

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ОБЪЕДИНЕННОГО АТОМА ДЛЯ ОЦЕНКИ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ОТНОСИТЕЛЬНО АВТООТЩЕПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА

Е. П. Нафикова, Н. Л. Асфандиаров, А. И. Фожин, Г. С. Ломакин*

*Институт физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра Российской академии наук
450075, Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 28 февраля 2002 г.

Для рассеяния электронов малой энергии (от тепловой до нескольких эВ) на многоатомных молекулах предложена модель, позволяющая оценить времена жизни резонансов формы. Параметры модели определяются конкретными структурными и экспериментальными характеристиками молекул. Приведены результаты оценочных расчетов времен жизни отрицательных ионов молекул различной симметрии: двухатомных галогенов, парабензохинона, фуллерена C_{60} , бензотиадиазолов, производных антрахинона и замещенных бензола. Полученные данные показывают, что времена оказываются достаточными для образования фрагментарных ионов, наблюдаемых в масс-спектрах отрицательных ионов.

PACS: 34.80.Ht, 34.80.Lx, 52.20.Hv

1. ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МСОИ РЗЭ) [1], созданная около сорока лет назад под руководством Хвостенко является мощным инструментом исследования процессов взаимодействия электронов с молекулами. Вполне очевидно, что успех применения любого физического метода исследования определяется уровнем и глубиной понимания процессов, происходящих в данном эксперименте. Многообразие механизмов взаимодействия электронов низких энергий (до 15 эВ) с многоатомными молекулами делает метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов информативным. При этом интерпретация спектров, представляющих собой трехмерную картину (массовое число иона — энергия налетающих электронов — интенсивность), является весьма нетривиальной задачей. Сечение диссоциативного захвата $\sigma_D(E)$ можно представить как произведение сечения захвата $\sigma_C(E)$ на фактор

выживания иона $\rho(E)$ [1]:

$$\sigma_D = \sigma_C(E)\rho(E).$$

Первый из сомножителей является предметом изучения теории рассеяния, достигшей в последние годы весьма значительных успехов в области описания взаимодействия электронов с молекулами [2–5, 13]. Однако типичными объектами теоретических исследований остаются малые молекулы (особняком стоит недавняя публикация [7]). Причины этого вполне очевидны, что, впрочем, не облегчает положения экспериментаторов, имеющих дело со сложными многоатомными объектами. При интерпретации масс-спектров представляют огромный интерес резонансные состояния, возникающие в процессах рассеяния медленных электронов на молекулах. При этом наиболее вероятны резонансные состояния, возникающие при движении внешнего электрона в поле центральных сил, они получили название резонансов формы [8]. В литературе по теории рассеяния чаще употребляется термин резонанс на квазидискретном уровне. Велика потребность хотя бы самой грубой количественной оценки времени жизни τ резонансов формы. Это объясняется

*E-mail: nail@anrb.ru

тем, что электронно-возбужденные состояния отрицательных молекулярных ионов, как правило, довольно стабильны относительно выброса дополнительного электрона [1]. Оценка времени жизни резонанса формы необходима для правильной интерпретации в тех случаях, когда его время жизни напрямую определяет возможность его диссоциации на фрагменты. Если время жизни превышает характерный период колебаний ядер в ионе, распад возможен. В противном случае диссоциация подавляется процессом автоотщепления, фактор выживания иона $\rho(E)$ оказывается слишком мал. До сих пор не вполне ясно, возможен ли безызлучательный переход отрицательного молекулярного иона, образованного в электронном состоянии, стабильном относительно диссоциации, на распадный терм другой симметрии за время существования резонанса формы [9]. Теоретические оценки вероятностей безызлучательных переходов весьма сложны и малочисленны. Все, что известно об этой величине — это оценки от 10^{-1} – 10^{-2} для молекулы CO_2 до 10^{-6} для сложных ароматических систем [10]. Существуют только косвенные экспериментальные свидетельства безызлучательного перехода — наблюдение колебательной структуры в спектре порогового возбуждения отрицательного молекулярного иона хлорбензола [11]. Наличие колебательной структуры свидетельствует лишь о том, что ион живет дольше нескольких периодов колебаний. Вопрос о существовании безызлучательного перехода является принципиальным, от его решения зависит понимание процессов образования и распада отрицательных ионов.

Трудность теоретического описания столкновений медленных электронов с многоатомными молекулами состоит в том, что в задаче рассеяния эти молекулы как мишени не обладают сферической симметрией. Известен подход Тоссати и Манини [12] к моделированию рассеяния электронов на молекуле C_{60} , обладающей симметрией близкой к сферической. Однако результаты данной работы были подвергнуты резкой критике, связанной с игнорированием поляризуемости молекулы-мишени [13]. Кроме того, следует отметить, что в работе [12] рассмотрено упругое рассеяние, в то время как в эксперименте наблюдаются долгоживущие ($\tau > 10^{-4}$ с [13]) молекулярные отрицательные ионы, и вполне очевидно, что за такой промежуток времени электрон передаст свою энергию ядерной подсистеме. Как будет показано, сам подход заслуживает внимания и дает согласующиеся с экспериментальными данными результаты, если корректно учесть характерные

для процесса рассеяния параметры модели.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МОДЕЛЬ

Для того чтобы модель была достаточно простой и универсальной, она должна содержать минимальное число измеряемых физических параметров, характерных для процесса рассеяния. При этом несущественные детали могут не учитываться. Сформулируем основные предположения, лежащие в основе предлагаемой модели.

1. Для низкоэнергетичных электронов классическая точка поворота находится на достаточно большом расстоянии, где несферичность потенциала рассеяния не слишком заметна.

2. Величина сродства к электрону определяет положение энергетического уровня, на который и захватывается электрон.

3. В процессах образования отрицательных ионов определяющую роль играют граничные орбитали.

4. В процессах образования отрицательных ионов существенную роль играют узловые свойства молекулярной орбитали, на которую происходит захват, т. е. поведение волновой функции на достаточно больших расстояниях.

Возьмем за основу модель сферической потенциальной ямы [12], в достаточно грубом приближении аппроксимирующей потенциал притяжения электрона к молекуле. Принципиальным отличием предлагаемого подхода от ранее использованного является то, что сферическая потенциальная яма рассматривается не как формальная математическая модель, а интерпретируется в духе приближения объединенного атома [14], введенного Герцбергом в 30-х годах. При этом уровни энергии, возникающие в яме глубиной U и радиусом r , сопоставляются с молекулярными орбиталями моделируемой молекулы. Моделируемая молекула представляется в виде объединенного атома — псевдоатома с ядром, содержащим количество протонов, равное сумме зарядов ядер атомов, составляющих эту молекулу.

Первое, что требуется определить, — это радиус потенциальной ямы, моделирующей молекулу-мишень. Очевидно, что захваченный электрон занимает одну из вакантных молекулярных орбиталей и, следовательно, оказывается пространственно локализованным в объеме, сравнимом с объемом самой молекулы. Поэтому логично выбрать радиус ямы таким, чтобы ее объем был равен объему моделируемой молекулы.

Существует достаточно много подходов к определению собственного объема молекулы. В основном это модельные расчеты [15]. Возможен подход, описанный нами в работах [16, 17], обусловленный доступностью структурных данных. Оценку объема молекулы можно сделать, исходя из таких эмпирических данных как молекулярный вес μ и плотность ρ_0 вещества: $V = \mu/N_A\rho_0$, N_A — число Авогадро. Дальнейшие расчеты времени жизни показали, что последний из способов определения объема молекулы является предпочтительным.

Очевидно, что пространственные размеры отрицательного иона несколько превосходят размеры молекулы-мишени. Для того чтобы учесть изменение объема в рамках используемой модели, нами в работе [16] было введено понятие объединенного аниона, которое сводится к следующему. Моделируемая молекула рассматривается как объединенный атом с объемом равным объему молекулы. Для оценки объема иона вводится найденный из корреляционной зависимости для отношения ионных и атомных радиусов атомов галогенов эмпирический масштабный множитель $k = k_0 \exp(A_0/A)$, где $k_0 = 1.478$, $A_0 = 3.481$, A — атомный номер объединенного атома. При этом масштабная поправка для случая молекулы C_{60} составляет $k = 1.49$. Отметим, что данная величина близка к поправкам, вводимым эмпирически в работах [12, 13] для учета увеличения размеров отрицательных ионов по сравнению с молекулой. Например, в работе [13] $k = 1.4343$.

Критерием выбора глубины потенциальной ямы является следующее. Одной из фундаментальных характеристик молекулы является величина сродства к электрону (ЕА), равная, по определению, разности полных энергий молекулы и аниона. Если $EA > 0$, то молекула способна образовать долгоживущий молекулярный отрицательный ион. Не вызывает сомнения, что эта величина является одной из важнейших, определяющих процесс рассеяния электронов на молекуле [1], а следовательно, на нее и следует опираться в наших расчетах.

Самым простым вариантом учета величины ЕА молекулы-мишени является случай мелкой потенциальной ямы, в которой существует только один уровень, энергия которого равна по абсолютной величине энергии сродства к электрону моделируемой молекулы, причем симметрия волновой функции для данного уровня $1s$.

Можно выбрать потенциальную яму и такой глубины, чтобы в ней содержалось $N+1$ уровней, а энергия $N+1$ -го уровня равнялась ЕА. Здесь N — число занятых молекулярных орбиталей молекулы, Но

подобный выбор также не гарантирует правильной симметрии волновой функции уровня $N+1$, соответствующего нижней вакантной молекулярной орбитали. В этом случае предположения 3, 4, положенные в основу модели, игнорируются. Вариант, который соответствует предлагаемой модели, сводится к следующему.

Орбитали объединенного атома коррелируют с молекулярными орбиталями моделируемой молекулы [14]. При этом каждая молекулярная орбиталь однозначно сопоставляется с одной из атомных орбиталей объединенного атома или, в нашем случае, с уровнями в сферической потенциальной яме, орбитальный момент этих уровней обозначим L . Порядок, в котором появляются уровни в потенциальной яме по мере увеличения ее глубины, известен из курса квантовой механики [18]: $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, \dots$. К примеру, уровень с $L = 5$, соответствующий нижней вакантной орбитали T_{1u} молекулы C_{60} , будет девятым по счету с энергией, равной обратной величине ЕА для C_{60} : $\varepsilon = -2.666$ эВ [19]. Восемь более глубоких уровней с различной степенью вырождения соответствуют занятым молекулярным орбиталям молекулы фуллерена, а два следующих уровня отвечают вакантным молекулярным орбиталям C_{60} , лежащим в дискретном спектре (так называемое второе и третье электронное сродство), см. рис. 1. Аналогичные корреляции можно провести для любой молекулы, если известна симметрия ее нижней вакантной молекулярной орбитали. При этом модель учитывает лишь некоторую часть занятых и вакантных молекулярных орбиталей молекулы-мишени, но правильно передает симметрию нижней вакантной молекулярной орбитали (точнее, узловые свойства волновой функции данного уровня в приближении объединенного атома).

Таким образом, мы имеем достаточно простой и однозначный критерий выбора глубины потенциальной ямы, который учитывает энергию сродства молекулы к электрону и симметрию нижней вакантной молекулярной орбитали. Интуитивно ясно, что данный подход вполне оправдан в силу того, что процессы взаимодействия медленных электронов с молекулами, аналогично случаю химических реакций, регулируются в основном граничными орбиталями. При этом учет всех электронов молекулярной системы излишен. Наиболее ярким примером тому служит метод Хюккеля.

Метод разложения волновой функции падающего электрона по сферическим гармоникам (парциальным волнам) в области низких энергий позволяет оценить время жизни резонанса формы. Вре-

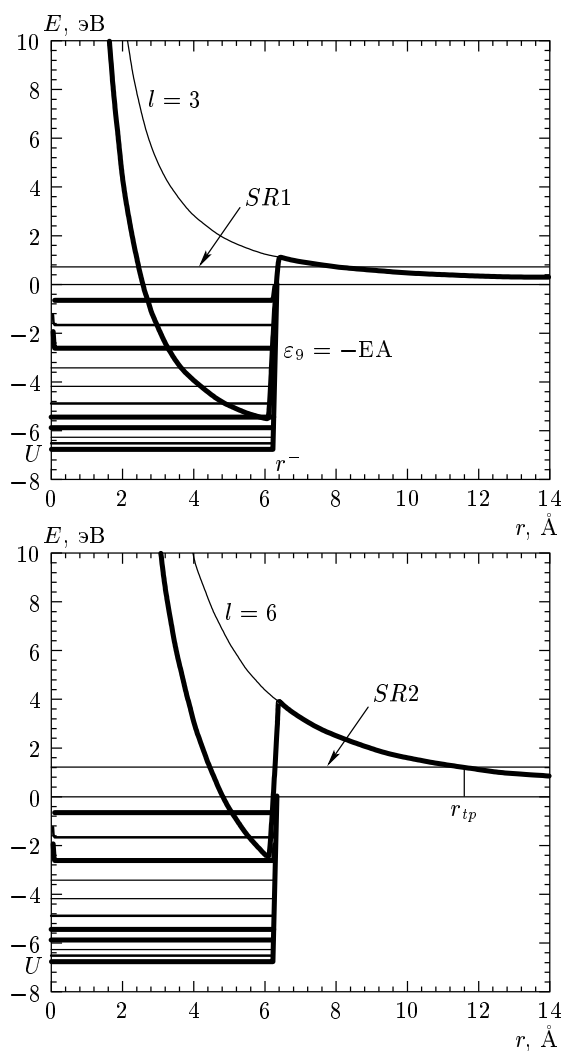


Рис. 1. Модели сферической прямоугольной потенциальной ямы для двух резонансов формы *SR1*, *SR2* при рассеянии медленных электронов на молекуле C_{60} ; ℓ — орбитальное квантовое число электрона

мья задержки рассеянного электрона τ определяется сдвигом фаз (1) — разностью фаз δ_l между асимптотическим решением уравнения (2) и асимптотическим решением того же уравнения в отсутствие поля (3); в конечном счете, τ определяется потенциалом $V(r)$ [20]:

$$\tau = 2\hbar \frac{d\delta_l}{dE}, \tag{1}$$

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l = 0, \tag{2}$$

$$U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r),$$

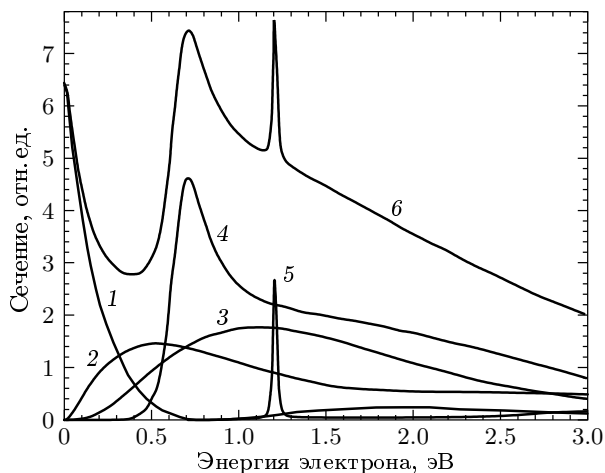


Рис. 2. Полное и парциальные сечения захвата электрона по механизму резонанса формы для молекулы C_{60} . Орбитальное квантовое число электрона $\ell = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 6 (5); 6 — полное сечение захвата

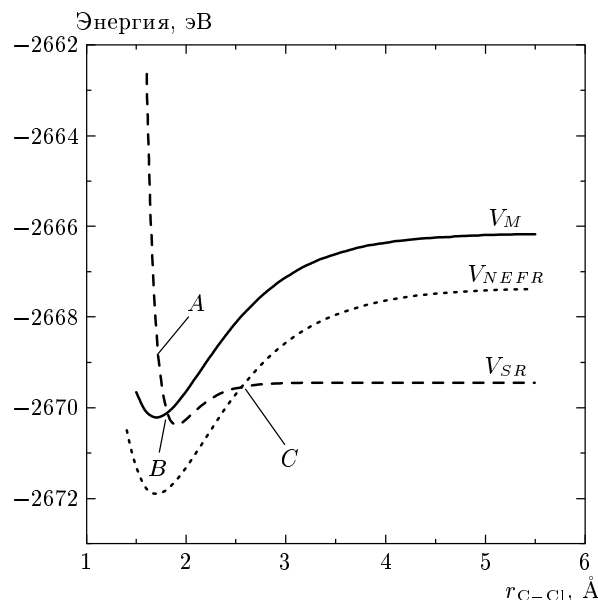


Рис. 3. Схематическое представление кривых потенциальной энергии молекулы и отрицательного иона для двух первых резонансов при диссоциативном захвате электрона как функций длины связи C-Cl молекулы $1Cl-C_{14}O_2H_8$

$$\frac{d^2 v_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] v_l = 0. \tag{3}$$

В результате сложения сил притяжения и отталкивания электрон оказывается в потенциальной яме, отделенной от сплошного спектра барьером ко-

Параметры потенциалов модели и результаты расчетов рассеяния медленных электронов на многоатомных молекулах по механизму резонанса формы

№	Молекула	EA (эВ)	U (эВ)	r^- (Å)	r_{tp} (Å)	ℓ	E_{exp} (эВ)	E_{calc} (эВ)	τ_{calc} ($c \cdot 10^{-15}$)	τ_{calc}^0 ($c \cdot 10^{-15}$)
1	Cl ₂	2.40	10.12	2.38	3.5	2	2.50	1.93	3	1.2
2	Br ₂	2.42	8.93	2.60	4.2	2	1.40	1.31	5	1.6
3	I ₂	2.33	7.52	2.93	5.5	2	0.90	0.75	12	2.2
4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ O ₂	1.99	14.02	2.75	5.2	3	1.35	1.69	14	1.4
5	AQ	1.59	8.27	3.72	9.2	3	0.44	0.54	110	3.4
6	2OH-AQ	1.64	8.07	3.79	10.0	3	0.34	0.46	170	3.8
7	2NH ₂ -AQ	1.49	7.80	3.82	9.1	3	0.40	0.54	100	3.6
8	1NH ₂ -AQ	1.46	7.90	3.78	8.7	3	0.56	0.60	80	3.2
9	1Cl-AQ	1.71	8.22	3.77	10.4	3	0.27	0.43	200	3.8
10	2Br-AQ	1.81*	8.04	3.86	13.0	3	0.20	0.27	600	4.6
11	1I-AQ	1.55*	6.82	4.2	14.5	3	0.25	0.21	1200	3.4
12	ClC ₆ H ₅	-0.55*	3.23	2.94	9.5	3	0.74	0.5	6	2.8
13	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	1.26	9.69	3.28	5.9	3	0.90	1.29	15	2.0
14	<i>p</i> -IC ₆ H ₄ NO ₂	2.05*	11.15	3.18	7.4	3	0.7	0.85	60	2.4
15	C ₆₀	2.66	6.79	6.32	8.0	3	0.70	0.70	12	5.2
					11.6	6	1.50	1.20	140	4.0
16	4NH ₂ ,5NH ₂ -C ₆ H ₂ N ₂ S	2.06*	5.67	5.15	9.0	4	1.0	0.93	40	3.6
17	5NH ₂ -C ₆ H ₃ N ₂ S	3.22*	7.87	4.55	9.8	4	1.1	0.78	140	3.4

Примечание. EA — энергия сродства молекулы к электрону, U — глубина потенциальной ямы; r^- — радиус ямы, r_{tp} — классическая точка поворота, ℓ — орбитальный момент электрона; E_{exp} , E_{calc} — экспериментальная и расчетная энергии электрона, соответствующие резонансному состоянию, τ_{calc} — время задержки электрона в области молекулы вследствие резонанса, τ_{calc}^0 — двукратное время свободного пролета области внутри потенциального барьера; AQ = C₁₄O₂H₈. Экспериментальные данные получены в нашей лаборатории (ЛФАС ИФМК УНЦ РАН) за исключением соединений 1–3 [21], 4 [9], 15 [13].

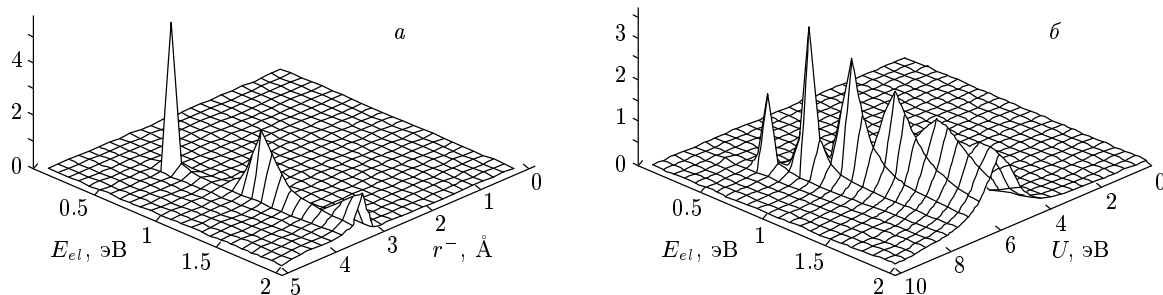


Рис. 4. Сечение захвата *f*-волны ($\ell = 3$) падающего электрона: *a* — как функция его энергии E_{el} и радиуса потенциальной ямы r^- при фиксированной глубине $U = 7.9$ эВ; *b* — как функция энергии электрона и глубины ямы при фиксированном радиусе $r^- = 3.78$ Å

нечной ширины (рис. 2). Конфигурация барьера и энергия электрона E определяют время жизни отрицательного иона. На рис. 2 приведены профили сечения захвата электронов по механизму резонанса формы для молекулы фуллерена C_{60} . Как видно из таблицы, согласие с экспериментом вполне удовлетворительное. Следует заметить, что расчет сечений необходим для количественной оценки времени жизни резонанса формы. При этом формально мы имеем дело с расчетом сечения упругого рассеяния электрона на модельном потенциале, а в эксперименте регистрируются осколочные отрицательные ионы или долгоживущие молекулярные ионы, т. е. результат неупругого рассеяния, не имеет значения. В самом деле, Комптон [9, 13] показал, что если время жизни резонанса формы превышает период колебаний ядер в ионе, то становятся возможными такие изменения геометрии иона, которые делают его стабильным относительно автоотщепления электрона, терм иона располагается ниже терма молекулы (рис. 3). Образование иона происходит в точке A по механизму резонанса формы. При $\tau > 10^{-14}$ с ион начинает движение по терму V_{SR} в сторону точки пересечения B с термом молекулы V_M . Минув точку B , ион становится стабильным относительно выброса электрона и способен безызлучательным переходом в окрестности точки C релаксировать в основное электронное состояние, терм колебательно возбужденного фешбаховского резонанса V_{NEFR} . Таким образом, в эксперименте могут наблюдаться долгоживущие молекулярные отрицательные ионы, как, например, в случае производных антрахинона [17, 22]. Оценка времени жизни резонанса формы, выполненная формально для случая упругого рассеяния, вполне корректна.

Таким образом, в данной модели существуют всего три параметра: 1) ширина потенциальной ямы, 2) глубина этой потенциальной ямы, описывающая притяжение электрона к молекуле, 3) симметрия волновой функции дополнительного электрона во временно живущем отрицательном ионе. При этом два первых параметра определяются объемом молекулы и энергией электронного сродства. Отметим, что ни один из этих параметров не является подгонным и не берется из каких-либо спектральных данных, связанных с измерением сечения захвата электрона молекулой. А значит, возможности подгонки отсутствуют. Тем не менее результаты оценки времени жизни резонанса формы выглядят вполне разумными (см. таблицу).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Разработанная методика была применена для интерпретации масс-спектров отрицательных ионов резонансного захвата электронов следующими молекулами: двухатомные молекулы галогенов (1–3), парабензохинон (4), производные антрахинона (5–11), замещенные бензола (12–14), фуллерен C_{60} (15), бензотриадиазолы (16,17). Результаты представлены в таблице. Во всех рассмотренных случаях согласие расчетных величин энергий резонансов с экспериментом вполне разумное, а расчетные времена жизни резонанса формы достаточны для образования фрагментарных ионов, наблюдаемых в масс-спектрах отрицательных ионов.

Из рис. 1 хорошо видно, что парциальная волна с $\ell = 6$ встречается с барьером на расстоянии около 12 \AA (классическая точка поворота r_{tp}), где несферичность рассеивающего потенциала «не слишком заметна». Понятно, что чем ниже энергия резонанса формы, тем больше расстояние, на котором начинается взаимодействие электрона с молекулой, и тем более достоверным будет результат расчета. При этом, разумеется, задача точного расчета сечения захвата электрона молекулой не ставится, поскольку главной задачей является оценка времени жизни резонанса формы. Приведенные примеры говорят в пользу того, что модель объединенного аниона дает вполне адекватные результаты для достаточно больших молекул, которые практически никогда не исследуются точными методами, например в теории R -матрицы.

Следует подчеркнуть, что разработанная методика расчетов времен жизни резонанса формы весьма критична к выбору параметров модели. На рис. 4 приведены зависимости сечения захвата электрона от радиуса сферической потенциальной ямы (a) и ее глубины (b). Легко видеть, что резонансные пики возникают лишь в очень узком интервале значений радиусов и только при вполне определенных глубинах ямы. Это говорит о том, что нужно соблюдать крайнюю осторожность при выборе этих параметров. Наш опыт показывает, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при вычислении радиуса ямы по данным о плотности вещества и использовании величины сродства к электрону, измеренной экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии отрицательных ионов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модель сферической потенциальной ямы применена для количественной оценки времени жизни резонанса формы. Рассмотрение проведено в приближении объединенного атома, что позволило выявить три основных параметра, определяющих процесс рассеяния электронов на молекулах: энергия сродства к электрону, радиус ямы и симметрия нижней вакантной молекулярной орбитали. Эти величины являются «наблюдаемыми» в отличие от существующих подходов, использующих формальные модельные параметры.

Для всех молекул, за исключением двухатомных молекул галогенов, в надтепловой области энергий электронов наблюдаются резонансы формы, имеющие времена жизни, достаточные для образования долгоживущих отрицательных ионов. Это свидетельствует о том, что модель объединенного аниона работает тем лучше, чем больше размеры молекулы-мишени.

Из оценки времен жизни ясно, что резонанс формы способен дожить до начала ядерных движений без выброса электрона. При этом отрицательный молекулярный ион, согласно модели Комптона [9], после релаксации в основное электронное состояние превращается в колебательно-возбужденный молекулярный отрицательный ион с запасом колебательной энергии, состоящей из энергии сродства к электрону, тепловой энергии молекулы-мишени и кинетической энергии захваченного электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-16578).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Хвостенко, *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии*, Наука, Москва (1981), с. 159.
2. I. I. Fabricant, *Dissociative Recombination*, ed. by V. R. Rove et al., Plenum Press, New York (1993), p. 195.
3. G. A. Gallup, Y. Xu, and I. I. Fabricant, *Phys. Rev. A* **57**, 2596 (1998).
4. R. S. Wilde, G. A. Gallup, and I. I. Fabricant, *J. Phys. B* **32**, 663 (1999).
5. I. I. Fabrikant, S. A. Kalin, and A. K. Kazansky, *J. Chem. Phys.* **95**, 4966 (1991).
6. J. Simons and K. D. Jordan, *Chem. Rev.* **87**, 535 (1987).
7. I. I. Fabrikant and H. Hotop, *Phys. Rev. A* **63**, 022706 (2001).
8. Г. Месси, *Отрицательные ионы*, Мир, Москва (1979), с. 754.
9. C. D. Cooper, W. T. Naff, and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **63**, 2752 (1975).
10. Е. Е. Никитин, *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*, Химия, Москва (1970), с. 228.
11. T. Skalicky, C. Chollet, N. Pasquier, and M. Allan, in *Proc. Int. Symp. Electron-Molecule Collisions and Swarms*, ed. by I. Fabrikant et al., USA, Lincoln (2001), p. 103.
12. E. Tossati and N. Manini, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 61 (1994).
13. J. Huang, H. S. Carman, and R. N. Compton, *J. Phys. Chem.* **99**, 1719 (1995).
14. Г. Герцберг, *Электронные спектры и электронные структуры многоатомных молекул*, Мир, Москва (1969), с. 772.
15. Л. П. Филиппов, *Методы расчета и прогнозирования свойств веществ*, Изд-во Московского университета, Москва (1988), с. 252.
16. А. И. Фокин, Е. П. Нафикова, Г. С. Ломакин, Н. Л. Асфандиаров, <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/029>, с. 412.
17. N. L. Asfandiarov, A. I. Fokin, V. G. Lukin et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13**, 1116 (1999).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989), с. 767.
19. C. Brink, L. H. Andersen, P. Hvelplud et al., *Chem. Phys. Lett.* **233**, 52 (1995).
20. Т. Ву, Т. Омура, *Квантовая теория рассеяния*, Наука, Москва (1969), с. 451.
21. W. C. Tam and S. F. Wong, *J. Chem. Phys.* **68**, 5626 (1978).
22. N. L. Asfandiarov, V. S. Fal'ko, V. G. Lukin et al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 1869 (2001).