hat{k}_i) \frac{\exp(i\sqrt{E}|X| + iw_0)}{|X|^{5/2}},$$

где

$$w_i^0 = \frac{n_i}{2|\vec{k}_i|} \ln[|\hat{k}_i||\hat{x}_i| - (\vec{k}_i, \vec{x}_i)], \quad w_{ij} = \sum_{k \neq j} \frac{n_k}{2|s_{jk}\sqrt{E_k}} \ln 2\sqrt{E_k}|\vec{y}_k|,$$

$$w_0 = -\frac{|\vec{X}|}{2\sqrt{E}} \sum_i \frac{n_i}{|\vec{x}_i|} \ln 2\sqrt{E}|\vec{X}|, \quad n_i = \frac{kq_iq_j}{\sqrt{(2m_{ij})}}, \quad E_k = E - \kappa_j,$$

Уравнения Фаддеева (1–6) являются точными уравнениями для описания динамики трех попарно взаимодействующих бесструктурных частиц, причем предположение о парном взаимодействии между частицами трехчастичной системы является естественным, так как все характеристики процессов в такой системе, в первую очередь, будут определяться парным взаимодействием. Это полностью подтверждается экспериментальными результатами в прямых реакциях ядерной и атомной физики, где столкновения близкие и парные потенциалы определяют всю динамику реакции [5–9].

В качестве парных потенциалов взаимодействия электронов с атомами молекулы в конкретный расчеты реальных процессов применялись потенциалы нулевого радиуса (ПНР) [5] и потенциалы вида

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

параметры которых определялись на основе энергии связи электрона в отрицательном ионе, длин рассеяния и эффективного радиуса, причем учет спина (в случае гомоядерных молекул) осуществлялся следующим образом. В качестве длины рассеяния использовалась величина [4,5,7,10–12]

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

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

Парные потенциалы взаимодействия между атомами в молекулах моделировались потенциалами Морзе

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

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

Здесь следует заметить особо, что применение метода классических траекторий к расчету столкновения атома с двухатомной молекулой на основе ППЭ в общем случае не применимо, т.е. ППЭ могут возникнуть лишь в случае, когда химическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса. Метод же квантовой задачи рассеяния применим к любым химическим реакциям, для которых выполняются условия, перечисленные выше.

В случае молекулярных реакций частицы, участвующие в реакции, являются сложными комплексами (атомы с электронной оболочкой), и поэтому их внутренняя структура может играть существенную роль. В этом случае для описания процессов рассеяния в системах нескольких частиц с нетривиальной внутренней структурой применяются различные методы - метод проекционных операторов Фешбаха, метод R-матрицы и т.д. [3–9] причем все они сводились к построению феноменологических моделей для описания эффективных взаимодействий, которые позволяют рассматривать частицы со сложной внутренней структурой.

3. Результаты расчетов

В настоящее время исследование различных процессов столкновений электронов с молекулами необходимы для практических исследований активных сред газоразрядных и химических лазеров, спектров полярных сияний и свечения ночного неба в полярной ионосфере, различных плазмохимических установок и т.д. [1-4].

Поэтому особую важность приобретает разработка и применение универсальных методов и соответствующих программных средств для моделирование сечений этих процессов, основой которых является квантовая теория рассеяния в системе нескольких частиц [6,7], причем именно в этом случае с единых методологических позиций исследуются существенно различные процессы, происходящие в системах нескольких частиц.

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

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

находящимися как в основном, так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях, выполненных на основе квантовой теории рассеяния в системах нескольких частиц как в интегральной, так и в дифференциальной формах, представлены на рис. 1–7, а также в [7,8] вместе с экспериментальными данными и расчетами других авторов [2,4,12].

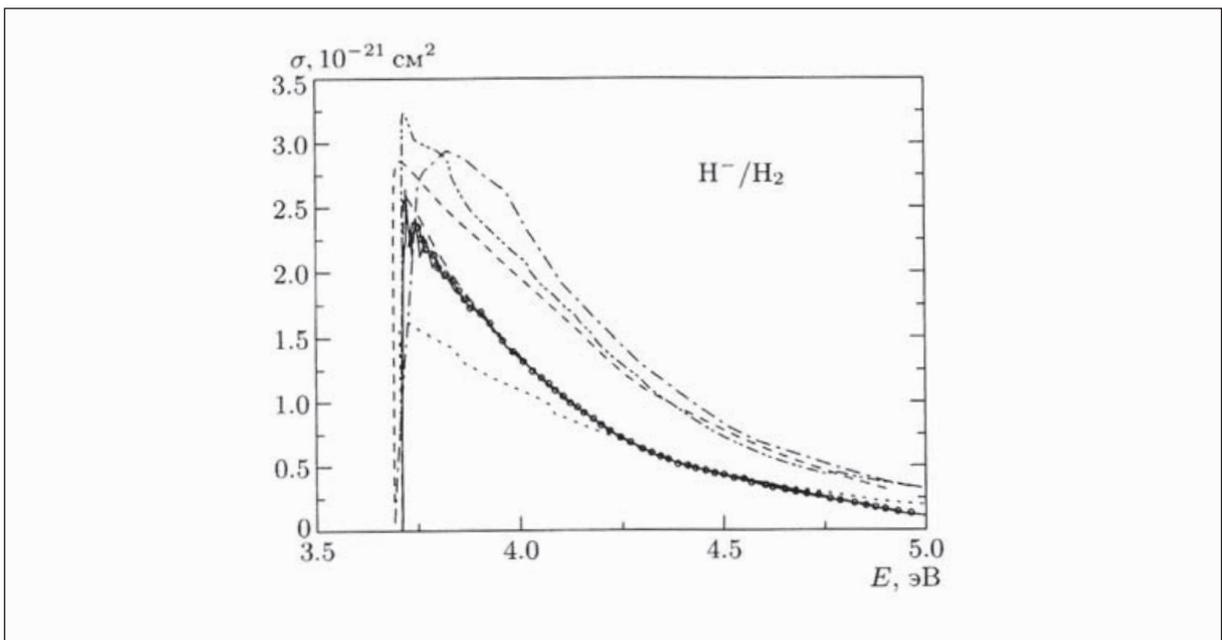


Fig. 1. Зависимость сечения реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода от энергии: $\circ \circ$ - экспериментальные данные [12], $- - -$, \dots , $- . - .$ - результаты расчетов (2–5,12–14) в различных приближениях, $—$ - результаты расчетов настоящей работы.

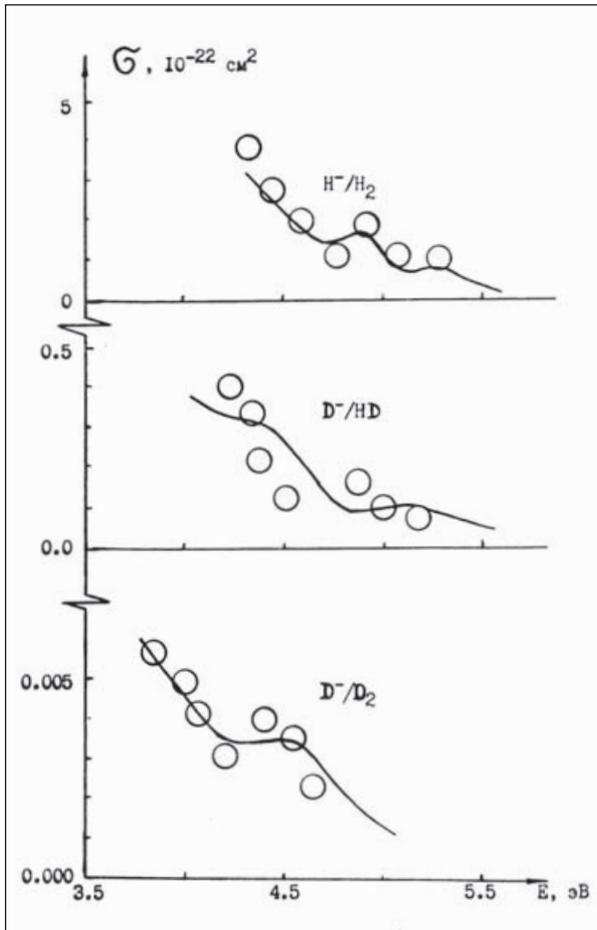


Fig. 2. Зависимость сечения реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода, и их изотопозамещенным аналогами от энергии: $\circ \circ \circ$ — экспериментальные данные [12], — — — — результаты расчетов настоящей работы.

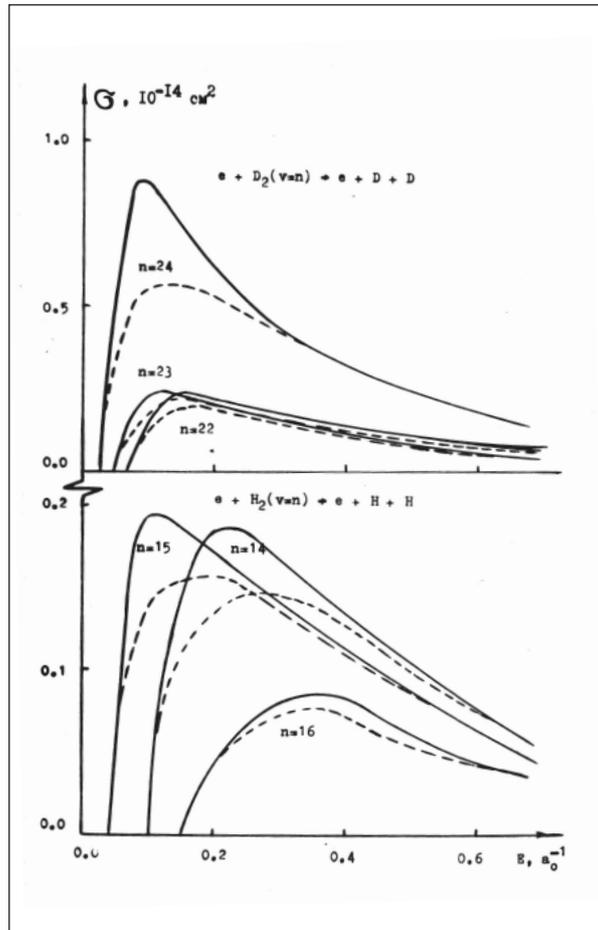


Fig. 3. Диссоциация молекул водорода, первоначально находящимся в возбужденных колебательных состояниях: — — — — результаты расчетов в ПНР [3–5], — — — — результаты расчетов настоящей работы.

В качестве конкретных двухатомных молекул были исследованы молекулы H_2^+ , H_2 , HD , D_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF , DF , HCl , DCl , HBr , DBr , HI , DI , $RbCl$, $RbBr$, $CsCl$, $CsBr$, KI , Li_2 .

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

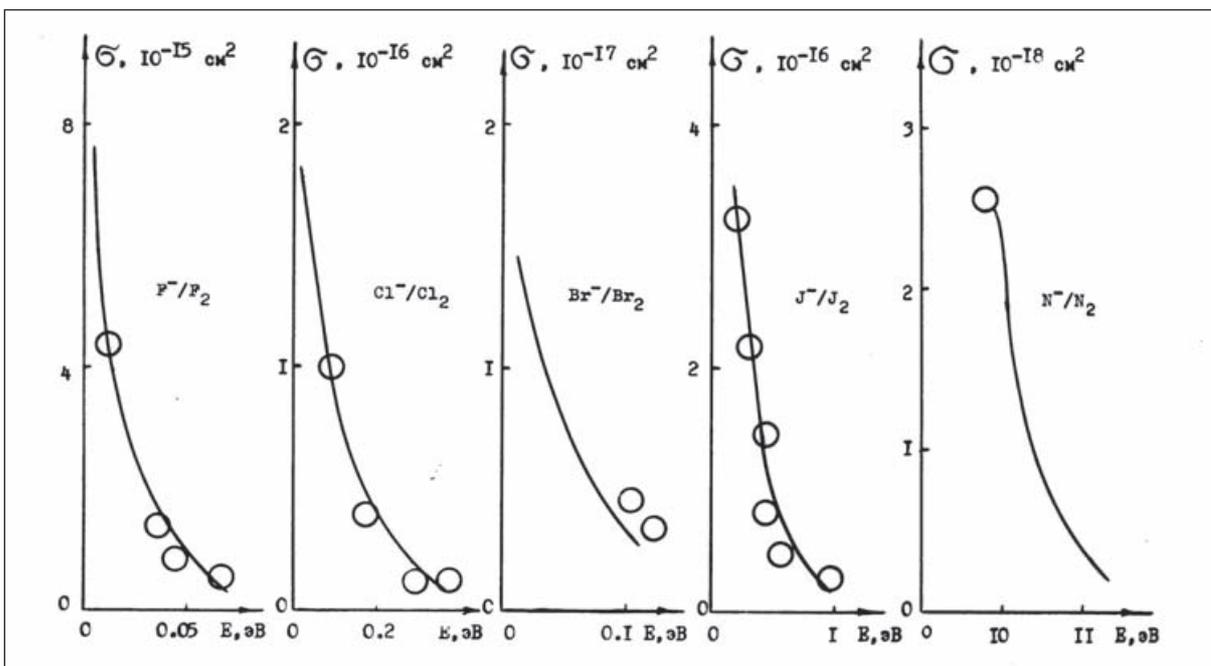


Fig. 4. Диссоциативное прилипание электрона к молекулам галогенов: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы.

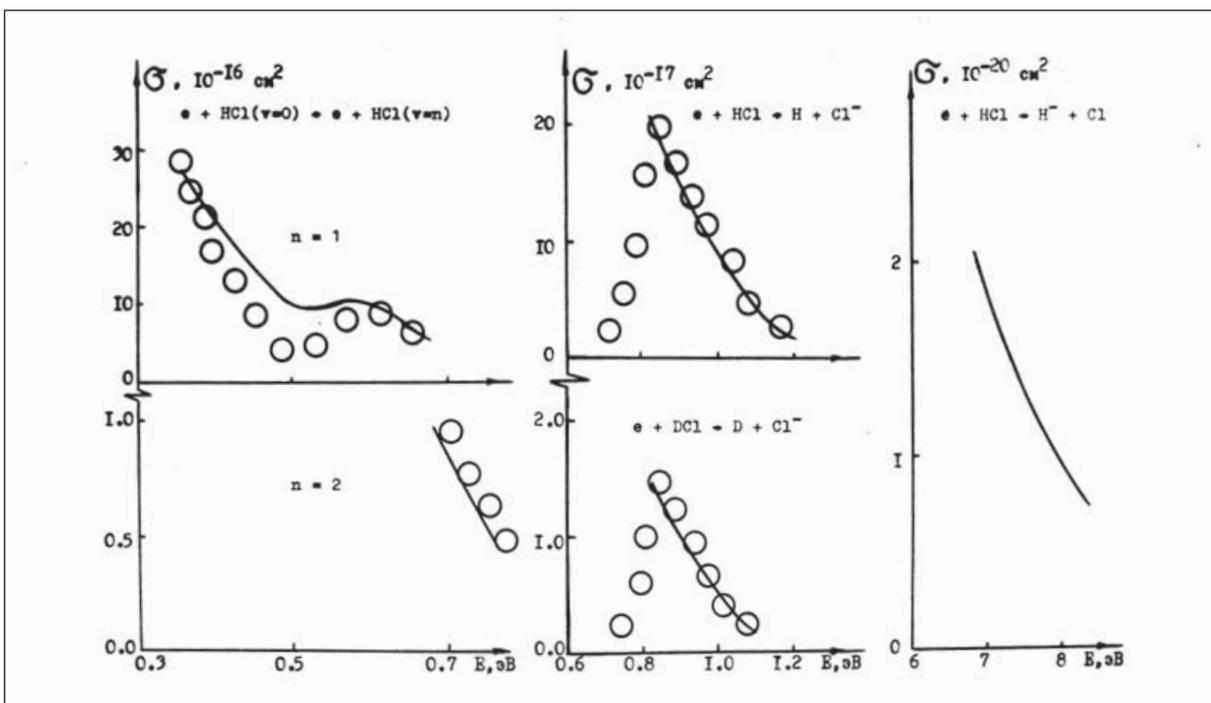


Fig. 5. Рассеяние электронов молекулами галогеноводородов: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы.

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

На рис. 1,2 представлены результаты расчетов реакции ДП электрона к двухатомным молекулам водорода - простейшей химической реакции, вызываемой электронами, вместе с экспериментальными данными и многочисленными расчетами, выпол-

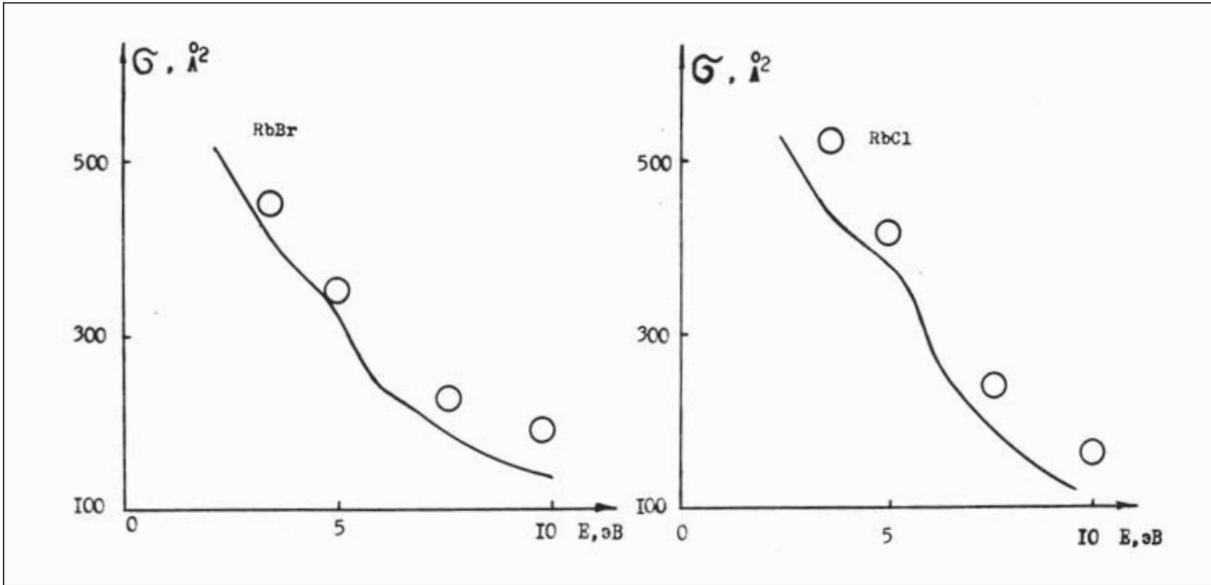


Fig. 6. Сечения упругого рассеяния электронов молекулами *RbBr*, *RbCl*: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы.

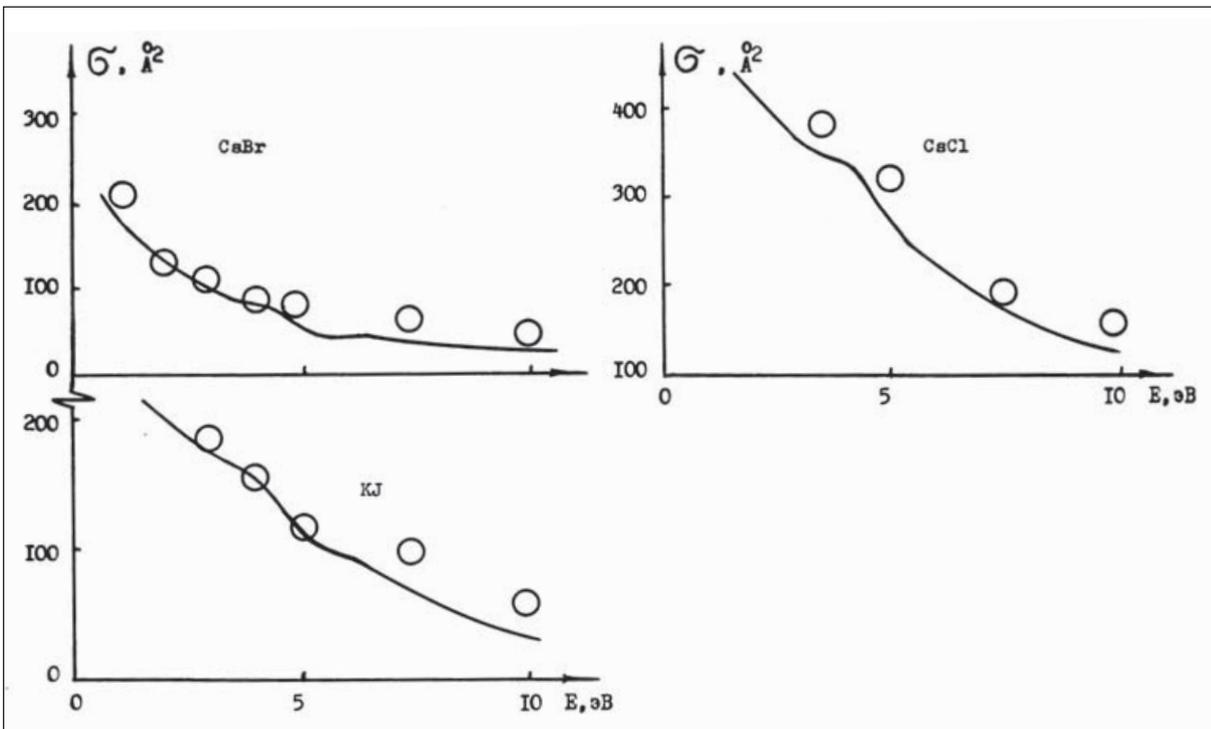


Fig. 7. Сечения упругого рассеяния электронов молекулами *CsBr*, *CsCl*, *KJ*: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — - результаты расчетов настоящей работы.

ненными в различных приближениях [5–14]. В приближении задачи трех тел проявляется как изотопический эффект, впервые предсказанный Ю.Н.Демковым [5,14] – рис. 1., так и эффект Ефимова [9], который проявляется в не монотонной зависимости сечения от энергии в окрестности порога развала на три свободные частицы, что представлено в увеличенном масштабе на рис. 2.

На рис. 3 представлены результаты расчетов диссоциации молекул водорода и дейтерия, первоначально находящихся в возбужденных колебательных состояниях, на рис. 4 представлены зависимости сечений ДП электрона к молекулам галогенов, на рис. 5 представлены сечения процессов, происходящих при столкновениях электронов с молекулами галогеноводородов, а на рис. 6,7 сечения упругого рассеяния электронов молекулами *RbBr*, *RbCl*, *CsBr*, *CsCl*, *KJ*.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [2,4,12–14] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы при помощи как локальных, так и нелокальных потенциалов, приведенных выше в рамках многократного рассеяния позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности).

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

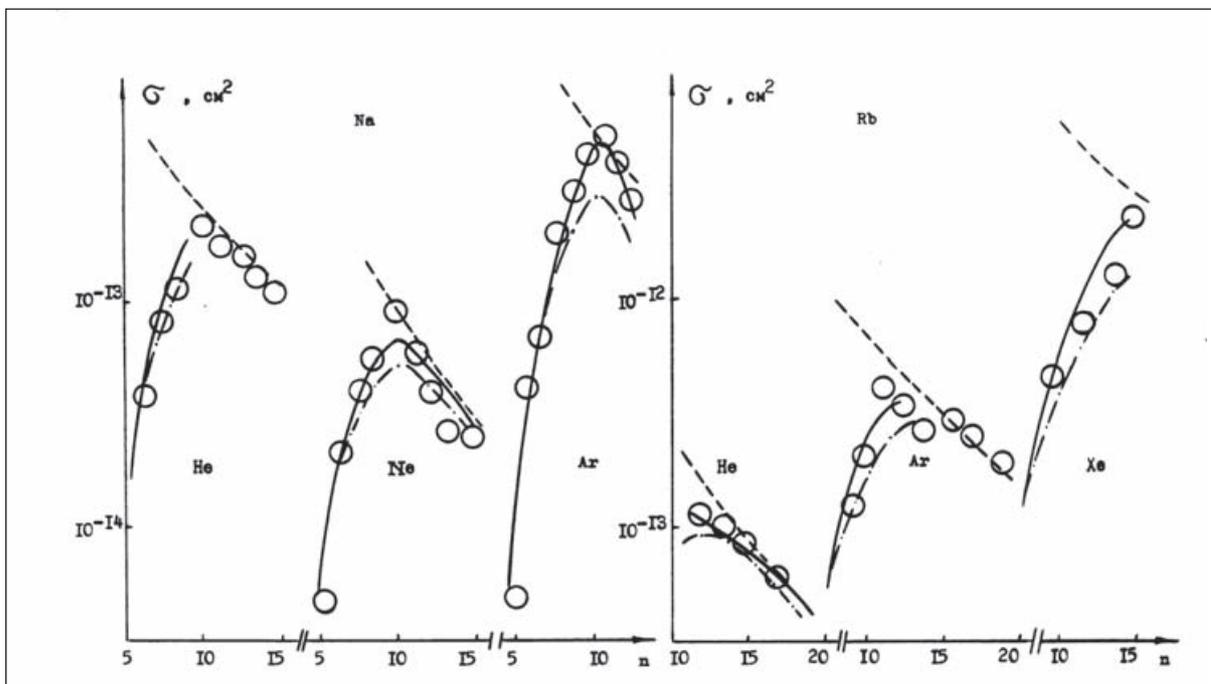


Fig. 8. Зависимость от главного квантового числа сечений столкновений высоковозбужденных рибберговских атомов натрия и рубидия с атомами гелия, аргона и ксенона: $\circ \circ \circ$ - экспериментальные данные [12], — — результаты расчетов настоящей работы, - - - - результаты расчетов в импульсном приближении [2–5], -.-.- - результаты расчетов в модифицированном импульсном приближении [2–5].

Для учета дальнедействующего взаимодействия использовалась модель, в которой молекула галогеноводорода приближенно рассматривалась как система, состоящая из протона (p), электрона (e) и атома галогена (X), вследствие большой энергии электронного сродства атома электрона к атому галогена (~ 4 эВ), в противоположность атому водорода (0,75 эВ). Таким образом, для расчетов сечений рассеяния электронов этими молекулами можно использовать квантовую теорию рассеяния в системе четырех частиц

В этом же приближении проведены расчеты столкновений между атомами *He*, *Ne*, *Ar*, *Xe* и высоковозбужденными ридберговскими атомами *Na* и *Rb* которые в данных расчетах представлялись как положительный ион и слабосвязанный электрон на высокой орбите - рис. 8.

Данные процессы представляют собой как практический (ридберговские состояния наблюдались в спектрах ряда астрофизических объектов, таких, как солнечные протуберанцы, планетарные туманности и т. п.), так и теоретический интерес, который связан с тем, что высоковозбужденные атомы, являясь квантовыми объектами, обладают рядом классических свойств [2–5, 7–14].

Результаты исследований перезарядки протонов на атомах гелия выполнены на основе квантовой теории рассеяния в системе четырех частиц (два протона и два электрона). В этом случае применялись аналитические решения системы уравнений (1), полученные в приближении [7].

Результаты расчетов сечений реакции

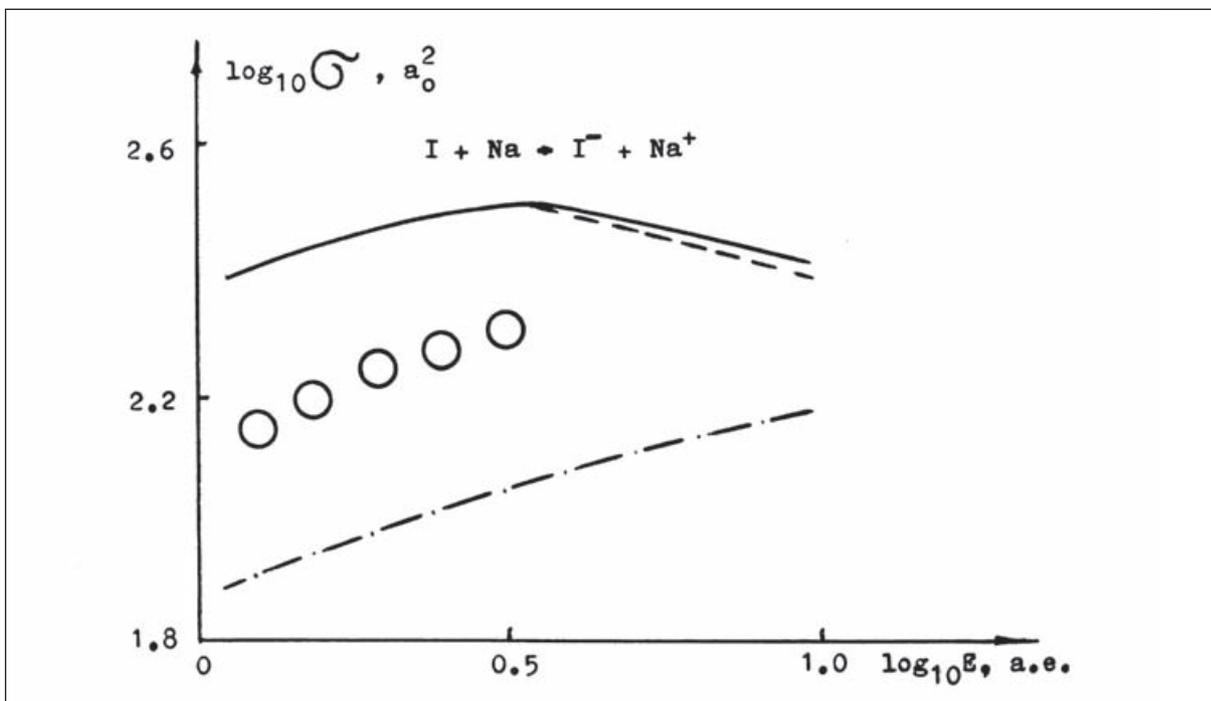
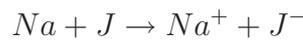
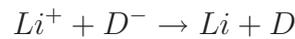
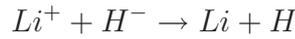
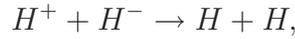


Fig. 9. Сечения реакции $Na + J \rightarrow Na^+ + J^-$: o o o – результаты расчетов настоящей работы, — – результаты расчетов на основе классической механики [2,4,5,10–12], штриховая линия – результаты расчетов в приближении сильной связи [2,4,5,10–12], штрих пунктирная линия – результаты расчетов в квазиклассическом приближении [2,4,5,10–12].

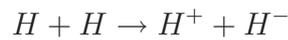
выполнены на основе квантовой теории рассеяния в системе трех частиц Na^+ , e и J представлены на рис. 9. В этом случае применялись дифференциальные уравнения с соответствующими граничными условиями.

На основе предлагаемого метода в приближении эйконала [6,7] проведены расчеты сечений ионизации атомов водорода протонами (рис. 10).

Моделирование сечений столкновения протонов с отрицательными ионами водорода - реакция нейтрализации



а также процессов, обратных реакции нейтрализации



выполнены на основе квантовой теории рассеяния в системе четырех заряженных частиц и представлены на рис. 11–13.

В этом же приближении произведены расчеты реакции диссоциативной рекомбинации $e + He_2^+ \rightarrow H + H$ - рис. 14.

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

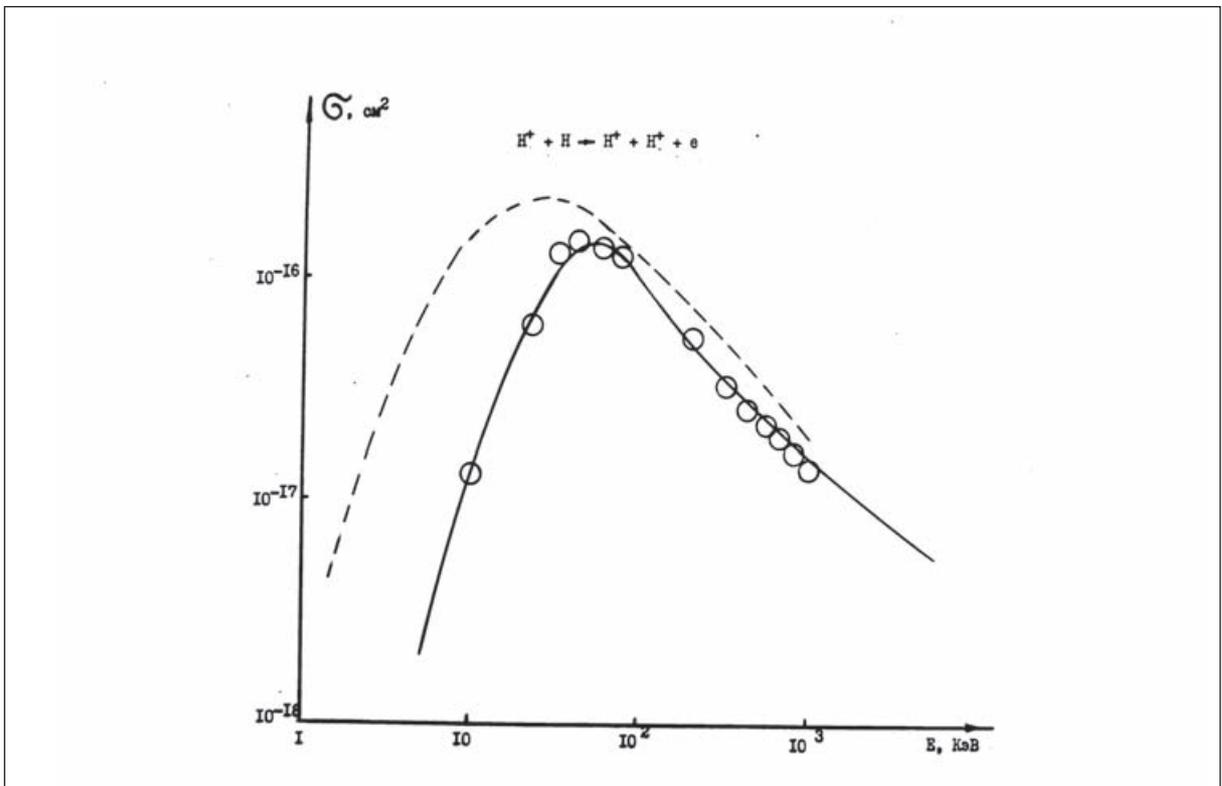


Fig. 10 Сечения ионизации атомов водорода протонами: ●●● – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы, □□□◇◇◇ – расчеты проведенные на основе классической механики [2–4].

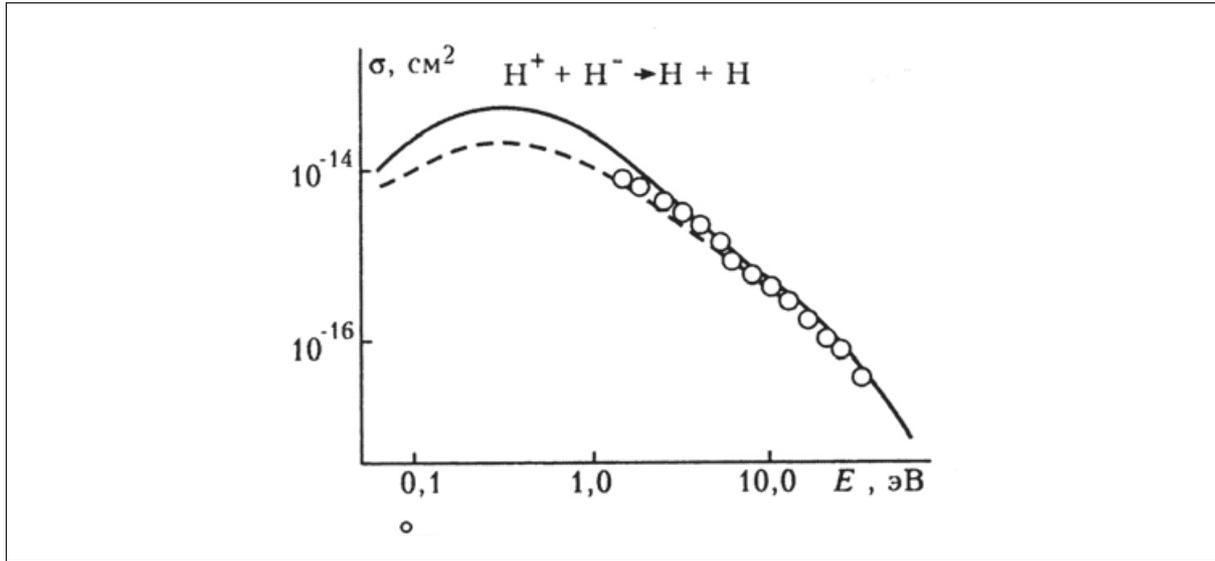


Fig. 11. Сечения реакции нейтрализации $H^+ + H^- \rightarrow H + H$: $\circ\circ\circ$ - экспериментальные данные [2,12,13], — — результаты расчетов настоящей работы, -.-.- - расчеты работ [2-5].

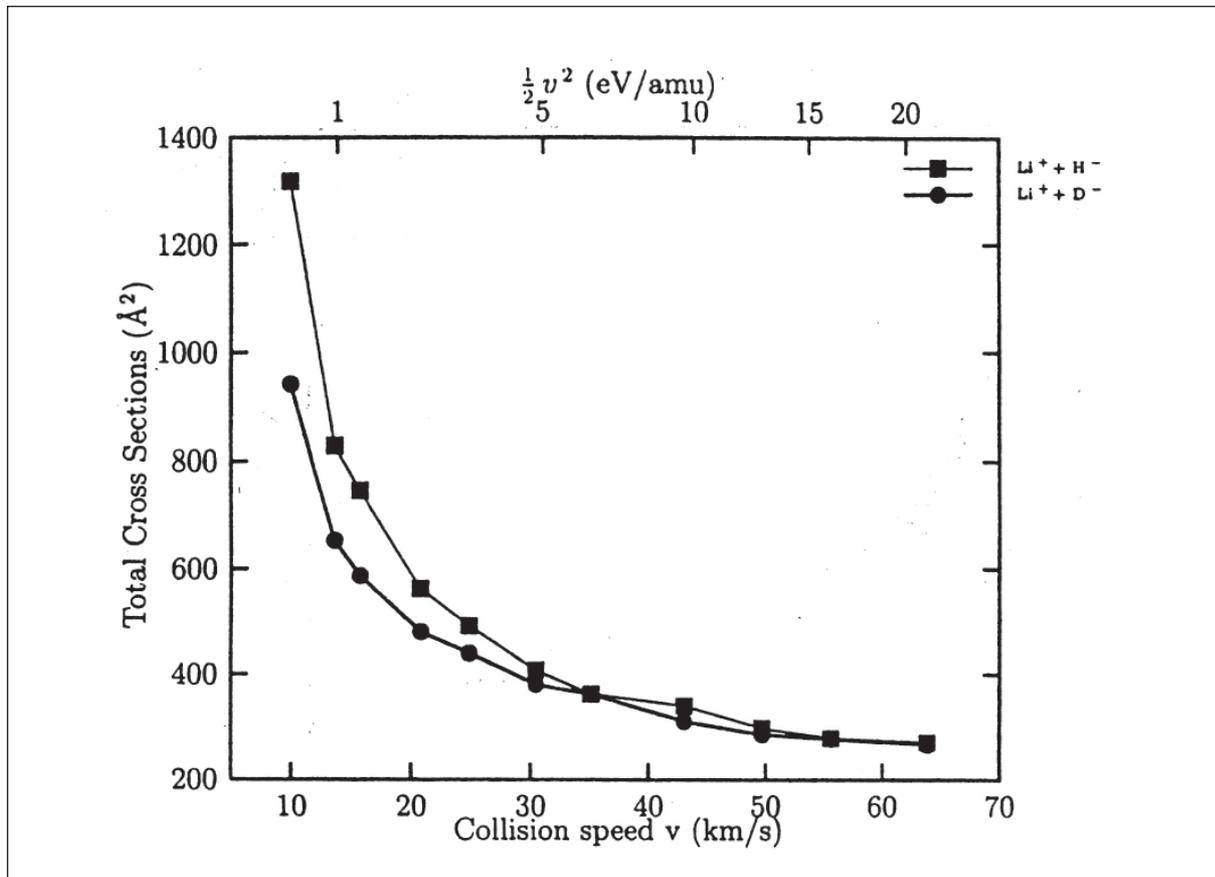


Fig. 12. Сечения реакции нейтрализации $Li^+ + H^- \rightarrow Li + H$: $\circ\circ\circ$ - экспериментальные данные [2,12,13], — — результаты расчетов настоящей работы, -.-.- - расчеты работ [2-5].

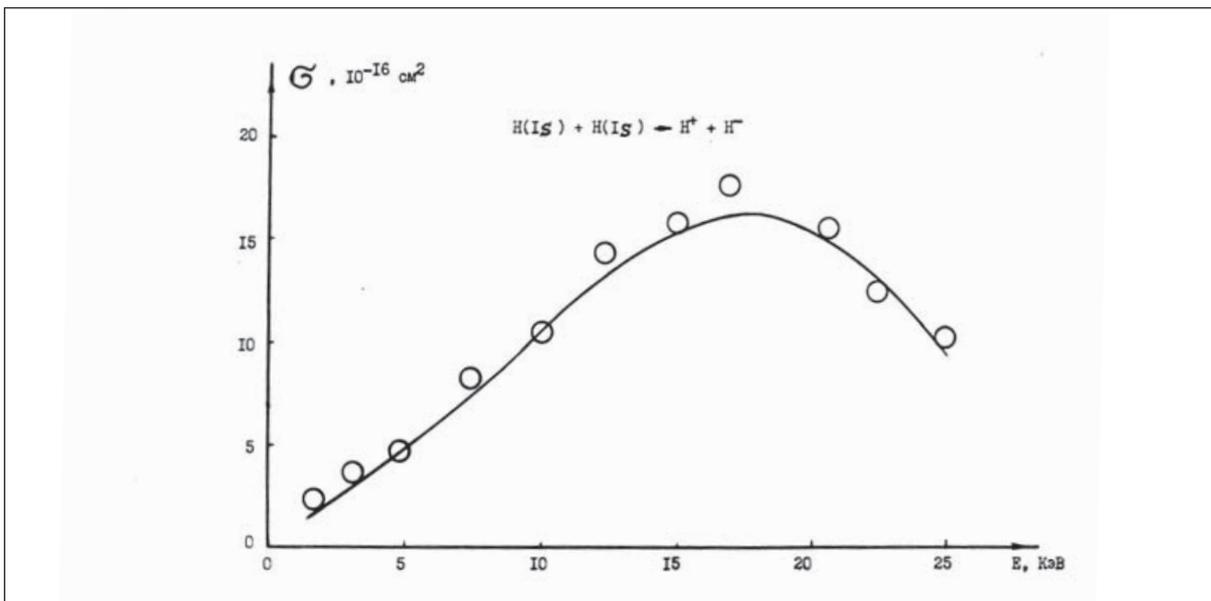


Fig. 13. Сечения реакции, обратной реакции нейтрализации $H + H \rightarrow H^+ + H^-$: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — — результаты расчетов настоящей работы.

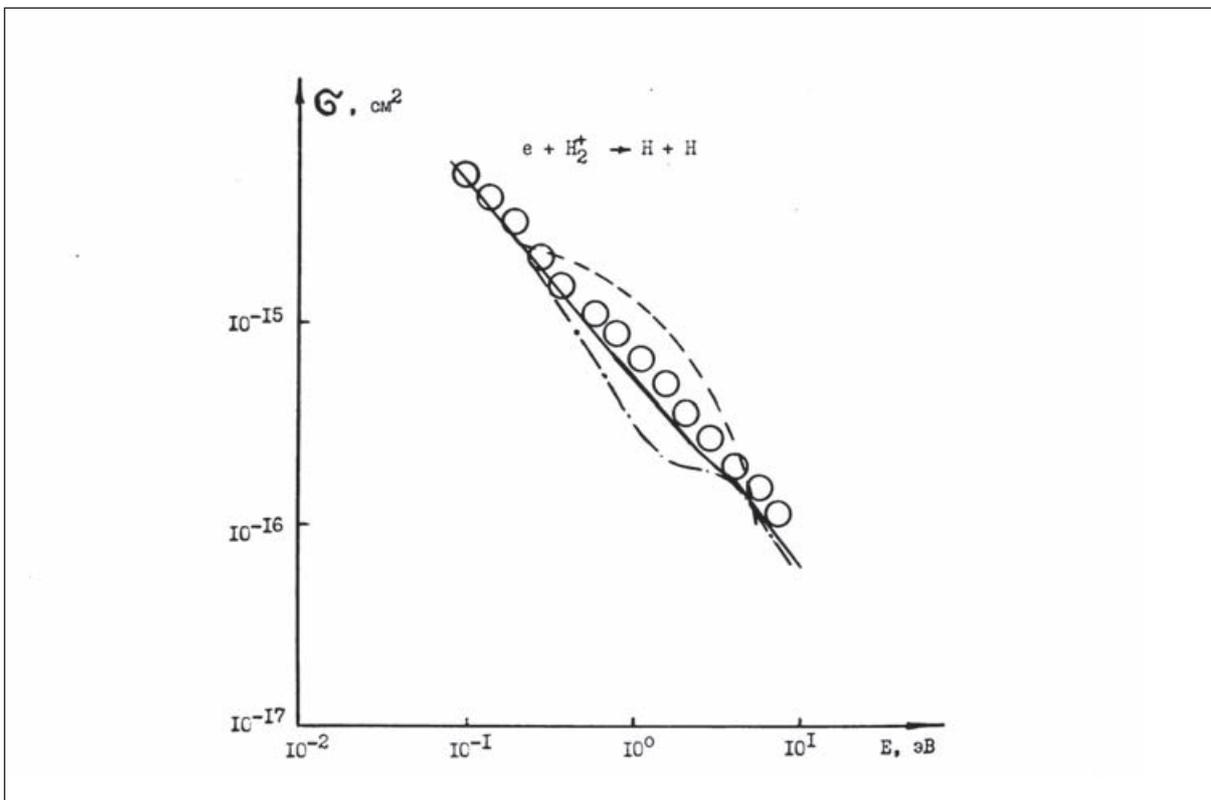
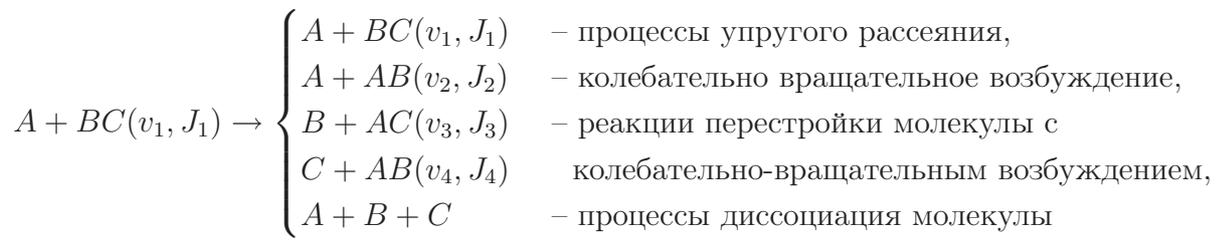


Fig. 14 Сечения реакции диссоциативной рекомбинации: $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — — результаты расчетов настоящей работы, -.-.- - расчеты проведенные на основе классической механики [2–5].



на примерах конкретных расчетов следующих молекулярных систем таких как



где $R = Xe, Hg$, которые и представлены на рис. 15,16. Отметим, что все расчеты проводились в приближении, в котором ион атома галогена рассматривался как система состоящая из двух частиц - атома галогена и электрона, в связи с тем, что атом галогена имеет достаточно большое сродство к электрону. Таким образом расчеты данной реакции сводились к решению задачи в системе четырех тел – электрон, атом галогена, атом Cs и атом R .

Моделирование колебательного возбуждения продуктов в реакции

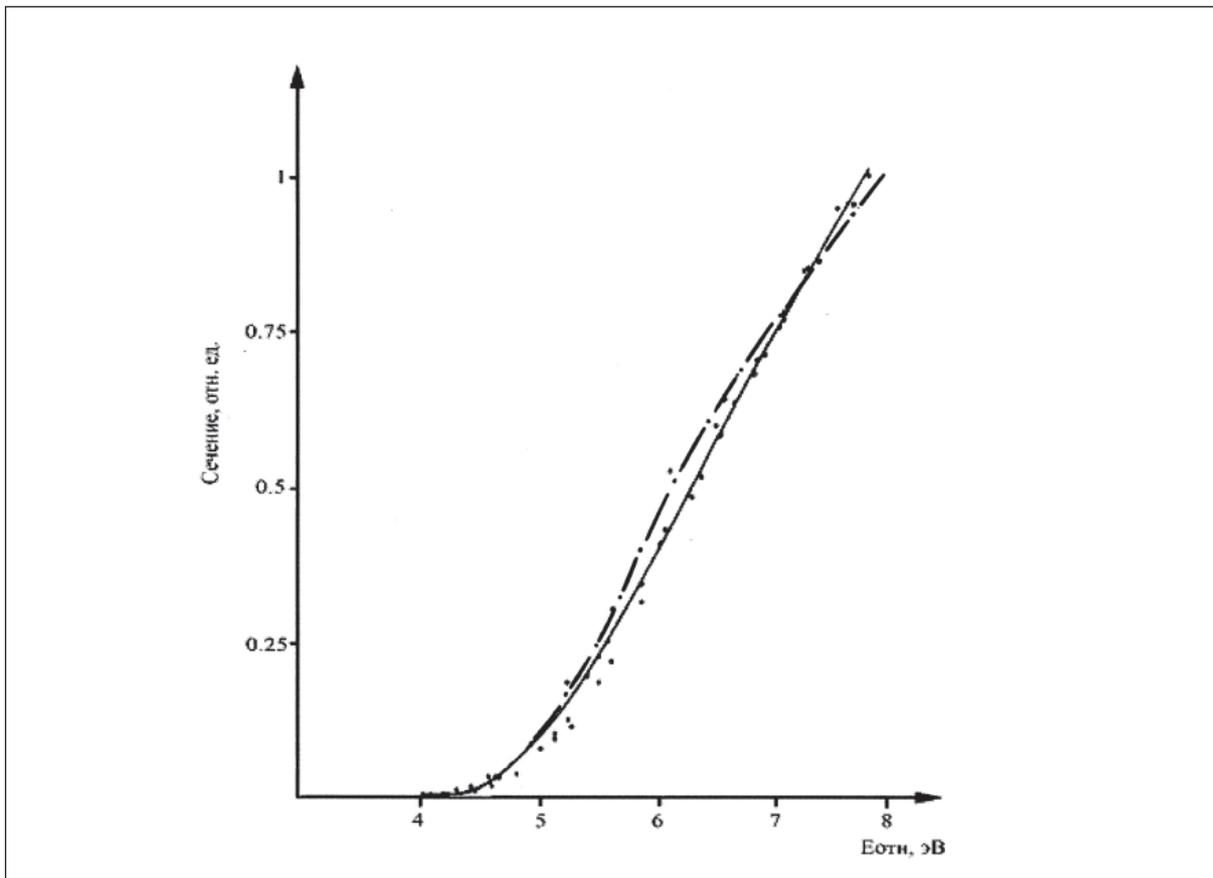


Fig. 15. Сечения реакции $CsBr + Xe \rightarrow Cs^+ + Br^- + Xe$: ●●● – экспериментальные данные [10], -.-.-. – результаты расчетов настоящей работы, — — — расчеты проведенные на основе классической механики [10].

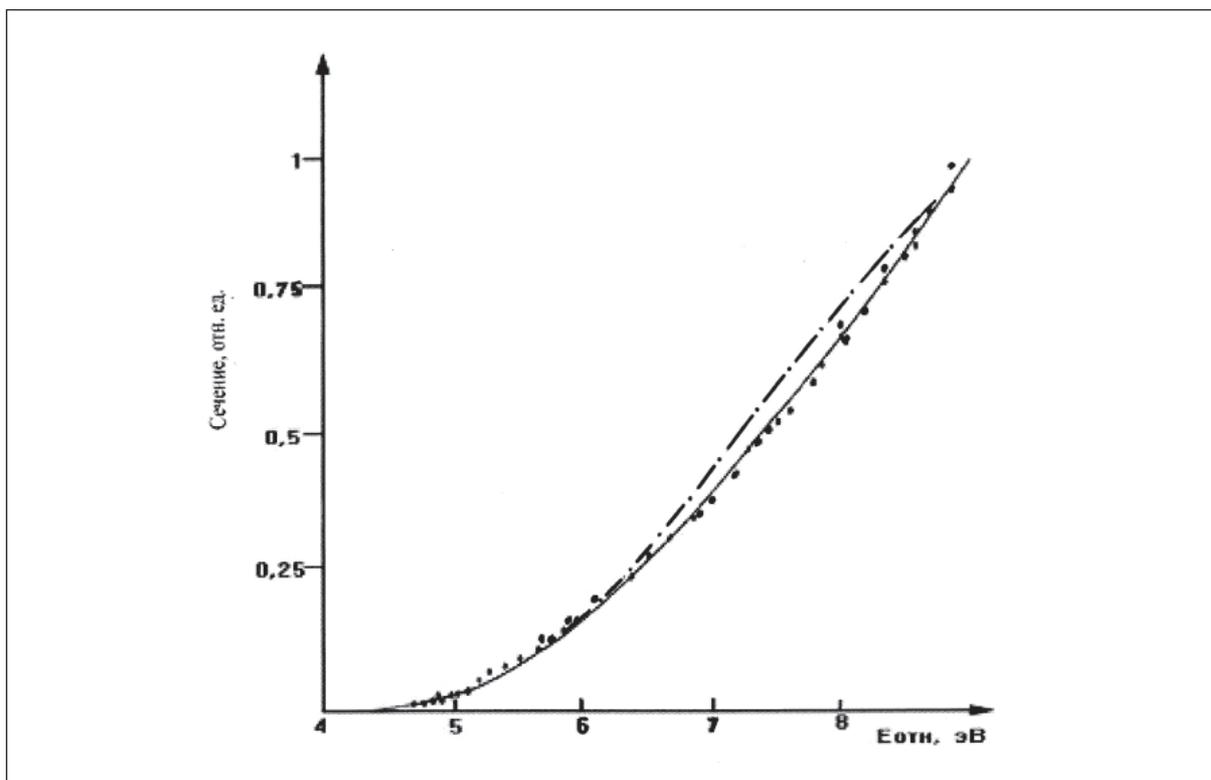


Fig. 16. Сечения реакции $CsBr + Hg \rightarrow Cs^+ + Br^- + Hg$: $\bullet\bullet\bullet$ – экспериментальные данные [10], — — результаты расчетов настоящей работы, $-\cdot-\cdot-$ – расчеты проведенные на основе классической механики [10].

Отметим основные особенности этой реакции: реакция происходит без образования промежуточного комплекса и основная доля поступательной энергии переходит в колебательную энергию молекулы CO , причем приближенная оценка этого состояния, полученная на основе модели столкновения в системе трех твердых шаров [10], дает следующую величину

$$E_v/E_t \sim 8/9.$$

Поэтому основные характеристики этой реакции определяются динамикой столкновения, которая достаточно последовательно описывается приближением квантовой задачи трех тел на основе уравнений (1); применение же классических, квазиклассических и приближенных квантовомеханических методов расчета затруднено в связи с отмеченными выше недостатками этих приближений. Результаты расчета этой реакции вместе с экспериментальными данными [2–8] представлены на рис. 17.

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

$$A + B + C \rightarrow \begin{cases} A + BC(v_1, J_1) & \text{– процессы образования связанных пар,} \\ A + AB(v_2, J_2) & \text{– находящихся в основных и} \\ B + AC(v_3, J_3) & \text{– возбужденных} \\ C + AB(v_4, J_4) & \text{колебательно-вращательных состояниях,} \\ A + B + C & \text{– процессы диссоциация молекулы} \end{cases}$$

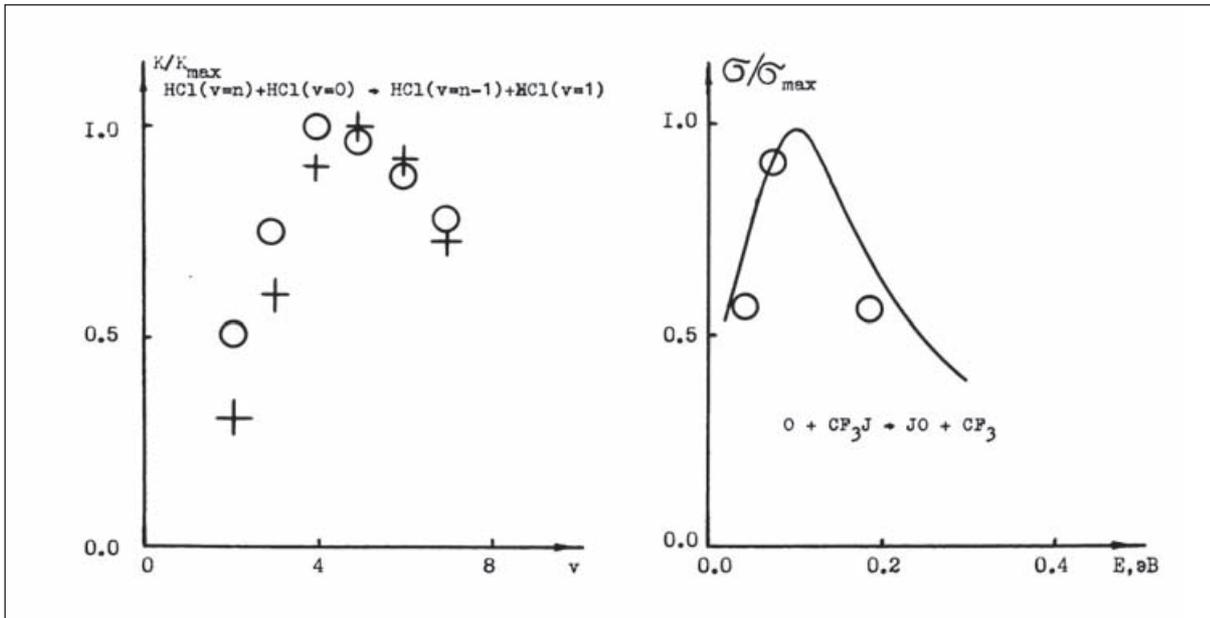
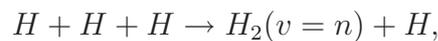
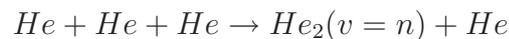


Fig. 17. Обмен колебательной энергией при столкновении между молекулами HCl (рисунок справа): $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы. Расчеты сечения реакции $O + CF_3J \rightarrow JO + CF_3$ (рисунок слева): $\circ \circ \circ$ – экспериментальные данные [12], — – результаты расчетов настоящей работы.

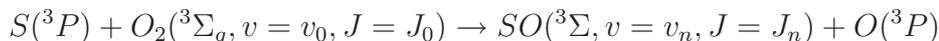
на рис. 18–19 приведены результаты расчета колебательного возбуждения продуктов в реакции



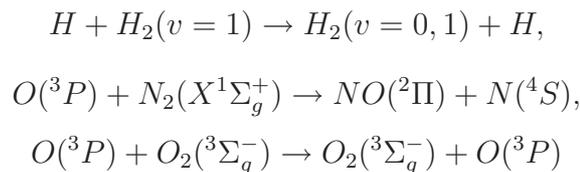
а также константы скорости реакции



Результаты расчетов колебательно-вращательного возбуждения продуктов в реакции



вместе с результатами классического расчета и экспериментальными данными [10,12] представлены в [7], а также результаты расчетов сечений следующих процессов:



показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными в среднем, квази-классическими расчетами и расчетами методом сильной связи.

Необходимо отметить, что приведенные модели позволяют качественно оценить данные эксперимента и не претендуют на точное воспроизведение эксперименталь-

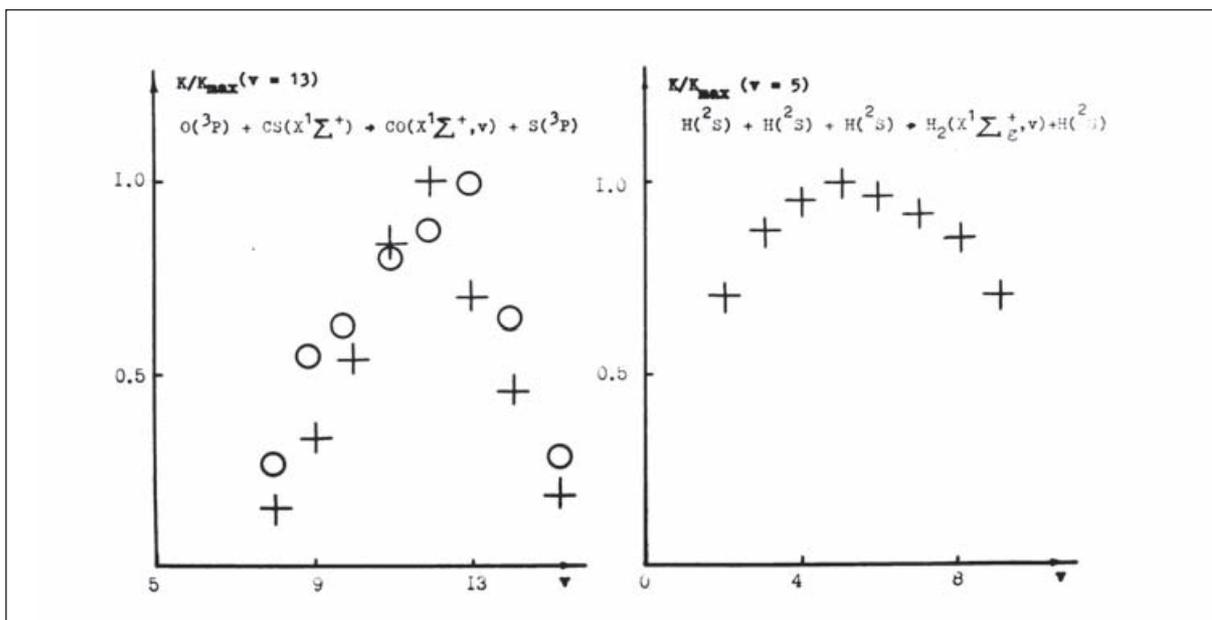


Fig. 18. Зависимость константы скорости реакции $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+, v = n) + S(^3P)$ от колебательного квантового числа v (левый рисунок): ooo – результаты расчетов работы [10], +++ – результаты расчетов настоящей работы. Зависимость константы скорости реакции $H + H + H \rightarrow H_2(v = n) + H$ от колебательного квантового числа v (правый рисунок) ++++ – результаты расчетов настоящей работы.

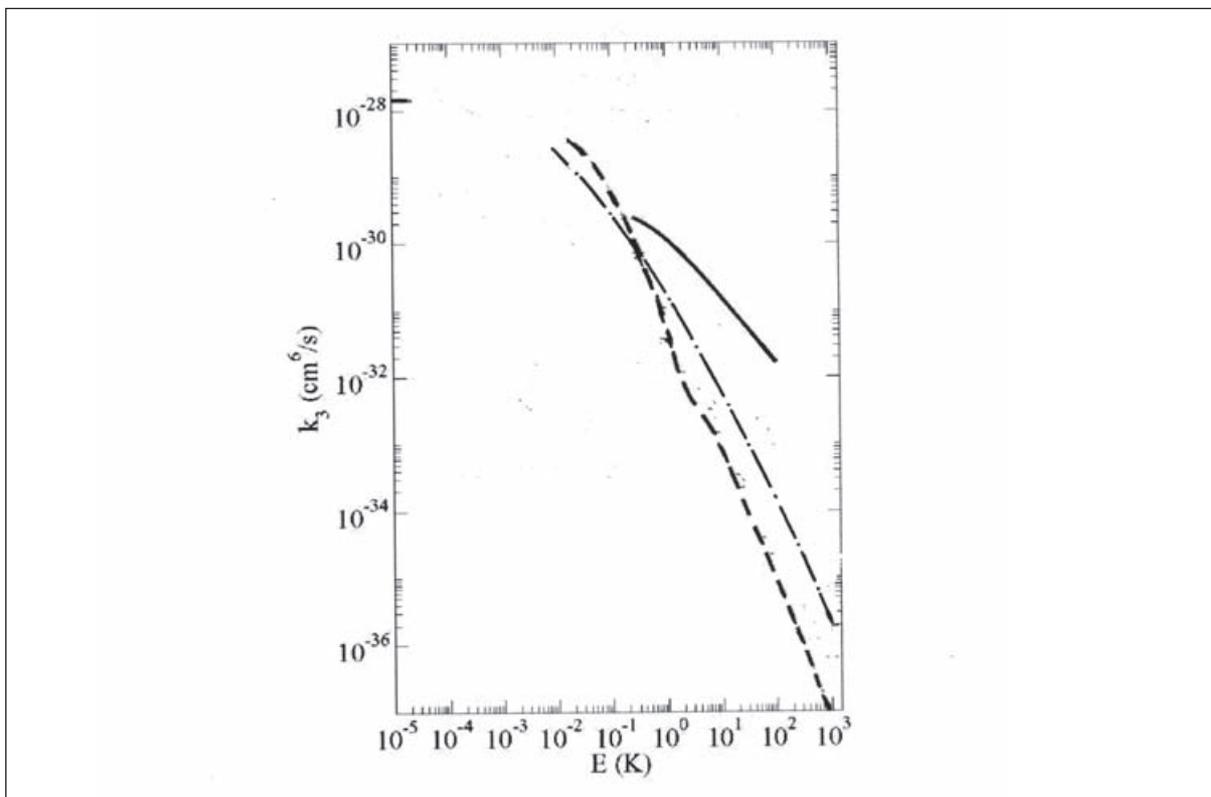


Fig. 19. Зависимость константы скорости реакции $He + He + He \rightarrow He_2 + H$ от энергии — — экспериментальные данные [10], - - - - расчеты работы [10], -.-.-.- результаты расчетов настоящей работы.

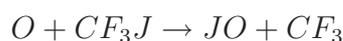
ных данных. Именно в этом и состоит основное достоинство подобных расчетов, которые при наличии достаточно грубых приближений (приближение задачи нескольких тел, применение парных потенциалов типа Морзе и т. п.) позволяют качественно воспроизвести экспериментальные данные, о чем свидетельствуют расчеты, представленные на рис. 5–10.

Основное приближение в этих расчетах состоит в том, что взаимодействие налетающего атома (состоящего из электронов и ядер) с электронами и ядрами молекулы мишени заменяется взаимодействием с каждым из атомов, в целом считая атом силовым центром. Необходимо также отметить, что в предлагаемом методе исходными данными являются парные потенциалы взаимодействия энергии и массы сталкивающихся частиц, а не поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которые необходимы при проведении расчетов сечений химических реакций классическими, полуклассическими и квазиклассическими методами, причем именно достаточно точный расчет ППЭ является основной трудностью перечисленных выше методов [2,4,10]. В рассматриваемом методе ППЭ может быть получена непосредственно в процессе решения системы уравнений, как это показано в [4–7].

Следует отметить, что с ростом числа частиц сложность решения системы уравнений значительно возрастает. Кроме этого в этих расчетах необходимо учитывать внутреннюю структуру сталкивающихся частиц, что осуществляется на основе редукции исходных уравнений (1,2) к системе динамических уравнений с эффективным межкластерным взаимодействием, в общем случае нелокальным.

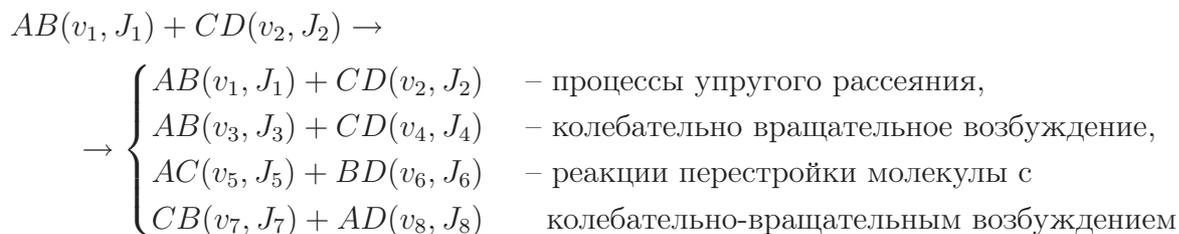
Данный способ эффективен, когда число частиц, составляющих сталкивающиеся кластеры, невелико. Поэтому для исследования реальных физических систем необходимо рассматривать различные приближения, например модели взаимодействия составных частиц.

В качестве применения кластерного приближения в рамках квантовой теории рассеяния и системе трех частиц проведены расчеты сечения реакции (Рис.17)

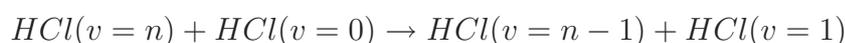


В этом приближении эффективное взаимодействие между кластерами O , CF_3 , J моделировалось потенциалами Морзе, параметры которых определялись на основе согласования между расчетами и какой-либо одной точкой сечения, полученной в эксперименте.

Расчеты молекулярных реакций, происходящих при столкновении двухатомных молекул между собой



произведены на основе квантовой теории рассеяния в системе четырех частиц в полюсном приближении. В этом же приближении на рис.21 представлены результаты моделирования следующих химических реакций:



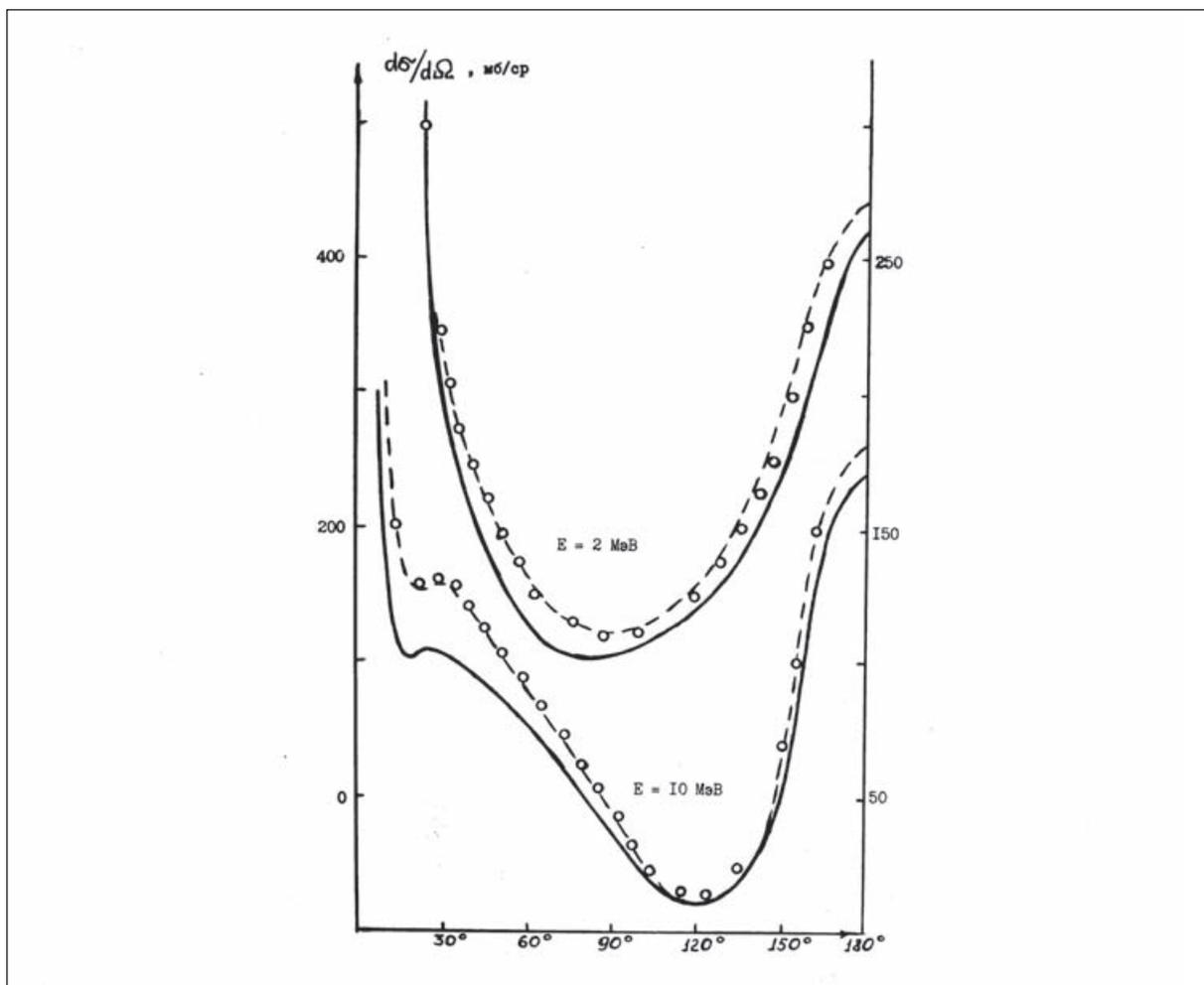


Fig. 19. Зависимость константы скорости реакции $He + He + He \rightarrow He_2 + H$ от энергии ——— экспериментальные данные [10], - - - - расчеты работы [10], -.-.-.- результаты расчетов настоящей работы.

В качестве демонстрации универсальности предлагаемого метода на рис.20 представлены результаты расчетов простейших ядерных процессов, происходящих при низко-энергетическом рассеянии нейтрона и протона на дейтоне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты – 98-002-17266 и 01-02-16075, Академии Наук Тайваня, проект – NCS-85-2112-M-007-009, и Академии Наук Китая, проект – NSF 19734030.

Литература

1. Басов Н.Г., Гавриков В.Ф., Позднеев С.А., Щеглов В.А. О новом типе химических лазеров на электронных переходах с цепным механизмом возбуждения // Квантовая электроника, 1987, 14, N 9, с. 1772-1786. Басов Н.Г., Гавриков В.Ф., Позднеев С.А., Щеглов В.А. О возможном расширении спектрального диапазона излучения химических лазеров на электронных переходах. // Квантовая электроника, 1987, 14, N 9, с.1787-1806. Zuev V.S. and Mikheev L.D. Photochemical Lasers // Harwood Academic Publishers, 1991, 120 p.
2. Christophorou L.G. Electron molecule interaction and their application // N.Y., Acad.Press, 1984, 681 p.
3. Андрианов А.С. и др. Квантовая наноплазмоника // Долгопрудный, Интеллект, 2015, 368 с.
4. Смирнов Б.М. Физика слабоионизированного газа // М.: Наука, 1972, 416 с.

5. Демков Ю.Н., Островский В.Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике // Л. Изд-во ЛГУ, 1975, 240 с.
6. Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д. Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц // М., Наука, 1985, 398 с. Веселова А.М., Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д. Дифракционное взаимодействие адронов с ядрами // Киев, Наукова Думка, 1987, 107 с.
7. Позднеев С.А. Применение квантовой теории рассеяния для расчетов различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики // М.: Янус-К, 2001, 412 с.; Позднеев С.А. Столкновения электронов с молекулами, находящимися в возбужденных колебательно вращательных состояниях // ЖЭТФ, 2000, 117, №, с. 35-50; Позднеев С.А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами // ЖЭТФ, 2004, 126, №5, с.1051-1072; Pozdneev S. The Efimov in neutron deuteron scattering near deuteron breakup threshold // Phys.Lett., 1983, B125, N7, p.355-358.
8. Позднеев С.А. Пакет прикладных программ для решения систем интегральных и интегро-дифференциальных уравнений квантовой задачи трех тел // Пакеты прикладных программ: Функциональное наполнение. М., Наука, 1986, с. 48-62.
9. Ефимов В. Низкоэнергетические свойства трех резонансно взаимодействующих частиц // Л.: Ин.Ядерной физики, 1978, препринт ЛИЯФ №436 24 с.
10. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах // М.: Химия, 1970, 559 с.
11. Huber K.P., Gerzberg G. Constants of Diatomic Molecules // New Jersey, Academic Press, 1979, 727 p.
12. Schultz G.J. Resonances in electron impact on diatomic molecules // Rev.Mod.Phys., 1973, 45, N 3, p.423-486.
13. Казанский А.К., Фабрикант И.И. // УФН, 143, 602, 1984; Fabricant I.I., Hotoz N. // Phys.Rev., 2001, A63, p.022706
14. Demkov Yu.N. // Phys.Lett., 1965, 15, 235-238.

CALCULATIONS OF RESONANCES IN NUCLEAR, ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS ON THE BASIS OF THE QUANTUM THEORY OF SCATTERING

S.A. Pozdneev

*P.N.Lebedev Physical Institute, RAS
Department of quantum Radiophysics
Laboratory of Photochemical processes*

pozdneev@sci.lebedev.ru

Received 10.03.2016

The quantum theory of few-body scattering based on the Faddeev–Yakubovsky equations is used to calculate the main characteristics of resonances processes in laser, atomic, molecular and nuclear physics such as: the electron and atom scattering with the diatomic initial rovibrational exiting molecules, simulation of bounded and scattering states for nuclear physics. The results of this calculations are compared with available experimental data and other calculations. Elementary processes in gas and plasma, quantum theory of few-body scattering, resonances, Faddeev equations.