

А. М. БРОДСКИЙ, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, В. В. ТОЛМАЧЕВ

**АМПЛИТУДЫ РАССЕЯНИЯ С ПЕРЕСТРОЙКОЙ  
ПРИ НЕВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ**

В работе рассмотрена возможность вывода из общей квантово-механической теории многочастичного рассеяния выражения для амплитуды процесса с перестройкой в случае, когда кинетическая энергия слетающих фрагментов мала по сравнению с энергией возбуждения их высших уровней. Подобные случаи встречаются при разнообразных неупругих атомно-молекулярных соударениях, в химических реакциях, а также ядерных реакциях при низких энергиях. Стационарную задачу процесса рассеяния с перестройкой (реакцию) при энергии, равной  $E$ , символически представим схемой

$$(1, 2) + 3 \rightarrow 1 + (2, 3), \quad (1)$$

где 1, 2 и 3 — вообще говоря, сложные фрагменты\* и скобки означают связанное состояние. Начальный канал реакции мы обозначим индексом  $i$ , конечный — индексом  $f$ . Другие каналы будем здесь считать закрытыми. Введем в системе центра масс два равноправных набора координат Якоби: во-первых, набор  $i$ , включающий  $\mathbf{R}_i$  — радиус-вектор, соединяющий центры масс (1, 2) и 3),  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор, соединяющий центры масс 1 и 2 и  $\xi_i$  — совокупность остальных «внутренних координат», во-вторых набор  $f$ :  $\mathbf{R}_f, \mathbf{r}_f, \xi_f$ , построенный аналогично набору  $i$  с перестановкой  $1 \leftrightarrow 3$ . Полная масса системы  $M = m_1 + m_2 + m_3$ . Движению по координатам  $\mathbf{R}_i$  и  $\mathbf{R}_f$  сопоставим приведенные массы, соответственно  $M_i = m_3(m_1 + m_2) / M$  и  $M_f = m_1(m_2 + m_3) / M$ , движению по координатам  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_f$  — приведенные массы  $m_i = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  и  $m_f = m_2 m_3 / (m_2 + m_3)$ . Полный гамильтониан системы  $\mathcal{H}$  можно разбить на части следующими двумя способами:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_\alpha + \mathcal{H}_\alpha = (\mathcal{K}_\alpha + h_\alpha) + V_\alpha \quad (\alpha = i, f), \quad (2)$$

где  $\mathcal{K}_\alpha$  — оператор кинетической энергии движения по  $\mathbf{R}_\alpha$  и  $V_\alpha$  — часть взаимодействия, обращающаяся в нуль при  $R_\alpha \rightarrow \infty$ . Асимптотические состояния (при  $R_\alpha \rightarrow \infty$ ) рассматриваемой задачи, являющиеся собственными функциями  $(\mathcal{K}_\alpha + h_\alpha)$ , задаются функциями

$$\Phi_{\alpha nk}(\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha) = \sqrt{M_\alpha/k_\alpha} \cdot e^{i\mathbf{k}_\alpha \mathbf{R}_\alpha} \varphi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha), \quad (3)$$

где  $\varphi_{\alpha n}$  — (выбранные вещественными) нормированные функции связанных состояний, представляющие собой собственные функции дискретного спектра оператора  $h_\alpha$  с собственным значением  $\mathcal{E}_{\alpha n}$ , причем на поверхности энергии

$$k_\alpha^2/2M_\alpha + \mathcal{E}_{\alpha n} = E. \quad (4)$$

Асимптотическое состояние характеризуется, таким образом, кроме индекса канала  $\alpha = i, f$  также значением импульса  $\mathbf{k}_\alpha$  и индексом  $n$ , характеризующим квантовые числа связанного состояния.

\* При наличии одинаковых частиц определение каналов реакции и асимптотических функций тривиальным образом обобщается, следуя (1).

Введем теперь, подобно тому как это было сделано, например, в (2), функции  $\psi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha; \mathbf{R}_\alpha)$ , представляющие собой зависящие от  $\mathbf{R}_\alpha$  как от параметра собственные функции  $\mathcal{H}_\alpha$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_\alpha \psi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha; \mathbf{R}_\alpha) &= \mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha; \mathbf{R}_\alpha), \\ \psi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha; \vec{\xi}_\alpha; \mathbf{R}_\alpha) &\xrightarrow{R_\alpha \rightarrow \infty} \varphi_{\alpha n}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha), \quad \mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}_\alpha) \rightarrow \mathcal{E}_{\alpha n}, \\ (\psi_{\alpha n'}, \psi_{\alpha n})_\alpha &\equiv \int \psi_{\alpha n'} \psi_{\alpha n} (d\mathbf{r}_\alpha) (d\vec{\xi}_\alpha) = \delta_{n'n}. \end{aligned} \quad (5)$$

Введем операторы проектирования  $\Pi_{\alpha n}$  в пространстве  $\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha$ :  $\Pi_{\alpha n} \Psi = \psi_{\alpha n}(\psi_{\alpha n}, \Psi)_\alpha$ . Из  $\Pi_{\alpha n}$  построим в свою очередь операторы  $\Pi_\alpha = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \Pi_{\alpha n}$ ,

где сумма по  $n$  идет от основного состояния  $n = 0$  до некоторого конечного  $n_{\max}$ , которое определяется в каждой конкретной задаче вводимым ниже условием\*. Введем также операторы  $\Sigma_\alpha = 1 - \Pi_\alpha$ , причем

$$\Pi_\alpha \Sigma_\alpha = \Sigma_\alpha \Pi_\alpha = 0, \quad \Pi_\alpha \mathcal{H} \Sigma_\alpha = \Pi_\alpha \mathcal{K}_\alpha \Sigma_\alpha \quad (\alpha = i, f). \quad (6)$$

Обозначим построенные на  $\Phi_{\alpha nk}$  полные решения стационарной задачи рассеяния соответственно со сходящимися и расходящимися волнами (3) через  $\Psi_{\alpha nk}^\pm$ . Для определения упругого рассеяния, а также рассеяния с переходами между дискретными состояниями  $n \leq n_{\max}$  в одном канале реакции достаточно построить  $\tilde{\Psi}_{\alpha nk}^\pm = \Pi_\alpha \Psi_{\alpha nk}^\pm (n \leq n_{\max})$ .

Функции  $\tilde{\Psi}_{\alpha nk}^\pm$  подчиняются уравнению (всюду  $\varepsilon \rightarrow +0$ ):

$$\begin{aligned} \Pi_\alpha \left[ (H - E) + \mathcal{K}_\alpha \Sigma_\alpha \frac{1}{\Sigma_\alpha (E - H \pm i\varepsilon) \Sigma_\alpha} \Sigma_\alpha \mathcal{K}_\alpha \right] \Pi_\alpha \tilde{\Psi}_{\alpha nk}^\pm &\equiv \\ &\equiv (H - E + \Delta_\alpha^\pm) \tilde{\Psi}_{\alpha nk}^\pm = 0; \\ \Delta_\alpha^\pm &= [\Pi_\alpha, \mathcal{K}_\alpha] + [\Pi_\alpha, \mathcal{K}_\alpha] \Sigma_\alpha \frac{1}{\Sigma_\alpha (E \pm i\varepsilon - H) \Sigma_\alpha} \Sigma_\alpha [\mathcal{K}_\alpha, \Pi_\alpha]. \end{aligned} \quad (7)$$

Введенные функции можно представить в виде

$$\Psi_{\alpha nk}^\pm = \sum_{n'=0}^{n_{\max}} y_{n', \alpha nk}^\pm(\mathbf{R}_\alpha) \psi_{\alpha n'}(\mathbf{r}_\alpha, \vec{\xi}_\alpha; \mathbf{R}_\alpha),$$

где сумма по  $n'$  распространена\*\* от  $n' = 0$  до  $n_{\max}$ .

С помощью такой же операторной алгебры, что была использована в (5) при выводе формулы возмущенных волн, при учете конечности

\* Мы предполагаем, что при  $n \leq n_{\max}$  функции  $\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R})$  (при одинаковой симметрии функций  $\psi_{\alpha n}$ , учитываемой нами в индексе  $n$ ) не пересекаются. На самом деле, возможен требующий особого рассмотрения случай их пересечения (2); для точечных центров  $\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R})$  фактически зависит от двух аргументов: один из углов, задающих  $\mathbf{R}$  в сферических координатах, не входит в  $\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R})$ .

\*\* Для  $y_{n', \alpha nk}$  можно написать следующую систему уравнений и граничные условия:

$$\begin{aligned} [\mathcal{K}_\alpha - (\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{\alpha n}) - (E - \mathcal{E}_{\alpha n})] y_{n, \alpha k}^\pm(\mathbf{R}_\alpha) &= - \sum_{n=0}^{n_{\max}} \{(\psi_{\alpha n}, [\mathcal{K}_\alpha, \psi_{\alpha n'}])_\alpha - \\ &- (\psi_{\alpha n'}, \mathcal{K}_\alpha \Sigma_\alpha \frac{1}{\Sigma_\alpha (E + i\varepsilon - \mathcal{H}) \Sigma_\alpha} \Sigma_\alpha \mathcal{K}_\alpha \psi_{\alpha n})_\alpha\} y_{n', \alpha nk}^\pm(\mathbf{R}_\alpha), \\ y_{n', \alpha nk} &\xrightarrow{R_\alpha \rightarrow \infty} \delta_{n'n} \sqrt{k_\alpha / M_\alpha} \exp(ik_\alpha R_\alpha) + f_{n'n}(k_\alpha k'_\alpha) \exp(\pm i |k'_\alpha| R_\alpha) / R_\alpha, \end{aligned}$$

где  $k_\alpha^2$  лежит на поверхности энергии. Нахождение  $y_{\alpha', \alpha n}$  эквивалентно не представляющему принципиальных затруднений решению задачи потенциального рассеяния с конечным дискретным числом внутренних состояний и достаточно быстро убывающим нелокальным и комплексным потенциалом.

$(\Phi_{\alpha n'k'}, \Psi_{\alpha nk})$  при  $\alpha' \neq \alpha$  получаем выражение для  $T$ -матрицы перестройки

$$T_{\alpha'n'k', \alpha nk} = (\Psi_{\alpha'n'k'}^-, \left[ -\Delta_{\alpha}^+ + (\Delta_{\alpha}^-)^* \frac{1}{E - H + i\varepsilon} \Delta_{\alpha}^+ \right] \Psi_{\alpha nk}^+), \quad (8)$$

где звездочка означает эрмитовское сопряжение. Альтернативное выражение получается при замене в (8) первого слагаемого в квадратных скобках на  $-(\Delta_{\alpha}^-)^*$ . Формулу (8) можно переписать в виде

$$T_{\alpha'n'k', \alpha nk} = (\tilde{\Psi}_{\alpha'n'k'}^-, \tilde{u}_{\alpha', \alpha} \tilde{\Psi}_{\alpha nk}^+), \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{u}_{\alpha'\alpha} = & -\Pi_{\alpha'} \left( 1 + [\Pi_{\alpha'}, \mathcal{H}_{\alpha'}] \Sigma_{\alpha'} \frac{1}{\Sigma_{\alpha'}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}) \Sigma_{\alpha'}} \Sigma_{\alpha'} \right) [\Pi_{\alpha}, \mathcal{H}_{\alpha}] \times \\ & \times \left( 1 + \Sigma_{\alpha} \frac{1}{\Sigma_{\alpha}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}) \Sigma_{\alpha}} \Sigma_{\alpha} [\mathcal{H}_{\alpha}, \Pi_{\alpha}] \right) \Pi_{\alpha}. \end{aligned} \quad (10)$$

Основную роль в (10) играют величины  $\mathcal{G}(\Sigma_{\alpha}) = \Sigma_{\alpha} [\Sigma_{\alpha}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}) \Sigma_{\alpha}]^{-1} \Sigma_{\alpha}$ . Для них можно написать интегральное уравнение

$$\mathcal{G}(\Sigma_{\alpha}) = \Sigma_{\alpha} \frac{1}{\Sigma_{\alpha}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}_{\alpha}) \Sigma_{\alpha}} \Sigma_{\alpha} + \Sigma_{\alpha} \frac{1}{\Sigma_{\alpha}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}_{\alpha})} \Sigma_{\alpha} \mathcal{H}_{\alpha} \Sigma_{\alpha} \mathcal{G}(\Sigma_{\alpha}). \quad (11)$$

При этом

$$\Sigma_{\alpha} \frac{1}{\Sigma_{\alpha}(E + i\varepsilon - \mathcal{H}_{\alpha}) \Sigma_{\alpha}} \Sigma_{\alpha} = \sum_{n > n_{\max}} \Pi_{\alpha n}(E + i\varepsilon - \mathcal{E}_{\alpha n}), \quad (12)$$

где сумма по  $n$  берется по всему спектру  $\mathcal{H}_{\alpha}$  при  $n > n_{\max}$ .

Будем считать возможным такой выбор  $n_{\max}$ , чтобы  $E - \mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}) \equiv \frac{k_{\alpha 0}^2}{2M_{\alpha}} - (\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{\alpha 0}) \ll 0$  при  $n > n_{\max}$  и всех входящих в выражение для  $T$ -матрицы значениях  $\mathbf{R}_{\alpha}$ .

Подстановка решений (11) с помощью итераций в (9), (10) будет при невысоких энергиях давать разложение для  $T$ -матрицы перестройки по параметру

$$\max \frac{\|[\mathcal{H}_{\alpha}, \Pi_{\alpha}] \Pi_{\alpha}\|}{|\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{\alpha 0}|}, \quad n > n_{\max}, \quad (13)$$

который переходит, когда движение, описываемое (8), можно еще считать квазиклассическим, в  $\max \hbar k_{\alpha 0} / 2M_{\alpha} \lambda |\mathcal{E}_{\alpha n}(\mathbf{R}) - \mathcal{E}_{\alpha 0}|$  ( $n > n_{\max}$ ), где  $\lambda$  — характерное расстояние убывания влияния третьей частицы на связанное состояние двух других частиц в каналах  $i$  и  $f$ . Нетрудно видеть что последний параметр эквивалентен параметру, входящему в критерий Мессии<sup>(6)</sup> возбуждения уровней с  $n > n_{\max}$ . При этом первый член указанного разложения  $T^0$  в общем случае равен

$$T_{\alpha'n'k', \alpha nk}^0 = -(\tilde{\Psi}_{\alpha'n'k'}^- [\Pi_{\alpha}, \mathcal{H}_{\alpha}] \tilde{\Psi}_{\alpha nk}^+). \quad (14)$$

Первые исчезающие члены подобного разложения по сути дела используются во многих приближенных методах расчета, в частности они используются в разных областях под названием методов почти адиабатических, квазимолекулы, переходного комплекса почти (или точно) резонансных (в перезарядке)<sup>(6)</sup>. В последнем случае полагают возможным иногда приближенно считать в области реакции функции из разных каналов  $\psi_{\alpha n'}$  и  $\psi_{\alpha n}$  собственными функциями одного приближенного гамильтониана (например, когда частица 2 много легче остальных). При этом первый член разложения (14) обращается в нуль. Данное обстоятельство

можно понять, так как образование столкновительных комплексов из тяжелых частиц (брейт-вигнеровских резонансов), зависящее резко от кинетической энергии и отвечающее прохождению фазы через  $k\pi/2$  (классической задержке), может содержаться (при «гладком» упругом рассеянии) только в дальнейших слагаемых  $T$ -матрицы с зависящими от энергии знаменателями.

Следует здесь особо подчеркнуть, что ядро интегрального уравнения (11) не является, как нетрудно проверить, вполне непрерывным<sup>(7)</sup>. Поэтому использование простого итерационного разложения без перестройки ядра может приводить к качественно ошибочным выводам. Очевидно, именно это обстоятельство является причиной быстрого протекания некоторых реакций в противоречии с критерием Мессии<sup>(7)</sup>.

Другой важнейшей особенностью полученных выражений для матрицы перестройки является то, что выражения вида (14) имеют резкие максимумы одновременно с максимумами интеграла перекрытия  $(\tilde{\Psi}^{-\alpha'n'k}, \tilde{\Psi}^{+\alpha nk}) = (y^{-\alpha'n'k}\psi_{\alpha'n'}, y_{\alpha nk}\psi_{\alpha n})$ . Последние максимумы при  $\alpha' \neq \alpha$  не связаны с какими-либо столкновительными комплексами и соответствуют волновым резонансам не брейт-вигнеровского типа. Эти резонансы отвечают оптимальной корреляции (в атомно-молекулярных соударениях квазиклассических) движений по координатам  $R_i$  и  $R_f$  с внутренними существенно квантовыми движениями. Следствия из существования такой корреляции в конкретном случае химических реакций рассмотрены в работе авторов<sup>(9)</sup>.

В заключение отметим, что приведенное рассмотрение позволяет выражать вероятность реакций через характеристики асимптотических состояний и упругое рассеяние без явного задания потенциалов взаимодействия.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
28 VI 1968

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> S. Ekstein, Phys. Rev., 101, 880 (1956). <sup>2</sup> Y. Hanh, Phys. Rev., 154, № 4 (1967). <sup>3</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, М., 1963, стр. 335. <sup>4</sup> М. Гольдбергер, К. Ватсон, Теория столкновений, М., 1967. <sup>5</sup> K.-R. Greider, L. R. Dodd, Phys. Rev., 146, № 3, 671 (1966). <sup>6</sup> H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, N. Y., 1952. <sup>7</sup> S. Weinberg, Phys. Rev., 133, B232 (1964). <sup>8</sup> C. F. Giesc, In: Advances in Chemical Physics, 10, N. Y. — London, 1966, p. 247. <sup>9</sup> А. М. Бродский, В. Г. Левич, В. В. Толмачев, ДАН, 183 (в печати).