

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. А. И. ГЕРЦЕНА

На правах рукописи

ВОРОНОВ ЯРОСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕУПРУГИХ
СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ И ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С АТОМАМИ И
ИОНАМИ ВОДОРОДА**

Научная специальность: 1.3.3. Теоретическая физика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор

А. К. Беляев

Санкт-Петербург

2023

Содержание

Введение	5
Глава 1. Теоретические методы исследования неупругих процессов, происходящих при низкоэнергетических атомных столкновениях	18
§ 1.1 Вводные замечания	18
§ 1.2 Стандартный адиабатический подход Борна-Оппенгеймера	20
§ 1.3 Методы расчёта электронной структуры молекул	30
1.3.1 Вариационные методы	30
1.3.2 Асимптотические методы	34
§ 1.4 Методы исследования ядерной динамики	38
1.4.1 Метод перепроецирования	40
1.4.2 Модель Ландау-Зинера	42
1.4.3 Метод токов вероятности	46
1.4.4 Многоканальная формула	51
§ 1.5 Расчёт сечений и констант скорости	57
Глава 2. Учёт тонкой структуры энергетических уровней при атомных столкновениях	62
§ 2.1 Вводные замечания	62
§ 2.2 Учёт тонкой структуры энергетических уровней атомов II группы таблицы Менделеева при столкновениях с водородом	63
§ 2.3 Заключительные замечания	82
Глава 3. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода	84
§ 3.1 Вводные замечания	84
§ 3.2 Адиабатические потенциальные энергии молекулы OH	86

§ 3.3 Исследование неадиабатической ядерной динамики.....	88
§ 3.4 Анализ сечений неупругих процессов в столкновениях O+N ..	97
§ 3.5 Анализ констант скорости неупругих процессов в столкнове- ниях O+N	107
§ 3.6 Заключительные замечания	122

Глава 4. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов кальция с атомами и ионами

водорода	129
§ 4.1 Вводные замечания.....	129
§ 4.2 Исследование неупругих процессов, происходящих при атом-атомных столкновениях Ca + H, а также ион-ионных столкновениях Ca ⁺ + H ⁻	131
4.2.1 Адиабатические потенциальные энергии квазимолекулы CaH	131
4.2.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики методом прыгающих токов вероятности.....	131
4.2.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов	134
§ 4.3 Исследование неупругих процессов, происходящих при ион-атомных столкновениях Ca ⁺ + H, Ca + H ⁺ , а также ион-ионных столкновениях Ca ²⁺ + H ⁻	143
4.3.1 Адиабатические потенциальные энергии молекулярного иона CaH ⁺	144
4.3.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики методом прыгающих токов вероятности.....	144
4.3.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов	148

§ 4.4 Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях катионов кальция с атомами и анионами водорода $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ с учётом тонкой структуры энергетических уровней.....	153
4.4.1 Адиабатические потенциальные энергии квазимолекулярного иона CaH^+ в JJ-представлении ...	154
4.4.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики в рамках многоканального подхода	157
4.4.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов	157
§ 4.5 Заключительные замечания	161
Глава 5. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов лития с атомами и ионами водорода	164
§ 5.1 Вводные замечания	164
§ 5.2 Адиабатические потенциальные энергии молекулы LiH	166
§ 5.3 Исследование неадиабатической ядерной динамики в молекуле LiH с усреднением по массам изотопов лития. Анализ сечений и констант скорости.....	167
§ 5.4 Исследование влияния замены изотопов на величины сечений и констант скорости неупругих процессов при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li} + \text{H}/\text{D}/\text{T}$	175
§ 5.5 Заключительные замечания	189
Заключение	193
Список литературы	197

Введение

Неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов, молекул, ионов различных химических элементов, определяют свойства газовых и плазменных сред, таких как среды газовых лазеров, атмосферы планет, фотосферы звёзд и проч. Астрофизические исследования играют большую роль в современной науке, поскольку позволяют узнать и понять законы и эволюцию Вселенной. Суть астрофизических исследований была и остаётся неизменной – получение спектров в различных диапазонах электромагнитных волн. На основании полученных спектров поглощения можно делать выводы о качественном и количественном составе звёзд.

Основной источник спектров – звёзды. Спектр звёзд представляет собой непрерывный спектр излучения с линиями поглощения. Качественный состав определить довольно легко, ведь каждый химический элемент обладает уникальным спектром, позволяющим отличить его от других элементов. Но определение количественного состава – задача довольно сложная. Поскольку экспериментально наблюдаются только спектры, то анализ количественного состава возможен на основании исследования характеристик спектральных линий поглощения – ширины, глубины, формы. На эти характеристики влияет множество факторов. Поэтому необходимо построить модель спектральных линий элемента и, варьируя параметры, получить совпадение моделируемой линии и экспериментально наблюдаемой. Поскольку параметров много, и различные их комбинации могут приводить к одному и тому же результату, необходимо определить как можно большее количество неизвестных параметров, каким-либо образом рассчитав точные или приблизительные их значения.

Таковыми параметрами являются константы скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов с другими частицами. Основную роль играют столкновения с атомами и ионами водорода, что обусловлено большой концентрацией этих частиц в фотосферах звёзд, а также с электронами. В частности, учёт неупругих столкновений играет большую роль в случае, когда речь идёт о звёздах спектральных классов F, G, K с низ-

ким содержанием тяжёлых элементов¹, поскольку для таких случаев применение при моделировании предположения о локальном термодинамическом равновесии приводит к неудовлетворительным результатам (см., например, недавние работы [1, 2]). Необходимо учитывать отклонение от локального термодинамического равновесия, и точность констант скорости неупругих процессов может весьма существенно влиять на конечный результат.

Поэтому исследование и анализ неупругих процессов, происходящих при низкоэнергетических ($10^{-2} - 10^2$ эВ) столкновениях тех или иных атомов и ионов с атомами и ионами водорода важен для астрофизических исследований (см., например, [3–5]). Подтверждением этого является большая потребность в таких данных (см., например, [3, 6]). Для наиболее точного количественного определения состава фотосфер звёзд необходимы наиболее точные данные о неупругих процессах, а именно сечения и константы скорости этих процессов. Такие данные можно получить как из эксперимента, так и из теоретических расчётов. Однако уровень технического развития на данный момент не позволяет получать полную информацию о неупругих процессах при низких энергиях столкновения, ограничиваясь только информацией о столкновениях ионов (см., например, недавние работы [7–10]), в то время как информация о столкновениях нейтральных атомов нередко более важна, поскольку спектральные линии именно таких процессов хорошо наблюдаемы. Поэтому теоретические исследования неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов при низких энергиях, на сегодняшний день являются практически единственным источником информации о сечениях и константах скорости неупругих процессов, а значит актуальны.

Зачастую из-за недостатка точных данных о константах скорости неупругих процессов, получаемых в рамках физически обоснованных квантовых методов, астрофизики используют полуклассическую формулу Дравина [11, 12] в виде, предложенном Стинбуком и Холвегером [13] для оценки величин констант скорости. В работе Барклема и др. [14] показано, что

¹Т. н. низкой металличностью, при этом под металлами подразумеваются элементы тяжелее гелия.

применение этой формулы, являющейся модификацией классической формулы Томпсона для расчёта сечений ионизации при электронном ударе, для расчёта сечений неупругих процессов, происходящих при столкновениях с водородом, физически не обосновано и приводит к отличиям на несколько порядков от величин сечений, полученных квантовыми методами из первых принципов (или даже к нулевым значениям сечений для процессов перезарядки, которым соответствуют наибольшие величины сечений, см., например, [15–18]). По этой причине применение физически обоснованных методов для исследования неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, и получение надёжных характеристик неупругих процессов **актуально**.

Наиболее точные значения констант скорости можно получить посредством полного квантового расчёта. Наибольшее распространение при исследовании медленных неупругих столкновений получил стандартный адиабатический подход Борна-Оппенгеймера, предложенный в 1927-м году в работе [19]. Основная идея данного подхода заключается в том, что из-за большой разницы масс электронов и ядер возможно разделить движение быстро движущихся электронов и медленно движущихся ядер. В рамках этого подхода решение столкновительной задачи разделяется на два этапа: расчёт электронной структуры квазимолекулы при фиксированных ядрах и расчёт ядерной динамики. Большим недостатком точных квантовых расчётов является их времязатратность и большие вычислительные мощности, необходимые для расчётов. Например, одна только электронная задача может рассчитываться месяцами для элементов со сложной электронной структурой, таких как элементы группы железа (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), которые имеют значительное количество энергетических уровней и весьма разветвлённую тонкую структуру, что в совокупности приводит к необходимости расчёта сотен молекулярных термов, в то время как расчёт даже десятка термов с помощью квантово-химических методов из первых принципов – весьма ресурсоёмкая и времязатратная задача. Расчёт ядерной ди-

намики также довольно сложен и зачастую сопряжён с рядом технических сложностей, обусловленных численными методами решения (см., например, [20]). По этим причинам существуют различные модельные методы решения как электронной задачи, так и ядерной динамики. Эти модельные методы позволяют довольно быстро получить хорошую оценку констант скорости неупругих процессов с наибольшими величинами сечений неупругих процессов с точностью до одного порядка величины по сравнению с квантовыми расчётами из первых принципов (см., например, [21,22]). Зачастую именно неупругие процессы с наибольшими величинами сечений и констант скорости наиболее важны при моделировании в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия (см., например, [3]).

Данная работа посвящена теоретическому исследованию низкоэнергетических неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, различными модельными методами. **Объектом** исследования являются атомы и ионы различных химических элементов. **Предметом** исследования являются неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, а также сечения и константы скорости неупругих процессов.

Целью работы является исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов лития, кальция, кислорода с атомами и ионами водорода, расчёты сечений и констант скорости неупругих процессов возбуждения, девозбуждения, перезарядки, а также дальнейшее обобщение асимптотического метода учёта тонкой структуры на случай элементов II группы периодической таблицы Менделеева (щелочноземельных металлов). Для достижения поставленных целей были решены следующие **задачи**:

1. Проведён поиск и анализ литературы, касающейся проведённых ранее исследований неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов лития, кальция, кислорода с атомами и ионами водорода, а также проанализирована актуальная литература, посвя-

щённая проблемам моделирования спектров атомов и ионов лития, кальция, кислорода в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия.

2. Исследованы и проанализированы электронные структуры квазимолекул LiH , OH , CaH , а также молекулярного иона CaH^+ , полученные различными исследовательскими группами квантово-химическими методами из первых принципов.
3. Рассчитаны полные вероятности неадиабатических переходов (из всех возможных начальных состояний во все конечные состояния среди рассматриваемых), происходящих при столкновениях атомов и ионов лития, кальция, кислорода с атомами и ионами водорода различными методами (многоканальной формулой, методом токов вероятности).
4. Рассчитаны сечения неупругих процессов возбуждения, девозбуждения, перезарядки, суммарно 1432 неупругих процесса. Из них 56 процессов для столкновений лития с водородом; 240 для столкновений кислорода с водородом, исследованных методом токов вероятности, и 292 процесса, исследованных с помощью многоканальной формулы; 110 для столкновений нейтрального кальция с водородом; 272 для столкновений иона кальция с водородом в LS представлении и 462 в JJ представлении.
5. Рассчитаны константы скорости всех вышеперечисленных неупругих процессов.
6. Проанализированы полученные результаты, а именно сечения и константы скорости неупругих процессов.
7. Проведено дальнейшее обобщение асимптотического метода учёта тонкой структуры энергетических уровней на случай элементов II группы таблицы Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

1. Наибольшие величины сечений и констант скорости соответствуют неупругим процессам нейтрализации в каналы рассеяния, характеризующиеся энергией связи электрона в атоме ≈ 2 эВ, что показано на примере столкновений лития, кальция, кислорода с водородом, что согласуется с предсказаниями упрощённой модели.
2. Наличие областей неадиабатичности, расположенных на малых межъядерных расстояниях, оказывает существенное влияние на величины сечений и констант скорости процессов с участием высоковозбуждённых состояний, в то время как для состояний, характеризующихся энергией связи электрона в атоме ≈ 2 эВ, это влияние незначительно.
3. Учёт неадиабатических переходов в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями $A^+ + H^-$, практически не влияет на величины сечений и констант скорости процессов, имеющих большие значения ($> 10^{-8}$ см³/с), но может существенно влиять на константы скорости процессов со значениями $< 10^{-9}$ см³/с.
4. Для некоторых процессов, характеризующихся величинами констант скорости $< 10^{-9}$ см³/с, сечения при низких энергиях столкновения в основном определяются неадиабатическими переходами в молекулярных симметриях, отличных от симметрий ионного состояния.

Результаты, полученные в ходе данного научного исследования, важны для моделирования звёздных фотосфер (в особенности для звёзд спектральных классов F, G, K, характеризующихся низкой металличностью) в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия.

Научная новизна данной работы обусловлена следующим:

1. Впервые квантовым методом токов вероятности и по многоканальной формуле рассчитаны характеристики неупругих процессов, такие как сечения и константы скорости, происходящих при медленных столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода, с

использованием потенциальных энергий квазимолекулы ОН, полученных квантово-химическими методами из первых принципов.

2. Впервые квантовым методом токов вероятности получены сечения и константы скорости для неупругих столкновений $\text{Ca} + \text{H}^+$, $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ (всего для 240 парциальных процессов) с использованием потенциальных энергий молекулярного иона CaH^+ , полученных с помощью квантово-химических расчётов из первых принципов.
3. Впервые с помощью многоканальной формулы получены сечения и константы скорости для неупругих столкновений $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ с учётом тонкой структуры энергетических уровней (всего для 462 парциальных процессов) с использованием потенциальных энергий молекулярного иона CaH^+ , полученных с помощью квантово-химических расчётов из первых принципов и модифицированных в рамках асимптотической модели учёта тонкого расщепления энергетических уровней.
4. Квантовым методом токов вероятности получены уточнённые сечения и константы скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и катионов лития с атомами и анионами водорода. Исследовано влияние замены изотопов лития (${}^6\text{Li} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$) и водорода (${}^1\text{H} \leftrightarrow {}^2\text{H} \leftrightarrow {}^3\text{H}$) при столкновениях на величины сечений и констант скорости неупругих процессов.
5. Квантовым методом токов вероятности (стохастическая версия алгоритма) получены полные вероятности неадиабатических переходов, сечения и константы скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях кальция с водородом с использованием потенциальных энергий квазимолекулы CaH , полученных квантово-химическими методами из первых принципов с учётом областей неадиабатичности, расположенных на относительно малых межъядерных расстояниях.

6. Модифицированный асимптотический метод учёта тонкой структуры, предложенный в работах [23,24], получил дальнейшее обобщение для столкновений с водородом элементов II группы таблицы Менделеева.

Теоретическая значимость данной работы состоит в том, что использовались модели, базирующиеся на квантовых представлениях об атомных столкновениях, в результате чего были получены новые знания о механизмах неупругих процессов при атомных столкновениях, данные о неупругих процессах, происходящих при столкновениях лития, кислорода, кальция с водородом, а также получил дальнейшее развитие модифицированный асимптотический метод учёта тонкой структуры энергетических уровней в столкновениях элементов II группы таблицы Менделеева с водородом.

Практическая значимость работы обусловлена следующим:

1. Рассчитаны сечения и константы скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов лития, кальция, кислорода с атомами и ионами водорода, необходимые для дальнейшего использования при моделировании фотосфер звёзд в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия и получения более точных данных о количественном составе фотосфер звёзд.
2. Написаны и отлажены компьютерные программы, предназначенные для расчёта полных вероятностей неадиабатических переходов из выбранного начального состояния в заданное конечное состояние методом токов вероятности (детерминистическая и стохастическая версии алгоритма), а также сечений и констант скорости неупругих процессов. Стохастическая версия алгоритма использует технологию CUDA, предназначенную для параллельных вычислений на GPU (что позволяет либо значительно увеличить точность при сохранении того же времени расчёта, либо значительно уменьшить время расчёта при сохранении точности получаемых результатов, либо получить некоторое ускорение расчётов при небольшом увеличении точности в сравнении с расчётами на CPU).

Связь темы с планом научных работ. Данная диссертационная работа является частью научных исследований кафедры теоретической физики и астрономии и лаборатории атомной и молекулярной физики теоретического отдела НИИ физики РГПУ им А. И. Герцена.

Данная работа была поддержана грантами:

1. Государственное задание Министерства науки и высшего образования № 3.1738.2017/ПЧ 2017-2019, руководитель проф. Беляев А. К.
2. Грант РФФИ № 17-13-01144 2017-2019, руководитель проф. Беляев А. К.
3. Государственное задание Министерства просвещения № 2020-0026 2020-2022, руководитель проф. Гороховатский Ю. А., руководитель подгруппы проф. Беляев А. К.
4. Грант фонда развития теоретической физики и математики БАЗИС, руководитель проф. Беляев А. К.
5. Грант РФФИ № 20-33-90047 "Аспиранты", руководитель проф. Беляев А. К.

Достоверность и научная обоснованность результатов и выводов диссертации обеспечивается четкой формулировкой поставленных задач, использованием надёжных квантовых методов для расчета ядерной динамики, а также сотрудничеством с международными научными группами, занимающимися решением задач квантовой химии и являющимися экспертами в данной области. В данной работе использовались следующие теоретические методы исследования: подход Борна-Оппенгеймера; модель Ландау-Зинера; метод токов вероятности; многоканальная формула; асимптотический метод построения адиабатических потенциальных энергий; модифицированный асимптотический метод, учитывающий тонкое расщепление энергетических уровней атомов.

Все указанные методы физически обоснованы и корректны. Подход Борна-Оппенгеймера является фундаментальным методом исследования медленных столкновений атомов и ионов друг с другом. Остальные методы, использованные в данной научной работе, построены в рамках подхода Борна-Оппенгеймера. Модель Ландау-Зинера является аналитическим решением для системы двух взаимодействующих адиабатических термов и позволяет определить вероятность неадиабатического перехода из одного состояния в другое при однократном прохождении системой области неадиабатичности. В рамках модели Ландау-Зинера был разработан метод токов вероятности, позволяющий вычислить полную вероятность неадиабатического перехода из выбранного начального состояния в заданное конечное состояние при наличии многих состояний. В частном случае учёта только лишь областей неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием, становится возможным в рамках метода токов вероятности получить аналитическую формулу расчёта полной вероятности неадиабатического перехода из выбранного начального состояния в заданное конечное. Асимптотический метод позволяет рассчитать адиабатические потенциальные энергии, учитывая только области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием (многokrатно было показано, что наибольший вклад в величины сечений и констант скорости неупругих процессов вносят неадиабатические переходы в областях неадиабатичности, обусловленных именно ионно-ковалентным взаимодействием, что также подтверждается в данной работе).

Личный вклад автора в получение представленных научных результатов состоит в следующем:

1. Проанализирована актуальная литература по тематике исследования.
2. Проанализированы и подготовлены для использования в расчётах квантово-химические данные (электронная структура квазимолекул OH , LiH , CaH , квазимолекулярного иона CaH^+).

3. Проведены расчёты полных вероятностей неадиабатических переходов из каждого начального состояния в каждое конечное для всех перечисленных квазимолекул.
4. По полученным вероятностям рассчитаны сечения и константы скорости неупругих процессов возбуждения, девозбуждения, перезарядки.
5. По тематике научной работы подготовлены и опубликованы 9 статей в международных рецензируемых научных журналах.
6. Асимптотическая модель модифицирована для случая учёта тонкой структуры энергетических уровней при столкновениях с водородом элементов II группы таблицы Менделеева.

Основное содержание и результаты проведённой научной работы отражены в следующих публикациях в международных рецензируемых журналах:

1. Voronov Ya. V. et. al. Atomic data on inelastic processes in boron-hydrogen collisions with accounting for fine structure / Ya. V. Voronov, S. A. Yakovleva, A. K. Belyaev // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2023 [25].
2. Voronov Ya. V. et. al. Isotopic effects in low-energy lithium-hydrogen collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov // Physical Review A. – 2021. – Vol. 104, №2. – Article ID 022812 [26].
3. Voronov Ya. V. et. al. Solar oxygen abundance / M. Bergemann, R. Hoppe, E. Semanova, M. Carlsson, S. A. Yakovleva, Ya. V. Voronov, M. Bautista, A. Nemer, A. K. Belyaev, J. Leenaarts, L. Mashonkina, A. Reiners, M. Ellwarth // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2021. – Vol. 508. – P. 2236–2253 [27].
4. Voronov Ya. V. et. al. Inelastic processes in calcium-hydrogen ionic collisions with account for fine structure / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov,

S. A. Yakovleva // *Physical Review A*. – 2019. – Vol. 100. – Article ID 062710 [24].

5. Voronov Ya. V. et.al. Inelastic excitation and charge transfer processes for oxygen in collision with H atoms / A. Mitrushchenkov, M. Guitou, A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov, N. Feautrier // *Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 150. – Article ID 064312 [28].
6. Voronov Ya. V. et.al. Inelastic processes in oxygen–hydrogen collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov, A. Mitrushchenkov, M. Guitou, N. Feautrier // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. – 2019. – Vol. 487. – P. 5097–5105 [29].
7. Voronov Ya. V. et. al. Data on Inelastic Processes in Low-energy Calcium–Hydrogen Ionic Collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov, F. X. Gadéa // *The Astrophysical Journal*. – 2018. – Vol. 867. – Article ID 87 (7pp) [30].
8. Voronov Ya. V. et. al. Atomic Data on Inelastic Processes in Low-energy Lithium–Hydrogen Collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov // *The Astrophysical Journal*. – 2018. – Vol. 868. – Article ID 86 (6pp) [31].
9. Voronov Ya. V. et. al. Atomic Data on Inelastic Processes in Calcium–Hydrogen Collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov, S. A. Yakovleva, A. Mitrushchenkov, M. Guitou, N. Feautrier // *The Astrophysical Journal*. – 2017. – Vol. 851. – Article ID 59 (5pp) [32].

Также результаты были представлены на следующих международных научных конференциях:

1. Международная конференция «Звезды, планеты и их магнитные поля» (17–21 сентября 2018 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад «Расчёты атомных данных о неупругих процессах при столкновениях различных химических элементов с водородом».

2. Международная конференция «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии», симпозиум "The Periodic Table through Space and Time" (9-13 сентября 2019 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад «Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen».
3. Международная конференция «Physics of Stars and Planets: atmospheres, activity and magnetic fields» (16-20 сентября 2019 года, Шамахинская Астрофизическая Обсерватория им. Н. Туси, Шамахи, Азербайджан). Стендовый доклад «Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen».

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из Введения, 5 содержательных глав и Заключения. Полный объём составляет 214 страницы, в том числе 48 рисунков, 11 таблиц и Список литературы (151 источник).

Глава 1. Теоретические методы исследования неупругих процессов, происходящих при низкоэнергетических атомных столкновениях

§ 1.1 Вводные замечания

Теоретические методы исследования неупругих процессов, происходящих при медленных столкновениях атомов и ионов, играют большую роль в физике газовых и плазменных сред. Несмотря на то, что за последние десятилетия технический прогресс существенно продвинул вперёд экспериментальные исследования медленных столкновений ионов (см., например, работы по исследованию процессов нейтрализации в столкновениях $\text{Li}^+ + \text{D}^-$ [7, 8], $\text{Mg}^+ + \text{D}^-$ [9], $\text{Na}^+ + \text{D}^-$ [10], и др.), экспериментальные методы исследования столкновений нейтральных атомов при низких энергиях ($< (1-10)$ эВ) всё ещё требуют дальнейшего развития технологий и практически нереализуемы на текущий момент.

Одним из важных приложений теории медленных атомных столкновений является астрофизика. Наблюдение спектров различных звёзд и численное моделирование этих спектров позволяет определить как качественный состав звёзд, так и определить количественное содержание того или иного элемента в фотосфере звезды. Для этого зачастую используется предположение о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР), однако для звёзд определённых типов моделирование в предположении ЛТР приводит к недостоверным результатам. Для таких звёзд необходимо использовать моделирование в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия (не-ЛТР).

При моделировании фотосфер звёзд в условиях не-ЛТР необходимо учитывать процессы столкновений с атомами, ионами, электронами. Особую значимость представляют столкновения с водородом, поскольку именно водород является самым распространённым элементом во Вселенной.

Поэтому исследование и анализ неупругих процессов, происходящих при столкновениях тех или иных атомов и ионов с атомами и ионами водорода, важны для астрофизических исследований (см., например, [3–5]). Подтверждением этого является большая потребность в таких данных (см., например, [3, 6]). Поэтому теоретические исследования низкоэнергетических атомных столкновений на текущий момент являются крайне востребованными для получения характеристик атомных процессов.

Зачастую из-за недостатка наиболее физически достоверных данных о константах скорости неупругих процессов, получаемых в рамках квантовых методов, астрофизики используют полуклассическую формулу Дравина [11–13] для оценки величин констант скорости, применение которой для процессов столкновения с водородом физически не обосновано [14]. Неоднократно было показано (см., например, [3, 14, 15, 33]), что точность получаемых результатов недостаточна для применения этих данных при моделировании спектров звёзд: для процессов возбуждения-девозбуждения константы скорости могут быть как завышены, так и занижены на несколько порядков; в то же время, для процессов перезарядки формула Дравина даёт нулевые значения констант скорости, хотя квантовые расчёты показывают, что именно для этих процессов характерны наибольшие величины констант скорости (см., например, [15–18] и др.). В то же время, моделируемые спектры весьма чувствительны к входным данным. Зачастую астрофизики вводят масштабировующий фактор, который подбирают эмпирически, для разных систем он разный. По этой причине применение физически обоснованных методов для исследования неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, и получение надёжных характеристик неупругих процессов является крайне актуальной задачей.

В данной работе рассматриваются неупругие процессы:

- возбуждения: $A + B \rightarrow A^* + B$;
- девозбуждения или снятия возбуждения: $A^* + B \rightarrow A + B$;

- перезарядки или переноса электрона: $A^+ + B \rightarrow A + B^+$.

Отдельно также выделим два важных частных случая процессов перезарядки:

- взаимная нейтрализация: $A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$;
- образование ионных пар: $A + B \rightarrow A^+ + B^-$.

В данной главе приведён обзор различных теоретических методов исследования атомных столкновений, которые были использованы автором в данной работе. Особое внимание уделено именно модельным методам, поскольку вся работа выполнена с помощью различных модельных методов в рамках подхода Борна-Оппенгеймера. Большая часть главы посвящена методам исследования ядерной динамики, именно они рассмотрены наиболее подробно. Также в общих чертах рассмотрены методы, которые автор считает важным упомянуть.

Под медленными атомными столкновениями понимаются столкновения атомов с энергией столкновения в диапазоне примерно от 0.01 до 100 эВ, что соответствует температурам газа и плазмы в диапазоне от примерно 10^2 до 10^6 К. Везде в диссертации, если не сказано обратное, используется атомная система единиц, в которой заряд электрона, масса электрона и редуцированная постоянная Планка равны единице. Единица длины – боровский радиус $r_B = 0.529 \text{ \AA}$.

§ 1.2 Стандартный адиабатический подход Борна-Оппенгеймера

Поскольку точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера имеют лишь две задачи – квантовый гармонический осциллятор и атом водорода – то для решения более сложных задач необходимо руководствоваться какими-то приближениями. В общем случае при рассмотрении атомных или молекулярных столкновений приходится решать задачу с произвольным количеством тел. В случае молекулярных столкновений количество

взаимодействующих тел может измеряться десятками и сотнями тысяч (для сложных органических соединений). Для атомных столкновений это количество заметно меньше, но всё равно измеряется десятками и даже сотнями. Ситуация с атом-атомными столкновениями (или атом-ионными, или ион-ионными), которые далее и будут рассматриваться, упрощается ещё тем, что в общем случае рассматриваются два ядра и некоторое количество электронов.

Рассмотрим столкновения двух атомов. Рассматривать будем стационарную задачу, поскольку при столкновениях двух атомов явной зависимости от времени в операторах и волновых функциях нет, хотя в общем случае можно рассматривать и нестационарное уравнение Шрёдингера. Для решения стационарной задачи об атомных столкновениях необходимо решить уравнение Шрёдингера:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{tot}\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.1)$$

где полная волновая функция системы $\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R})$ зависит от координат всех электронов \vec{r} ($\vec{r} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$) и координат всех ядер \vec{R} ($\vec{R} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{\tilde{N}}\}$). Будем использовать координаты Якоби для описания сталкивающихся атомов. Вектор межъядерного расстояния \vec{R} проведён от центра масс одного ядра к центру масс другого. Первая электронная координата \vec{r}_1 отсчитывается от центра масс системы «ядро» - «ядро» к первому электрону, \vec{r}_2 – от центра масс системы «центр масс «ядро» - «ядро»» - «первый электрон» ко второму электрону, и так далее, в зависимости от того, сколько тел рассматривается. Большим достоинством этой системы координат является возможность рассматривать задачи многих тел.

Одним из наиболее распространённых приближений при рассмотрении столкновительных процессов является стандартный адиабатический подход Борна-Оппенгеймера [19]. Идея данного подхода заключается в том, что при относительно небольших энергиях движения атомов можно выделить медленнодвижущуюся подсистему, состоящую из ядер, и быстродвижущую-

юся подсистему, состоящую из электронов. Подобное приближение выглядит оправданным, поскольку из-за большой разницы масс электрона и ядра (уже для атома водорода эта разница составляет примерно 1800 раз) существенно различаются их скорости (примерно на три порядка). Поэтому для быстро движущихся электронов ядра выглядят почти покоящимися, и при бесконечно малом изменении межъядерного расстояния электроны успевают практически мгновенно перестроить свою конфигурацию.

Тогда всю изначальную задачу об атомных столкновениях можно разделить на две подзадачи:

- I: нахождение электронных волновых функций и электронных потенциальных энергий при фиксированных ядрах;
- II: решение задачи ядерной динамики и нахождение ядерных волновых функций с учётом полученных в первой задаче электронных волновых функций.

Запишем гамильтониан изначального уравнения (1.1) без учёта взаимодействий спин-орбита и спин-спин в системе центра масс для системы, состоящей из двух ядер и k электронов:

$$\hat{H} = \hat{T}^M + \hat{T}^\mu + \sum_{i=1}^k \hat{T}_i^e + \hat{U}^{nn} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \hat{U}_{ij}^{ee} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^k \hat{U}_{ij}^{ne}, \quad (1.2)$$

где \hat{T}^M – оператор кинетической энергии движения центра масс, \hat{T}^μ – оператор кинетической энергии движения фиктивной частицы с приведённой массой ядер $\mu = \frac{M_{n1}M_{n2}}{M_{n1}+M_{n2}}$, \hat{T}_i^e – операторы кинетической энергии движения электронов, \hat{U}^{nn} – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядер, \hat{U}_{ij}^{ee} – операторы потенциальной энергии взаимодействия электронов друг с другом, \hat{U}_{ij}^{ne} – операторы потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядрами. В дальнейшем не будем рассматривать движение системы как целого, то есть не будем учитывать оператор кинетической энергии движе-

ния центра масс \hat{T}^M , поскольку нас будут интересовать только внутренние состояния системы.

В рамках подхода Борна-Оппенгеймера на первом этапе считается, что ядра покоятся. Выделим в явном виде так называемый электронный гамильтониан, состоящий из всех операторов потенциальной энергии, а также всех операторов кинетической энергии движения электронов:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^k \hat{T}_i^e + \hat{U}^{nn} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, j \neq i}^k \hat{U}_{ij}^{ee} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^k \hat{U}_{ij}^{ne}, \quad (1.3)$$

На первом этапе решения задачи об атомных столкновениях в рамках подхода Борна-Оппенгеймера решается задача на собственные значения и собственные функции электронного гамильтониана:

$$\hat{H}_e \phi_j(\vec{r}, R) = U_j(R) \phi_j(\vec{r}, R), \quad (1.4)$$

причём отметим, что волновая функция $\phi_j(\vec{r}, R)$ называется адиабатической молекулярной электронной волновой функцией и зависит от межъядерного расстояния R как от параметра. $U_j(R)$ называются адиабатическими молекулярными потенциальными энергиями, или электронными термами.

На втором этапе будем решать изначальное уравнение (1.1) с учётом результатов, полученных на первой этапе. Представим полную волновую функцию $\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R})$ в виде разложения по парциальным волнам:

$$\Psi^{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_J \sum_{M_J} \Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.5)$$

где J и M_J – квантовые числа полного углового момента системы и его проекции на межъядерную ось. Каждую парциальную волну возможно разложить по некоторому ортонормированному базису, при этом в общем случае учитываются как дискретные, так и непрерывные состояния. Выберем в качестве базиса собственные функции электронного гамильтониана (1.3),

пренебрегая при этом сплошным спектром². Тогда парциальная волна будет представлять собой произведение ядерной $\chi_j(\vec{R})$ и электронной $\phi_j(\vec{r}, R)$ волновых функций:

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \chi_j(\vec{R}) \phi_j(\vec{r}, R) . \quad (1.6)$$

Из волновой функции (1.6) хотелось бы в явном виде выделить радиальную ядерную волновую функцию $F_j(R)$. В общем случае это можно сделать через обобщённые сферические гармоники (см., например, [34]):

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \sum_{\Lambda} \frac{F_{j\Lambda}(R)}{R} I_{j\Lambda}(\vec{r}, \vec{R}) , \quad (1.7)$$

где обобщённые сферические гармоники $I_{j\Lambda}(\vec{r}, \vec{R})$:

$$\begin{aligned} I_{j\Lambda}(\vec{r}, \vec{R}) = & \cos(M_J \varphi) \Theta_{JM_J \Lambda \mathbf{q}}(\theta) \phi_{j\Lambda \mathbf{s}}(\vec{r}, R) + \\ & + i \sin(M_J \varphi) \Theta_{JM_J \Lambda -\mathbf{q}}(\theta) \phi_{j\Lambda -\mathbf{s}}(\vec{r}, R) , \end{aligned} \quad (1.8)$$

описывающие движение электронов и угловую часть ядерного движения, $F_{j\Lambda}(R)$ – радиальная ядерная волновая функция, описывающая радиальное движение, а Λ – модуль квантового числа проекции орбитального момента электронов молекулы на межъядерную ось, $s = \pm 1$ – квантовое число чётности волновой функции при отражении электронных и ядерных координат в плоскости xz , $q = s \times t = \pm 1$ – квантовое число чётности.

Для случая Σ -симметрии сферические гармоники представляют собой угловые функции, и тогда ядерная волновая функция может быть представлена как произведение радиальной $F_j(R)/R$ и угловой $Y_{JM_J}(\theta, \varphi)$ волновых функций:

$$\chi_j(\vec{R}) = \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) . \quad (1.9)$$

²Это оправдано в данной работе, поскольку не рассматриваются реакции ионизации, т. е. с отрывом электрона.

Рассмотрим более подробно случай Σ -молекулярной симметрии, поскольку на практике этот случай оказывается крайне важным. Подставим волновую функцию (1.6) в (1.1) с учётом ядерной волновой функции (1.9) и получим:

$$(\hat{T}^\mu + \hat{H}_e) \sum_j \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}, R) = E_{tot} \sum_j \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}, R). \quad (1.10)$$

Оператор кинетической энергии движения ядер содержит оператор Лапласа в сферических координатах:

$$\hat{T}^\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{R^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (1.11)$$

Причём угловая часть, с точностью до константы, совпадает с оператором квадрата полного углового момента:

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (1.12)$$

Тогда можно записать:

$$\hat{T}^\mu = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hat{J}^2}{\hbar^2 R^2} \right] = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2}. \quad (1.13)$$

Угловые функции $Y_{JM_J}(\theta, \varphi)$ являются собственными для оператора \hat{J}^2 :

$$\hat{J}^2 Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = \hbar^2 J(J+1) Y_{JM_J}(\theta, \varphi). \quad (1.14)$$

Тогда, действуя оператором кинетической энергии на функцию (1.6), получим:

$$\begin{aligned} \hat{T}^\mu \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R \frac{F_i(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) + \\ &+ \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \frac{F_i(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Теперь, подставив (1.15) в (1.10), домножим слева на комплексно-сопряжённую электронную функцию $\phi_k^*(\vec{r}; R)$ и проинтегрируем по всем электронным координатам \vec{r} :

$$\begin{aligned} &\sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{T}^\mu \right| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle + \\ &+ \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{H}_e \right| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle = \\ &= E \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

Рассмотрим подробнее каждое из слагаемых и учтём ортонормированность электронных волновых функций $\langle \phi_k(\vec{r}; R) | \phi_j(\vec{r}; R) \rangle = \delta_{kj}$:

1. Слагаемое, содержащее оператор кинетической энергии движения ядер:

$$\begin{aligned} &\sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{T}^\mu \right| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle = \\ &= \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + \frac{\hat{j}^2}{2\mu R^2} \right| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\frac{\hat{j}^2}{2\mu R^2} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} Y_{JM_J}(\theta, \varphi). \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left(\frac{F_j(R)}{R} \phi_j(\vec{r}; R) \right) = \\
 & = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 F_j(R)}{\partial R^2} \phi_j(\vec{r}; R) + 2 \frac{\partial F_j(R)}{\partial R} \frac{\partial \phi_j(\vec{r}; R)}{\partial R} + \frac{\partial^2 \phi_j(\vec{r}; R)}{\partial R^2} F_j(R) \right).
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

Введём обозначения для радиальных матричных элементов неадиабатической связи:

$$\begin{aligned}
 \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle &= D_{kj}(R), \\
 \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle &= DD_{kj}(R).
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

Отметим, что диагональный матричный элемент $D_{jj}(R)$ строго равен нулю, тогда как $DD_{jj}(R)$ нулю не равен и называется адиабатической поправкой. Тогда получим:

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \right) F_k(R) = \\
 & = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_j D_{kj}(R) \frac{\partial F_j(R)}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_j DD_{kj}(R) F_j(R).
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

2. Слагаемое, содержащее полную энергию системы:

$$\begin{aligned}
 & E \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle = \\
 & = E \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = E \frac{F_k(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi).
 \end{aligned} \tag{1.22}$$

3. Слагаемое, содержащее электронный гамильтониан:

$$\begin{aligned}
 & \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{H}_e \right| \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle = \\
 & = \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \hat{H}_e \right| \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = \\
 & = \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| U_j(R) \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = \quad (1.23) \\
 & = \sum_j \left\langle \phi_k(\vec{r}; R) \left| \phi_j(\vec{r}; R) \right\rangle U_j(R) \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) = \\
 & = U_k(R) \frac{F_k(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi).
 \end{aligned}$$

В итоге получим систему связанных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U_k(R) - E \right) F_k(R) = \\
 & = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_{j \neq k} D_{kj}(R) \frac{\partial F_j(R)}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_j DD_{kj}(R) F_j(R). \quad (1.24)
 \end{aligned}$$

Введём эффективную потенциальную энергию $U_j^{eff}(R)$:

$$U_j^{eff}(R) = U_j(R) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + DD_{jj}(R), \quad (1.25)$$

где $DD_{jj}(R)$ – адиабатическая поправка. Тогда уравнение (1.24) примет окончательный вид:

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_k^{eff}(R) - E \right) F_k(R) = \\
 & = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_{j \neq k} D_{kj}(R) \frac{dF_j(R)}{dR} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{j \neq k} DD_{kj}(R) F_j(R). \quad (1.26)
 \end{aligned}$$

Отметим также, что матрица $D_{kj}(R)$ является антисимметричной.

В общем же случае необходимо брать волновую функцию в виде (1.7). Тогда можно получить общий вид системы связанных дифференциальных уравнений второго порядка [34]:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_{k\Lambda}(R) + \frac{\hbar^2 (J(J+1) - \Lambda^2)}{2\mu R^2} - E_{tot} \right] F_{k\Lambda} = \\
 & = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_j \left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \phi_{j\Lambda t}(\vec{r}; R) \right\rangle \frac{\partial F_{j\Lambda}(R)}{\partial R} + \\
 & + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_j \left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \phi_{j\Lambda t}(\vec{r}; R) \right\rangle F_{j\Lambda}(R) - \\
 & - \frac{1}{2\mu R^2} \sum_j \left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| \hat{L}_\xi^2 + \hat{L}_\eta^2 \right| \phi_{j\Lambda t}(\vec{r}; R) \right\rangle F_{j\Lambda}(R) - \\
 & - \frac{\hbar \sqrt{(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)}}{\mu R^2} \sum_j \left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| -i\hat{L}_\eta \right| \phi_{j\Lambda+1t}(\vec{r}; R) \right\rangle F_{j\Lambda+1}(R) - \\
 & - \frac{\hbar \sqrt{(J-\Lambda+1)(J+\Lambda)}}{\mu R^2} \sum_j \left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| i\hat{L}_\eta \right| \phi_{j\Lambda-1t}(\vec{r}; R) \right\rangle F_{j\Lambda-1}(R) , \\
 & \tag{1.27}
 \end{aligned}$$

где первые три строки не отличаются от уравнения (1.24) (за исключением того, что в явном виде в центробежном члене появилось слагаемое Λ^2), четвёртая, пятая и шестая строки соответствуют матричным элементам кориолисова взаимодействия как между термами одной симметрии (четвёртая строка), так и между термами разной симметрии (пятая и шестая строки). Это справедливо для адиабатического представления, но в ещё более общем случае смешанного представления могут появиться ненулевые матричные элементы электронного гамильтониана вида:

$$\left\langle \phi_{k\Lambda t}(\vec{r}; R) \left| \hat{H}_e \right| \phi_{j\Lambda t}(\vec{r}; R) \right\rangle F_{j\Lambda}(R) .$$

Перейдём теперь к более подробному рассмотрению методов решения как первого, так и второго этапов решения задачи об атомных столкновениях в рамках подхода Борна-Оппенгеймера.

§ 1.3 Методы расчёта электронной структуры молекул

1.3.1 Вариационные методы

В рамках стандартного адиабатического подхода на первом этапе решения задачи об атомных столкновениях решается так называемая электронная задача (1.4): решаются уравнения на собственные значения и собственные функции электронного гамильтониана (1.3) для всех рассматриваемых состояний:

$$\hat{H}_e(\vec{r})\phi_j(\vec{r}; R) = U_j(R)\phi_j(\vec{r}; R), \quad (1.28)$$

где \hat{H}_e – электронный гамильтониан (1.3), $U_j(R)$ – адиабатическая молекулярная потенциальная энергия состояния j , $\phi_j(\vec{r}; R)$ – адиабатическая молекулярная электронная волновая функция j -го состояния, зависящая от всех электронных координат \vec{r} и межъядерного расстояния R (как от параметра).

Расчёт электронной структуры атомов и молекул основывается на вариационном принципе, суть которого заключается в нахождении с помощью итерационной процедуры минимума функционала G вида:

$$G_j[\{\Psi(\vec{r}, R)\}] = \langle \Psi_j(\vec{r}, R) | \hat{H}_e | \Psi_j(\vec{r}, R) \rangle, \quad (1.29)$$

$$U_j(R) = \min(G_j[\{\Psi(\vec{r}, R)\}]), \quad (1.30)$$

то есть в пределе вариация функционала δG должна равняться нулю. При конкретных численных расчётах выбирается некоторое значение ε , которое определяет точность расчёта, тогда $\delta G < \varepsilon$. Здесь Ψ_j – нормированные волновые функции состояния системы:

$$\langle \Psi_k | \Psi_j \rangle = \delta_{kj}, \quad (1.31)$$

где δ_{kj} – символ Кронекера.

Важным вопросом является выбор пробной (начальной) волновой функции. Изначально Д. Хартри в работе [35] предложил рассмотреть задачу многих электронов в приближении самосогласованного поля, то есть в предположении, что каждый из электронов движется в некотором усреднённом поле всех других электронов и ядер. Волновая функция системы строится как произведение одноэлектронных волновых функций каждого электрона:

$$\Psi^{elec}(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_N(\vec{r}_N) . \quad (1.32)$$

Однако такая функция не является антисимметричной относительно перестановок частиц, хотя известно, что волновые функции фермионов антисимметричны. Поэтому В. Фок предложил строить волновую функцию с помощью определителя Слейтера [36], чтобы она была антисимметричной:

$$\Psi^{elec}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} , \quad (1.33)$$

в результате чего точность расчётов повысилась за счёт появления ещё одного слагаемого – обменного интеграла, учитывающего обменное взаимодействие электронов. Применение вариационного принципа для волновой функции вида (1.33) составляет суть метода самосогласованного поля Хартри-Фока. Также существуют и модификации метода Хартри-Фока, такие как метод Хартри-Фока-Боголюбова (обобщение с учётом волновых функций пар частиц), метод Хартри-Фока-Дирака (обобщение для релятивистского случая) и другие. Но в конечном счёте все эти методы являются итерационными методами последовательного приближения к минимуму функционала $G[\{\Psi(\vec{r}, R)\}]$, и требуют длительного времени расчёта и больших вычислительных мощностей.

Существуют другие методы расчёта электронных структур молекул, которые в ряде случаев являются более точными, чем методы Хартри-Фока. Это так называемые пост-Хартри-Фоковские методы, учитывающие корреляции электронов. Здесь можно выделить следующие группы методов:

1. Методы конфигурационного взаимодействия (Configuration Interaction, или CI). В этих методах волновая функция строится не как определитель Слейтера, а как линейная комбинация определителей Слейтера, соответствующих различным электронным конфигурациям в атоме. В этом случае с помощью итерационной процедуры находятся оптимальные значения коэффициентов разложения по детерминантам Слейтера.
2. Методы самосогласованного поля (Self-Consistent Field, или SCF). Эти методы являются, по сути, обобщением метода Хартри-Фока, но учитывают существование различных электронных конфигураций. В рамках данной группы методов также с помощью итерационной процедуры находятся оптимальные значения как коэффициентов разложения, так и самих электронных конфигураций.
3. Теория возмущений Мёллера-Плессета (Møller-Plesset perturbation theory, или MP). Сильно упрощая, в рамках этих методов вводится оператор электронной корреляции как возмущение системы в дополнение к обычному невозмущённому электронному гамильтониану. В нулевом порядке теория MP совпадает с методом Хартри-Фока.
4. Методы связанных кластеров (Coupled Cluster, или CC). Основная идея данного класса методов заключается в учёте электронной корреляции с помощью экспоненциального множителя перед волновой функцией, в показателе которого находится специальный кластерный оператор.

Подробнее об этих методах можно узнать, например, в работах [37, 38].

Отдельно упомянем метод функционала электронной плотности, являющийся логическим продолжением модели Томаса-Ферми. Данный метод хорошо описан в работах [39, 40]. Суть его заключается в рассмотрении

электронной плотности, то есть плотности вероятности обнаружения электронов в той или иной области пространства. Это заметно упрощает задачу, поскольку рассмотрение электронной волновой функции, зависящей от $3N$ координат, заменяется рассмотрением электронной плотности, зависящей только от трёх пространственных координат, что приводит к уменьшению времени расчёта.

Метод берёт своё начало в 1927 году, когда Л. Томас и Э. Ферми впервые рассчитали энергию атома как сумму его кинетической энергии, представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом. Энергия взаимодействия также выражалась через электронную плотность. Однако такой подход оказался недостаточен и приводил к плохим количественным предсказаниям, поскольку никак не было учтено обменное взаимодействие. П. Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса-Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие (это слагаемое также имело вид функционала электронной плотности).

В основе данного метода лежат две теоремы Хоэнберга-Кона. Первая из них доказывает, что свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью, зависящей от трех пространственных координат. Вторая теорема доказывает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния. Несмотря на то, что изначально эти две теоремы сформулированы только для основного состояния, они могут быть обобщены на случай возбуждённых состояний путём введения зависимости от времени.

Несмотря на заметный прогресс в развитии метода функционала электронной плотности, этот метод всё ещё имеет ряд проблем с правильным учётом обменного взаимодействия и электронной корреляции, поэтому он не является универсальным и подходит не для всех систем. К тому же, метод функционала плотности подходит в основном для расчётов основного и низколежащих состояний.

1.3.2 Асимптотические методы

Для исследования неадиабатической ядерной динамики необходимо учитывать многие состояния, в том числе и высоковозбуждённые, поскольку одной из проблем при расчёте сечений является полнота базиса электронных молекулярных волновых функций (подробнее см. ниже, в §1.4.1). Все вышеперечисленные методы сталкиваются с проблемами при расчётах потенциальных энергий и молекулярных электронных волновых функций высоковозбуждённых состояний, решение которых не всегда возможно. К тому же эти методы расчёта являются по своей сути итерационными методами последовательного приближения к минимуму функционала, они требуют больших вычислительных и временных затрат. В этой связи возникает необходимость использовать приближённые модельные методы расчёта электронной структуры молекул.

В данной части Главы будут рассмотрены некоторые из них, получившие большое распространение при практических расчётах столкновений различных элементов с водородом. Данные методы являются асимптотическими, то есть они позволяют определить потенциальную энергию взаимодействия атомов при относительно больших межъядерных расстояниях, превышающих характерные размеры атомов. Отметим, что в монографии Б. М. Смирнова [41] довольно подробно рассмотрены асимптотические методы в теории медленных атомных столкновений.

Одним из асимптотических методов является асимптотический подход, предложенный А. К. Беляевым в работе [16] и в дальнейшем развитый в работах [21, 42]. Данный метод позволяет рассчитать адиабатические молекулярные потенциальные энергии в приближении только ионно-ковалентного взаимодействия, пренебрегая ковалентно-ковалентным взаимодействием. Данный метод не позволяет получить молекулярные электронные волновые функции состояний молекулы.

Суть данного метода заключается в следующем. Сначала строится электронный гамильтониан как функция от межъядерного расстояния в адиабатическом базисе. Диагональные элементы этого гамильтониана соответ-

ствуют энергиям молекулярных состояний. На больших и асимптотических межъядерных расстояниях это $\approx U_j^{asympt}$ для ковалентных термов и $\approx -\frac{1}{R} + U_{ion}^{asympt}$ для ионного терма³. На малых расстояниях добавляется кулоновское отталкивание как для ионного, так и для ковалентных термов. Как было упомянуто выше, учёт антисимметризации в электронных волновых функциях в методе Хартри-Фока приводит к появлению обменных интегралов и обменного взаимодействия, имеющих чисто квантовую природу и не имеющих классических аналогов. В данном методе учёт обменного взаимодействия осуществляется приближённо, как дополнительное слагаемое вида $C_1 \exp(-C_2 R)$, что повышает точность рассчитанных электронных структур. Можно также учесть и диполь-дипольное взаимодействие атомов, но вычисления показывают, что для ковалентных состояний вкладом этих сил для квазимолекул вида $A + H$ можно пренебречь, поскольку они заметно проявляются при довольно малых расстояниях, т. к. убывают пропорционально $1/R^6$.

Недиагональные матричные элементы электронного гамильтониана, ответственные за взаимодействие термов, можно определять с помощью различных формул. Одной из таких формул является формула Олсона-Смита-Байера [43] для одноэлектронной перезарядки в виде, предложенном в работе [44]:

$$H_{jk}^{OSB}(R) = \beta_{jk} \sqrt{I_{A^*} I_{H^-}} R \exp(-0.86 \beta_{jk} R), \quad (1.34)$$

где I_{A^*} – энергия связи электрона в возбуждённом атоме A^* , I_{H^-} – энергия связи электрона в ионе H^- , R – межъядерное расстояние, а $\beta_{jk} = \frac{\sqrt{I_{A^*}} + \sqrt{I_{H^-}}}{\sqrt{2}}$. Эта формула получила распространение за счёт простоты и хорошей точности получаемых результатов (см., например, [16]).

Отметим, что в работе [45] приведено сравнение результатов, получаемых с помощью различных формул определения матричных элементов ионно-ковалентного взаимодействия на примере столкновений $H^- + H^+$. В этой работе результаты квантовых расчётов из первых принципов сравниваются с формулами Олсона-Смита-Байера (три варианта), формулой Смир-

³В атомной системе единиц.

нова [46, 47] и формулой Янева [48]. Авторы приходят к заключению, что формула Янева даёт наиболее близкий к квантовым расчётам результат (см. Таблицу 1 в [45], разница составляет не более 15%). Из Таблицы 1 в [45] также видно, что формула (1.34) также позволяет получить значения как положения центров областей неадиабатичности, так и величины матричных элементов неадиабатической связи в центрах областей неадиабатичности, имеющие разумное согласие с квантовыми данными (разница не превышает 50%).

Нередко также возникают ситуации, когда имеет место двухэлектронный переход при неупругом процессе, и формула Олсона-Смита-Байера (1.34) не может быть напрямую применена для оценки недиагонального матричного элемента взаимодействия. В этом случае можно использовать формулу, предложенную в [42, 49]:

$$H_{jk}^{2e}(R) = [H_{jk}^{OSB}(R)]^2 \times R. \quad (1.35)$$

В итоге матрица электронного гамильтониана системы имеет вид стрелки: заполнены главная диагональ и элементы первой строки и первого столбца, отвечающие за ионно-ковалентное взаимодействие (первое состояние соответствует ионному терму, второе – первому ковалентному, третье – второму ковалентному и т. д.). Остальные матричные элементы полагаются равными нулю, что соответствует отсутствию взаимодействия ковалентных термов друг с другом. Для получения адиабатических молекулярных термов из диабатических осуществляется процедура диагонализации матрицы электронного гамильтониана. В результате получается система адиабатических молекулярных термов с одной серией последовательно расположенных областей неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием.

Другим асимптотическим методом является метод Линейной Комбинации Атомных Орбиталей (ЛКАО), предложенный и описанный в работах П. Барклема [50, 51] и являющийся дальнейшим обобщением работ

Р. Грайса, С. А. Адельмана, Д. Р. Хершбаха [52, 53], С. Д. Энсти. Основная идея данного метода заключается в использовании асимптотических атомных волновых функций, которые определяются из известных параметров атомов.

Данный метод разработан в приближении двух активных электронов, один из которых до столкновения связан с водородом, а второй – с атомом партнёра столкновения. В случае столкновений анионов водорода с катионами партнёра столкновений – оба электрона до столкновения связаны с анионом водорода. Адиабатические электронные волновые функции можно представить как линейную комбинацию некоторых адиабатических функций с коэффициентами разложения C_{jk} . Необходимо решить матричное уравнение:

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}, \quad (1.36)$$

где $\underline{\underline{H}}$ – матрица электронного гамильтониана, $\underline{\underline{S}}$ – матрица перекрывания, $\underline{\underline{C}}$ – матрица коэффициентов, а $\underline{\underline{U}}$ – диагональная матрица адиабатических молекулярных энергий.

Молекулярная волновая функция в асимптотической области может быть записана через атомные волновые функции, следуя монографии и Е. Е. Никитина и С. Я. Уманского (см. [54], формула (10.6)). Атомная волновая функция основного состояния атома водорода известна, атомная волновая функция аниона водорода может быть аппроксимирована функцией:

$$\phi_{long}^{H^-}(r) = \begin{cases} N \exp(-\gamma r)/r, & r \geq r_0 \\ 0, & r \leq r_0 \end{cases} \quad (1.37)$$

где $N = 0.333672$ а.е., $\gamma = 0.2355885$ а.е., $r_0 = 2.30986$ а.е. (см. [50, 51]). Атомные функции атомов и ионов партнёров столкновения представляются в виде произведения неизвестных радиальных и известных угловых функций. Неизвестные радиальные волновые функции в дальнейшем рассчитываются численно и становятся известными. При этом матричные элементы электронного гамильтониана и интегралы перекрывания для двух разных

ковалентных состояний полагаются асимптотически малыми. Иными словами, в рамках данного метода при расчёте электронной структуры молекул учитывается только ионно-ковалентное взаимодействие.

Таким образом могут быть построены матрица электронного гамильтониана и матрица перекрывания, которые имеют форму стрелки, как и в предыдущем асимптотическом методе. То есть теперь возможно решить уравнение (1.36). Зная коэффициенты, возможно определить адиабатические электронные волновые функции и адиабатические потенциальные энергии. Таким образом, электронная задача может быть полностью решена в рамках данного асимптотического метода. Стоит, однако, отметить, что данный метод применяется в совокупности с многоканальной формулой в рамках модели Ландау-Зинера (см. §1.4.4), что не требует нахождения радиальных матричных элементов неадиабатической связи.

§ 1.4 Методы исследования ядерной динамики

Второй этап решения задачи об атомных столкновениях в рамках стандартного адиабатического подхода Борна-Оппенгеймера – расчёт динамики системы с движущимися ядрами, с использованием результатов, полученных на первом этапе – адиабатических молекулярных потенциальных энергий $U_j(R)$ и адиабатических молекулярных электронных волновых функций $\phi_j(\vec{r}, R)$. Вновь рассмотрим Σ -молекулярную симметрию и систему уравнений (1.24), хотя дальнейшие рассуждения могут быть применены и в общем случае системы уравнений (1.27):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + U_k(R) - E \right) F_k = \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_j D_{kj} \frac{dF_j}{dR} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_k D D_{kj} F_j .$$

Радиальная ядерная волновая функция $F_k(R)$ при этом удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$\begin{aligned} F_k(R) &\longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad R \rightarrow 0, \\ F_k(R) &\longrightarrow \frac{1}{\sqrt{K_k}} (a_k^+ \exp(iK_k R) + a_k^- \exp(-iK_k R)) \quad \text{при} \quad R \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (1.38)$$

где $K_k = \sqrt{(2\mu/\hbar^2)(E - U_j(\infty))}$ – волновое число k -го канала, а a_j^\mp – амплитуды падающих и рассеянных волн.

Система связанных уравнений (1.24) решается численно. Поскольку численное решение не предполагает расчёт волновой функции до бесконечного значения межъядерного расстояния, выбирается некоторое конечное, но достаточно большое межъядерное расстояние R_{asymp} , при котором неадиабатические переходы уже не происходят. Это значение R_{asymp} определяет второй критерий сходимости сечений неупругих процессов (см. § 1.5) Можно выразить численные решения системы связанных уравнений через R -матрицу:

$$F_k(R_{asymp}) = \sum_j R_{kj} \frac{dF_j(R_{asymp})}{dR}. \quad (1.39)$$

R -матрица, в свою очередь, позволяет найти S -матрицу рассеяния:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} &= (-1)^J \exp(-i\underline{\underline{K}}R_{asymp}) \sqrt{\underline{\underline{K}}} (\underline{\underline{I}} - i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{K}})^{-1} \times \\ &\times (\underline{\underline{I}} + i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{K}}) \sqrt{\underline{\underline{K}}}^{-1} \exp(-i\underline{\underline{K}}R_{asymp}), \end{aligned} \quad (1.40)$$

где $\underline{\underline{K}}$ – диагональная матрица волновых чисел, $\underline{\underline{I}}$ – единичная матрица.

Элементы S -матрицы характеризуют полную вероятность перехода системы из одного состояния в другое:

$$P_{if} = |S_{if}|^2. \quad (1.41)$$

Зная полную вероятность неадиабатического перехода из заданного начального состояния в некоторое конечное, можно найти сечения неупругих процессов.

Однако такой квантовый метод из первых принципов имеет некоторые недостатки. Во-первых, для точных квантовых расчётов требуется значительное время и большие вычислительные мощности.

Во-вторых, поскольку для выполнения точных квантовых расчётов требуется знать все матричные элементы неадиабатической связи, невозможно рассматривать большое число молекулярных состояний по причине невозможности расчёта всех потенциальных энергий и матричных элементов неадиабатической связи. В то время как число молекулярных состояний, которые необходимо учитывать при расчётах, легко превышает несколько десятков (см., например, [55–58]), а матричных элементов – несколько сотен, а то и тысяч.

В-третьих, существует фундаментальная особенность подхода Борна-Оппенгеймера, называемая также проблемой переноса электрона, заключающаяся в существовании ненулевых в асимптотической области матричных элементов неадиабатической связи. В этом случае не существует такого асимптотического расстояния R_{asymp} , при котором прекращаются неадиабатические переходы. Это значит, что и сечения процессов бесконечно возрастают и не являются сходящимися по двум причинам: не выполняется условие на конечное расстояние R_{asymp} , так как его не существует; не выполняется условие на конечное значение квантового числа полного углового момента J_{max} , то есть количество парциальных волн бесконечно.

1.4.1 Метод перепроецирования

Для решения последней из вышеописанных проблем применяется метод перепроецирования, подробно описанный в работах [34, 59–62]. Суть данного метода заключается в следующем. В рамках стандартной процедуры решения задачи ядерной динамики, описанной выше, используются молекулярные координаты Якоби, которые не подходят для описания двух

невзаимодействующих атомов на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Для корректного описания невзаимодействующих атомов необходимо использовать атомные координаты Якоби, которые имеют связь с молекулярными. На эту проблему впервые обратили внимание Бейтс и МакКерролл в работе [63]. Для Σ -симметрии парциальная волна $\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R})$ в молекулярных координатах имеет вид (1.6):

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \chi_j(\vec{R}) \phi_j(\vec{r}, R) = \sum_j \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}, R). \quad (1.42)$$

Асимптотический вид парциальной волны в этом случае есть:

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \frac{1}{\sqrt{K_j}} \left(a_j^+ \psi_j^+(\vec{r}, \vec{R}) + a_j^- \psi_j^-(\vec{r}, \vec{R}) \right), \quad (1.43)$$

где

$$\psi_j^\pm(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{\exp(\pm i K_j R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \phi_j(\vec{r}, R) \quad (1.44)$$

– падающие и рассеянные волны.

Для описания системы двух невзаимодействующих атомов необходимо записать падающие и рассеянные волны $\psi_j^\pm(\vec{r}, \vec{R})$ в атомных координатах Якоби. Они имеют вид:

$$\psi_j^\pm(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{\exp(\pm i K_j R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \sum_k t_{jk}^\pm \phi_k(\vec{r}, R), \quad (1.45)$$

где t_{jk}^\pm – элементы так называемой t -матрицы, которые выражаются через асимптотические значения импульсов K_j , потенциальных энергий $U_j(\infty), U_k(\infty)$ и матричных элементов неадиабатической связи $D_{jk}(\infty)$:

$$t_{jk}^\pm = \delta_{jk} \pm \frac{i K_j \hbar^2}{\mu(U_j(\infty) - U_k(\infty))} D_{jk}(\infty), \quad (1.46)$$

Тогда парциальная волна запишется в виде:

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j \frac{F_j(R)}{R} Y_{JM_J}(\theta, \varphi) \sum_k t_{jk}^{\pm} \phi_k(\vec{r}, R). \quad (1.47)$$

В этом случае изменится выражение для S -матрицы:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}} = & (-1)^J \exp(-i\underline{\underline{K}}R_{asymp}) \sqrt{\underline{\underline{K}}} (\underline{\underline{t}}^+ - i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{t}}^+\underline{\underline{K}})^{-1} \times \\ & \times (\underline{\underline{t}}^- + i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{t}}^-\underline{\underline{K}}) \sqrt{\underline{\underline{K}}}^{-1} \exp(-i\underline{\underline{K}}R_{asymp}). \end{aligned} \quad (1.48)$$

Всё отличие выражения (1.48) от (1.40) заключается в t^{\pm} матрицах. Отметим, что при нулевых на бесконечности значениях матричных элементов неадиабатической связи $D_{jk}(\infty)$ матрицы t^{\pm} переходят в единичные матрицы, а выражение (1.48) переходит в (1.40).

Таким образом, метод перепроецирования позволяет решить фундаментальную проблему сходимости сечений неупругих процессов в общем случае (при наличии ненулевых на бесконечности значений матричных элементов неадиабатической связи).

1.4.2 Модель Ландау-Зинера

Определение всех необходимых данных на первом этапе в рамках подхода Борна-Оппенгеймера (адиабатических энергий и адиабатических молекулярных электронных волновых функций) является нетривиальной задачей. Нередки ситуации, когда имеются только лишь молекулярные потенциальные энергии, но неизвестны электронные волновые функции, и в такой ситуации исследование ядерной динамики посредством решения системы связанных уравнений невозможно в силу невозможности получить матричные элементы неадиабатической связи. Более того, решение системы связанных уравнений является довольно сложной и времязатратной задачей. В этой связи возникает потребность в надёжных модельных подходах,

позволяющих с хорошей точностью оценить полную вероятность перехода системы из заданного начального состояния в заданное конечное.

В общем случае неадиабатические переходы могут происходить везде на малых и промежуточных межъядерных расстояниях. Но наибольшая вероятность перехода возникает в областях сближения термов, в областях неадиабатичности. Зачастую возникают ситуации сближения двух термов в области неадиабатичности. Но возникают и ситуации, когда в одной области сближаются три и более термов. Для описания большинства неадиабатических переходов достаточно рассмотреть случай двух сближающихся термов.

Существует несколько моделей, которые описывают вероятность неадиабатического перехода в случае двух термов. Например, модель Ландау-Зинера [64–66] (линейная модель), модель Никитина [67, 68] (экспоненциальная модель), модель Демкова [69] (частный случай модели Никитина) и другие (см. также книгу [54]). Довольно широкое распространение при модельных исследованиях неадиабатических переходов получила модель Ландау-Зинера, которая описывает вероятность неадиабатического перехода в случае двух диабатических линейных пересекающихся термов с постоянным недиагональным матричным элементом. Впервые эта модель была описана Ландау в работах [64, 65] для случая адиабатической и слабой связей двух термов, а чуть позже Зинер и Штюкельберг в работах [66, 70] получили решение и для сильной связи.

Вывод описан в книге [54], а также обсуждён в работах [71–73]. В данной же работе ограничимся лишь основными результатами. Модель Ландау-Зинера сформулирована следующим образом: имеются два линейных пересекающихся диабатических терма, взаимодействие между которыми постоянно. Начало отсчёта находится в точке пересечения этих термов. Тогда при движении системы из $-\infty$ в $+\infty$ вероятность перейти из состояния 1 в состояние 2 будет описываться следующей формулой:

$$p = \exp\left(-\frac{2\pi H_{jk}^2}{\Delta F v}\right), \quad (1.49)$$

где H_{jk} – взаимодействие термов, ΔF – разность наклонов адиабатических термов, v – радиальная скорость движения ядер в точке пересечения адиабатических термов. Можно в явном виде выделить зависимость от скорости радиального движения системы в центре области неадиабатичности, выделив так называемый параметр Ландау-Зинера ξ_{LZ} :

$$\xi_{LZ}^{diab} = \frac{2\pi H_{jk}^2}{\Delta F}. \quad (1.50)$$

Эта модель позволяет описать неадиабатический переход при однократном прохождении области неадиабатичности. Поскольку модель Ландау-Зинера сформулирована для двух линейных пересекающихся адиабатических термов, то эта модель хорошо описывает неадиабатические переходы в случае, когда адиабатические термы очень сильно сближаются и имеет место квазипересечение (т. е. термы почти пересекаются). Это означает, что энергетическое расщепление в области неадиабатичности между двумя термами довольно малó. Критерии применимости модели Ландау-Зинера можно записать следующим образом:

$$\frac{2H_{jk}}{\Delta U_{\infty}} \ll 1, \quad (1.51)$$

$$\frac{\pi H_{jk}^2}{\Delta F} \ll \xi_{\infty}, \quad (1.52)$$

где ΔU_{∞} – разность асимптотических энергий термов, ξ_{∞} – параметр Месси для неадиабатической связи между термами с расщеплением ΔU_{∞} . Условие (1.51) означает, что в области неадиабатичности действительно воспроизводится картинка квазипересечения, то есть расщепление в центре области неадиабатичности значительно меньше энергетического расщепления между термами в асимптотической области. Условие же (1.52) означает, что неадиабатическая связь локализована вблизи этого квазипересечения (см. [54]).

Первое условие описывает термы с малым энергетическим расщеплением в области неадиабатичности, а второе – локализованность неадиабатической связи вблизи квазипересечения, то есть в области центра квазипересечения. Можно переписать эту формулу для случая адиабатического базиса, что было проделано в работе [74] через энергетическое расщепление $Z(R) = \Delta U(R)$ и вторую производную по межъядерному расстоянию от него $\frac{d^2 Z(R)}{dR^2}$ в центре области неадиабатичности R_C :

$$p = \exp \left(-\frac{\pi}{2\hbar v} \sqrt{\frac{Z^3(R_c)}{Z''(R_c)}} \right), \quad (1.53)$$

где параметр Ландау-Зинера:

$$\xi_{LZ}^{adiab} = \frac{\pi}{2\hbar} \sqrt{\frac{Z^3(R_c)}{Z''(R_c)}}. \quad (1.54)$$

Применение формулы (1.53) для адиабатических потенциалов позволяет избежать процедуры диабатизации, которая не является однозначной (подробнее о проблемах диабатизации см., например, в [20]).

Таким образом, модель Ландау-Зинера позволяет рассчитать вероятность неадиабатического перехода при однократном прохождении области неадиабатичности. Однако в реальных системах с большим количеством молекулярных термов количество областей неадиабатичности составляет десятки и даже сотни, к тому же система проходит каждую область неадиабатичности минимум два раза: при сближении и при разлёте. Таким образом, необходимо применять методы, которые позволяют рассчитать полную вероятность неадиабатического перехода из заданного начального состояния в заданное конечное. При этом вероятность однократного прохождения каждой из областей неадиабатичности можно рассчитывать по модели Ландау-Зинера, модели Никитина или модели Демкова.

1.4.3 Метод токов вероятности

Одним из методов исследования ядерной динамики, основанных на модели Ландау-Зинера, является метод токов вероятности, предложенный в работе [75]. Данный метод похож на метод классических траекторий, разработанный в работах [76–79] и др. для исследования динамики многоатомных систем.

Решение для волновой функции в асимптотической области известно:

$$\Psi(R \rightarrow \infty) \sim \sin(KR) = a^- \exp(-iKR) + a^+ \exp(iKR), \quad (1.55)$$

где a^- и a^+ – амплитуды падающей и рассеяной волн, K – волновое число, R – расстояние. Для волновой функции (1.6) разложение на падающую и рассеянную волны примет вид:

$$\Psi_{JM_J}(\vec{r}, \vec{R}) \sim \sum_j \frac{1}{\sqrt{K_j}} \left(a_j^- \exp(-iK_j R) + a_j^+ \exp(iK_j R) \right), \quad (1.56)$$

где j – номер состояния, K_j – волновое число состояния j .

Вероятность обнаружения системы в том или ином состоянии до или после столкновения есть квадрат модуля амплитуды волны, падающей или рассеянной соответственно:

$$\tau_j^\pm = |a_j^\pm|^2, \quad (1.57)$$

где τ_j^\pm – токи вероятности, исходящие и входящие. Граничные условия в асимптотической области для падающей волны задаются следующим образом:

$$a_i^- = 1, \quad a_{j \neq i}^- = 0, \quad (1.58)$$

то есть заселён только один начальный канал i . Тогда вероятность обнаружения системы в том или ином состоянии после разлёта в асимптотической области определяется как квадрат модуля амплитуды рассеянной волны со-

ответствующего состояния:

$$P_{if}(J, E) = \tau_f^+ = |a_f^+|^2, \quad (1.59)$$

с учётом граничных условий (1.58).

Однако решения для асимптотической области недостаточно для определения полной вероятности перехода из одного состояния в другое, так как неизвестна динамика системы на малых и средних межъядерных расстояниях, то есть неизвестно, как осуществляются неадиабатические переходы, и какие каналы после столкновения заселяются и с какой вероятностью. Для решения этой проблемы может быть использован метод токов вероятности. Суть его заключается в рассмотрении тока вероятности $\tau_j(R)$ как функции от межъядерного расстояния, чтобы проследить его динамику в процессе столкновения. В рамках подхода Демкова-Ошерова [80] полную вероятность неадиабатического перехода из одного состояния в другое $|S_{kj}|^2$ можно представить в виде произведений вероятностей однократных переходов в изолированных областях неадиабатичности, проходимых системой при движении. Важным допущением здесь является то, что области неадиабатичности считаются изолированными друг от друга, хотя это не всегда так.

Граничные условия до столкновения задаются условием (1.58), и ток вероятности $\tau_i(R \rightarrow \infty) = 1$ начинает движение в i -м канале из асимптотической области в область малых межъядерных расстояний до классической точки поворота ($R \rightarrow 0$). В процессе сближения система проходит области неадиабатичности, где осуществляются неадиабатические переходы в другие каналы. Дойдя до классической точки поворота, система начинает движение в область больших межъядерных расстояний $R \rightarrow \infty$ и снова проходит области неадиабатичности и совершает неадиабатические переходы. В конечном счёте, после разлёта в асимптотической области все энергетически открытые каналы оказываются заселёнными, и заселённость эту можно вычислить, зная динамику тока вероятности на малых межъядерных

расстояниях. При этом вероятность перехода при однократном прохождении каждой области неадиабатичности определяется в рамках модели Ландау-Зинера.

Есть два разных подхода к рассмотрению эволюции токов вероятности:

- метод ветвящихся токов вероятности (детерминистический подход): ток вероятности расщепляется в каждой области неадиабатичности на два тока, движущихся в соответствующих каналах, пропорционально вероятности перехода. При прохождении следующей области неадиабатичности каждый из расщепившихся токов вновь расщепляется на два в соответствии с вероятностью неадиабатического перехода. Таким образом, один начальный ток вероятности расщепляется на множество токов, суммирующихся для каждого j -го канала, и в итоге этот один начальный ток вероятности заселяет все энергетически открытые каналы рассеяния на разлёте;
- метод прыгающих токов вероятности (стохастический подход): ток вероятности в каждой области неадиабатичности полностью переходит в соседний канал, либо полностью остаётся в данном. Это зависит от вероятности перехода в области неадиабатичности и от случайного числа, генерируемого в интервале $[0, 1]$. Если вероятность перехода больше выброшенного случайного числа, то ток вероятности полностью перепрыгнет на соседний канал; в противном случае весь ток вероятности останется в данном канале. Таким образом, один ток вероятности заселяет только один канал в асимптотической области. Для определения полной вероятности перехода необходимо повторять процедуру расчёта для одного тока вероятности N_{tot} раз, и тогда полная вероятность неадиабатического перехода определяется следующим образом:

$$P_{if}(J, E) = \frac{N_f}{N_{tot}}, \quad (1.60)$$

где N_f – число токов вероятности, попавших в асимптотической области в канал f , N_{tot} – полное число токов вероятности.

Для метода прыгающих токов вероятности большую роль играет полное количество рассчитываемых токов вероятности N_{tot} , так как оно определяет точность получаемых значений полных вероятностей неадиабатических переходов. В практической реализации этого метода расчёт вероятности для заданных значений энергии столкновения E_{col} и полного углового момента J может занимать довольно длительное время, и приходится ограничиваться количеством токов вероятности $N = 10^4 - 10^5$.

Ситуацию облегчает то, что процедура расчёта одного тока вероятности довольно проста и занимает мало времени и вычислительных мощностей, поэтому этот метод можно реализовать с помощью технологий параллельных вычислений, таких как CUDA (Compute Unified Device Architecture) [81] для графических процессоров NVidia и OpenCL (Open Computing Language) [82] для различных графических и центральных процессоров. Как известно, центральный процессор (CPU) предназначен для эффективного последовательного исполнения набора команд, в то время как графические ускорители выполняют другую роль: они в каждый момент времени должны рассчитывать характеристики каждого пикселя на мониторе, такие как цвет, интенсивность и другие. При этом параметры каждого пикселя не зависят от параметров других пикселей, и высчитываются эти параметры одновременно для миллионов пикселей. Именно для этой задачи и разработана архитектура графических ускорителей – для обработки тысяч независимых процессов в каждый момент времени.

Расчёт каждого тока вероятности является независимым от других расчётов процессом, поэтому можно с помощью графических ускорителей реализовать расчёт сотен и тысяч токов вероятности в каждый момент времени. Хотя центральный процессор обладает большей скоростью обработки команд, использование графических ускорителей позволяет получить выигрыш во времени расчёта благодаря количеству рассчитываемых одновременно токов вероятности.

Автором диссертации была написана, оптимизирована и отлажена программа на языке программирования C++, реализующая алгоритм прыга-

ющих токов вероятности, использующая парадигму параллельных вычислений с использованием графических ускорителей (GPU) и технологию CUDA. Программа эффективно реализует алгоритм прыгающих токов вероятности, что выражается в значительном ускорении вычислений полных вероятностей неадиабатических переходов, в среднем в 30 раз на графических ускорителях NVidia GTX 1060, GTX 1070. Также данная программа позволяет существенно увеличить полное количество рассчитываемых токов вероятности при сохранении приемлемого времени расчётов для всех участвующих в ядерной динамике состояний. На текущий момент программа может за несколько недель рассчитывать все полные вероятности неадиабатических переходов для системы из ≈ 10 состояний с количеством токов вероятности $\approx 10^9$ для значений квантового числа полного углового момента J в интервале $[0, \approx 3000]$ и в диапазоне энергий столкновения $[0.01, 100]$ эВ с адаптивным шагом.

Отметим, что в численных расчётах встречаются ситуации, когда расчёт происходит слишком долго из-за большого числа учитываемых парциальных волн, вплоть до десятков тысяч J . В этом случае имеет смысл производить расчёт сечения не с шагом по квантовому числу полного углового момента $\Delta J = 1$, а с бóльшим шагом при малых значениях J . Это оправдано тем, что вероятность в этой ситуации практически не изменяется при значениях, например, J и $J + 1$, поэтому можно считать, что $P(J) = P(J + 1)$. Чтобы правильно учесть каждое слагаемое в сумме по парциальным волнам используется следующая формула (подробнее о расчётах сечений см. ниже, § 1.5):

$$\begin{aligned} \Delta J = 1 & : (2J + 1)P_{if}(J, E), \\ \Delta J > 1 & : ((2J + \Delta J)\Delta J + \Delta J(\Delta J - 1))P_{if}(J, E). \end{aligned} \tag{1.61}$$

Также стоит отметить, что автором диссертации была написана, оптимизирована и отлажена программа на языке программирования C++, реализующая алгоритм ветвящихся токов вероятности. На первый взгляд, алгоритм прыгающих токов вероятности не нужен, поскольку он имеет ограни-

чение по точности, в то время как алгоритм ветвящихся токов вероятности позволяет задать любую точность. Однако численный эксперимент показывает, что применение алгоритма ветвящихся токов вероятности лучше всего подходит для случаев, когда полная энергия выше асимптотической энергии ионного канала. В этой ситуации нет энергетически закрытых каналов и не возникают осцилляции (см. ниже, в §1.4.4). В случае осцилляций время расчёта с помощью алгоритма ветвящихся токов вероятности существенно возрастает. В то же время алгоритм прыгающих токов вероятности не испытывает проблем с расчётом полных вероятностей неадиабатических переходов при наличии осцилляций в закрытых каналах. Поэтому алгоритм прыгающих токов вероятности следует применять в тех случаях, когда при расчёте возникают энергетически закрытые каналы, а также в целом в ситуациях, когда применение алгоритма ветвящихся токов вероятности приводит к значительному времени вычислений.

1.4.4 Многоканальная формула

Другим методом, позволяющим определить полную вероятность неадиабатического перехода системы из заданного начального состояния в заданное конечное, является многоканальная формула. Этот метод имеет ряд ограничений. Во-первых, учитываются только области неадиабатичности на средних и больших межъядерных расстояниях, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием. Во-вторых, с помощью многоканальной формулы возможно рассчитать полные вероятности неадиабатических переходов для процессов $i \rightarrow f$, где $i > f$, с учётом того, что нумерация идёт от основного состояния (т. е. возможно рассчитать полные вероятности только для процессов девозбуждения и нейтрализации). В-третьих, для применения многоканальной формулы необходимым условием является определённый порядок расположения областей неадиабатичности: центр области неадиабатичности R^C между состояниями i и $i + 1$ должен быть левее центра области неадиабатичности между состояниями $i + 1$ и $i + 2$ и правее центра области неадиабатичности между состояниями $i - 1$ и i для

всех областей неадиабатичности:

$$R_{i-1,i}^C < R_{i,i+1}^C < R_{i+1,i+2}^C, \quad (1.62)$$

при условии того, что, как отмечалось выше, нумерация осуществляется от основного состояния:

$$U(\infty)_{i-1} < U(\infty)_i < U(\infty)_{i+1}, \quad (1.63)$$

Несмотря на эти недостатки, многоканальная формула обладает существенными преимуществами. Во-первых, это аналитическая формула, не требующая численного решения дифференциальных уравнений или численных расчётов эволюции токов вероятности. Во-вторых, применение многоканальной формулы для исследования неадиабатической ядерной динамики позволяет получить результаты практически мгновенно. Исследование ядерной динамики системы из десятков термов занимает считанные минуты расчётного времени на ЭВМ. В-третьих, сечения и константы скорости, полученные посредством многоканальной формулы, имеют хорошую точность для процессов с наибольшими величинами сечений и констант скорости. В работах [18, 21] было показано, что для процессов, обладающих наибольшими величинами сечений и констант скорости, отличие величин констант скорости, полученных с помощью многоканальной формулы, от данных, полученных точными квантовыми расчётами из первых принципов, не превышает одного порядка величины для процессов взаимной нейтрализации, что намного точнее результатов, получаемых с помощью формулы Дравина. Поэтому применение многоканальной формулы оправдано.

Рассмотрим вывод многоканальной формулы подробнее. Для начала рассмотрим случай двух каналов (см. Рисунок 1). Обозначим вероятность неадиабатического перехода при однократном прохождении области неадиабатичности как p . Тогда полная вероятность неадиабатического перехода P^{trans} из состояния 2 в 1 при наличии одной области неадиабатичности есть сумма двух вероятностей:

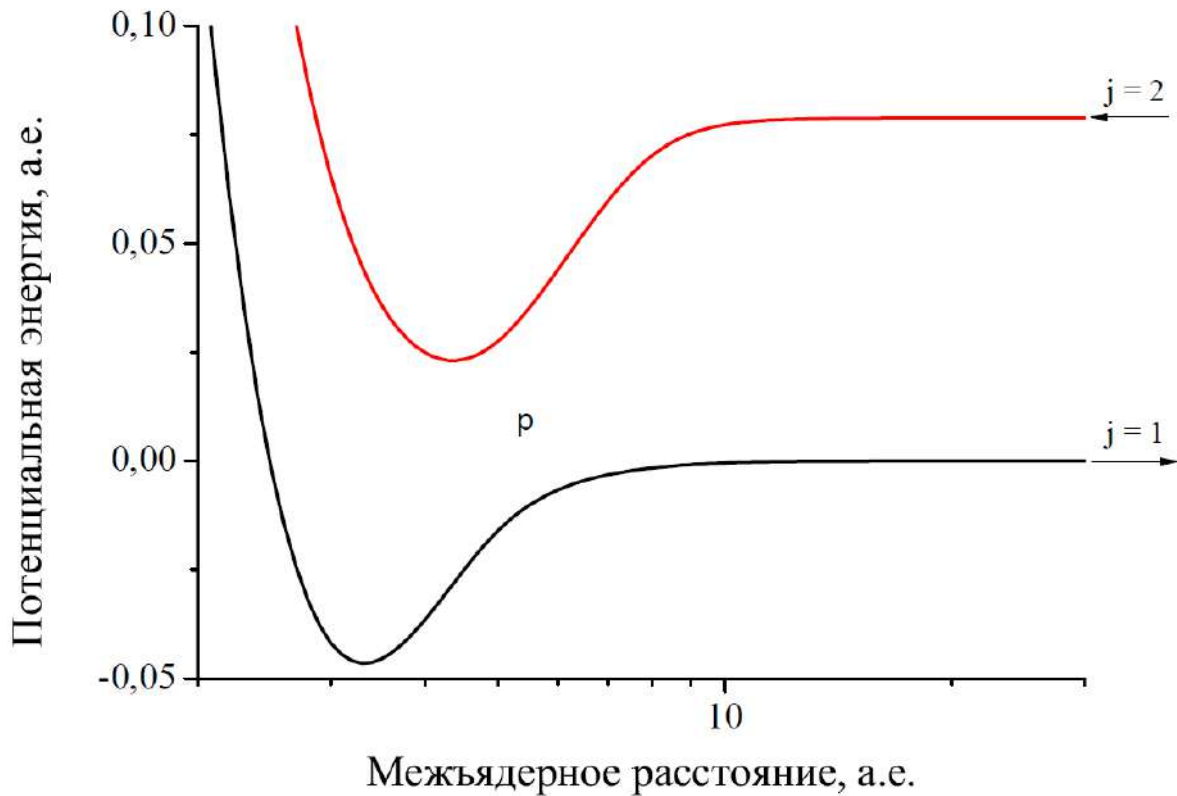


Рисунок 1. Система двух адиабатических термов.

- вероятности перейти из состояния 2 в состояние 1 при сближении и остаться в состоянии 1 при разлёте – $p(1 - p)$;
- вероятности остаться в состоянии 2 при сближении и перейти из состояния 2 в состояние 1 при разлёте – $(1 - p)p$;

то есть:

$$P^{trans} = p(1 - p) + (1 - p)p = 2p(1 - p) . \quad (1.64)$$

Многоканальная формула является обобщением на случай многих каналов. Если рассмотреть все возможные пути системы из заданного начального состояния i в заданное конечное состояние f (причём $i > f$, $i = / = ion$), то в конечном счёте можно получить формулу для полной вероятности перехода в случае, когда энергия столкновения больше асимп-

тотической энергии ионного канала:

$$P_{if}^{trans} = 2p_f(1 - p_f)(1 - p_i) \prod_{k=f+1}^{i-1} p_k \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{2(f-1)} \prod_{k=1}^m \left(-p_{f-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right) \right\}, \quad (1.65)$$

где квадратные скобки означают целую часть от числа. Нумерация вероятностей перехода в областях неадиабатичности начинается с нижнего термина: p_1 соответствует вероятности перехода из состояния 1 в состояние 2, p_2 – из 2 в 3... p_k – из k в $k+1$.

Видно, что в случае двух каналов эта формула переходит в формулу (1.64). Рассмотрим подробнее все члены в формуле (1.65):

- $2p_f(1 - p_f)$ – вероятность перехода в случае двух термов;
- $1 - p_i$ – вероятность того, что система будет осуществлять переходы в нижние состояния, обусловлено наличием каналов выше i -го;
- $\prod_{k=f+1}^{i-1} p_k$ – вклад каналов, расположенных между i -м и f -м состояниями;
- $1 + \sum_{m=1}^{2(f-1)} \prod_{k=1}^m \left(-p_{f-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right)$ – вклад, обусловленный наличием каналов ниже f -го.

В случае нейтрализации (когда $i = ion$) переходов в вышележащие каналы нет, соответственно $p_i = 0$ и $(1 - p_i) = 1$.

Если полная энергия системы меньше асимптотической энергии некоторого вышележащего состояния, то система не может выйти в это и другие вышележащие состояния. В таком случае возникают так называемые осцилляции в вышележащих состояниях, и такие состояния называют энергетически закрытыми. Рассмотрим Рисунок 2. Видно, что система может переходить в ионный канал, но энергии недостаточно для того, чтобы система вышла в ионный канал на разлёте.

При сближении, система перейдёт в ионное состояние, и дойдёт до классической точки поворота R_1 , развернётся и дойдёт до точки поворота

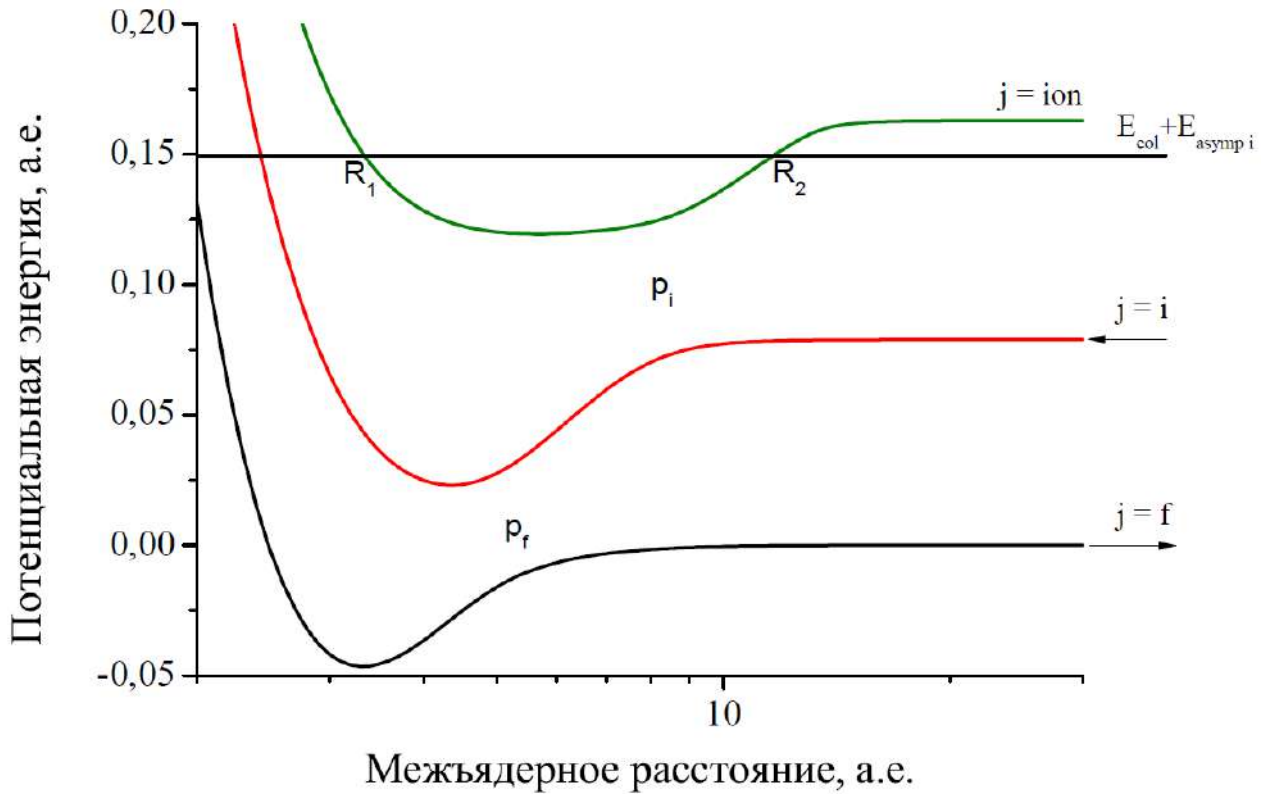


Рисунок 2. Система трёх термов в случае, когда ионный канал энергетически закрыт.

R_2 , и с вероятностью p_i выйдет в нижележащие каналы, и эта вероятность в дальнейшем перераспределится между этими каналами. При этом с вероятностью $1 - p_i$ система останется в этом же ионном канале, снова дойдёт до точки R_1 , совершит разворот, дойдёт до точки R_2 , и снова с вероятностью p_i перейдёт в нижние каналы, а с вероятностью $1 - p_i$ вновь останется в ионном канале.

Записав последовательно несколько таких шагов, можно убедиться в том, что в данном случае имеет место геометрическая прогрессия [22], и, используя формулу для суммы геометрической прогрессии и некоторые упрощения, в конечном счёте можно получить формулу нахождения полной вероятности неадиабатического перехода для случая, когда имеют ме-

сто энергетически закрытые каналы:

$$P_{tot\ if}^{trans} = P_{if}^{trans} \left\{ 1 - \frac{\prod_{k=i}^F p_k^2 \left(1 + \sum_{m=1}^{2(i-1)} \prod_{k=1}^m \left\{ -p_{i-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right\} \right)}{\sum_{m=1}^{2F} \prod_{k=1}^m \left(-p_{F+1-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right)} \right\}, \quad (1.66)$$

где буквой F обозначено полное число энергетически открытых каналов.

Также при рассмотрении неупругих столкновений важно учитывать эффект туннелирования сквозь потенциальный барьер, возникающий в области неадиабатичности. Эффективный потенциал зависит от квантового числа полного углового момента квазимолекулы, см. формулу (1.25). Соответственно, при увеличении J эффективный потенциал может в какой-то момент при $J = J_{forbidden}$ стать больше, чем полная энергия столкновения, в некоторой точке $R = R_{forbidden}$. Тогда переходы в области неадиабатичности будут энергетически закрыты с классической точки зрения. При этом при $R < R_{forbidden}$ могут существовать области, в которых полная энергия всё ещё больше эффективной потенциальной энергии. Тогда могут происходить подбарьерные переходы, и этот эффект необходимо учитывать. В работе [83] был рассмотрен учёт эффекта туннелирования сквозь потенциальный барьер. Была предложена формула, позволяющая учесть подбарьерные переходы при неупругих столкновениях простым домножением вероятности перехода в области неадиабатичности на коэффициент прохождения, который рассчитывается по формуле:

$$p_i^{tun} = \left[1 + \exp \left(-\frac{4(\mu v_i^2 + Z_i) \sqrt{\mu} \xi_i}{Z_i^{3/2}} \right) \right]^{-1}. \quad (1.67)$$

Формула (1.67) позволяет учесть подбарьерные переходы в случае, когда энергетическое расщепление в области неадиабатичности относительно большое. В случае малого расщепления эта формула не подходит, и необходимо учитывать туннелирование иначе. В общем виде коэффициент про-

хождения может быть найден по теории возмущения и выражается через функцию Эйри [83]. Запишем окончательный вид многоканальной формулы, который в дальнейшем будет использован в данной диссертации при исследовании ядерной динамики:

$$\begin{aligned}
 P_{if}^{tot} &= 2p_f(1 - p_f)(1 - p_i) \prod_{k=f+1}^{i-1} p_k \times \\
 &\times \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{2(f-1)} \prod_{k=1}^m \left(-p_{f-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right) \right\} \times \\
 &\times \left\{ 1 - \frac{\prod_{k=i}^F p_k^2 \left(1 + \sum_{m=1}^{2(i-1)} \prod_{k=1}^m \left\{ -p_{i-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right\} \right)}{\sum_{m=1}^{2F} \prod_{k=1}^m \left(-p_{F+1-\lfloor \frac{k+1}{2} \rfloor} \right)} \right\}.
 \end{aligned} \tag{1.68}$$

§ 1.5 Расчёт сечений и констант скорости

Сечения неупругих процессов рассчитываются по общеизвестным формулам (см., например, [84]):

$$\sigma_{if}(K) = \frac{\pi}{K_i^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) |S_{if}^J|^2, \tag{1.69}$$

где K – волновое число, J – квантовое число полного углового момента, S_{if}^J – недиагональный элемент матрицы рассеяния, который, будучи возведённым в квадрат, есть ни что иное, как полная вероятность неадиабатического перехода из начального состояния i в конечное состояние f . Перепишем данную формулу через энергию столкновения, а также учтём тот факт, что один канал рассеяния может порождать несколько молекулярных симметрий, в каждой из которых ядерная динамика протекает по-разному:

$$\sigma_{if}(E) = \frac{\pi \hbar^2 p_i^{stat}}{2\mu E} \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) P_{if}(J, E), \tag{1.70}$$

где E – полная энергия столкновения системы (сумма энергии столкновения и асимптотической энергии входного канала i), а p^{stat} – статистический вес, определяющий начальную заселённость канала в данной молекулярной симметрии:

$$p_i^{stat} = \frac{N^S N^L}{N_{tot}^S N_{tot}^L}, \quad (1.71)$$

где N^S – количество квантовых чисел проекций полного спина S , которые описывают рассматриваемое i -е состояние в данной симметрии, а N_{tot}^S – полное число квантовых чисел проекций полного спина, которое порождает данный канал рассеяния во всех молекулярных симметриях; аналогично для N^L и N_{tot}^L для квантового числа полного орбитального момента L .

Отметим, что сечения неупругих процессов имеют три требования для того, чтобы они имели конечные величины, т. е. сходились:

1. Полнота базиса электронных волновых функций.
2. Сходимость по квантовому числу полного углового момента.
3. Сходимость по межъядерному расстоянию.

Первое условие означает необходимость учёта при неадиабатической ядерной динамике большого числа молекулярных состояний, в том числе высоковозбуждённых молекулярных состояний. Второе условие означает, что количество парциальных волн в сумме (1.70) должно быть таким, чтобы были учтены все ненулевые слагаемые (иными словами, суммирование должно идти до такого значения $J_{max} + 1$, при котором прекращаются все неупругие процессы и остаётся только упругое рассеяние). Третье условие означает, что интегрирование дифференциальных уравнений необходимо проводить до такого значения R_{asymp} , при котором все матричные элементы неадиабатической связи обращаются в ноль.

По формуле (1.70) можно рассчитать сечение любого неупругого процесса, главное иметь всю матрицу рассеяния, или, что то же самое, знать полные вероятности неадиабатического перехода из всех начальных состоя-

ний во все конечные. Но некоторые модельные методы исследования ядерной динамики в рамках модели Ландау-Зинера не позволяют получить матрицу рассеяния или полные вероятности неадиабатических переходов для всех процессов. Например, многоканальная формула (1.68) позволяет получить только вероятности экзотермических процессов, но не эндотермических процессов. Для получения сечений эндотермических процессов (возбуждения, образования ионной пары) необходимо использовать уравнение баланса:

$$\sigma_{fi}(E) = \sigma_{if}(E - \Delta E_{if}) \frac{p_f^{stat}}{p_i^{stat}} \frac{E - \Delta E_{if}}{E}, \quad (1.72)$$

при условии $i > f$ ($U(\infty)_i > U(\infty)_j$).

Сечение, как можно видеть по формулам (1.70) и (1.72), подразумевает суммирование по квантовому числу полного углового момента J от 0 до ∞ . При численном расчёте это невозможно осуществить, суммирование будет идти до некоторого конечного значения J_{max} . Оно определяется из того условия, что при значении $J = J_{max} + 1$ все полные вероятности неадиабатических переходов будут равны нулю, то есть будет происходить только упругое рассеяние. Для модельных методов в рамках модели Ландау-Зинера это значение определяется тем условием, что для значения квантового числа полного углового момента $J_{max} + 1$ "входная" область неадиабатичности (область неадиабатичности между входным каналом и любым соседним, расположенная на наибольшем межъядерном расстоянии) становится закрытой, то есть ток вероятности не может достигнуть ни одной области неадиабатичности, в которой мог бы произойти неадиабатический переход, следовательно, возможно только лишь упругое рассеяние. Математически это условие выражается формулой (при $R \leq R_C^{init}$):

$$U_j^{eff}(R) > E_{tot}. \quad (1.73)$$

Иными словами, система не может пройти эту область неадиабатичности при движении справа налево (от $R \rightarrow \infty$ к $R \rightarrow 0$), система доходит до

классической точки поворота, меняет направление движения и движется в бесконечность, не совершив ни одного неадиабатического перехода.

Константа скорости определяется как интеграл от сечения по всему интервалу энергий столкновения, умноженному на распределение Максвелла по энергии:

$$k_{if}(T) = \sqrt{\frac{8}{\pi\mu(k_B T)^3}} \int_0^{\infty} \sigma_{if}(E) E \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE, \quad (1.74)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Для констант скорости тоже можно записать уравнение баланса и через него рассчитывать константы скорости эндотермических процессов через константы скорости экзотермических процессов:

$$k_{fi}(T) = k_{if}(T) \frac{p_f^{stat}}{p_i^{stat}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{if}}{k_B T}\right), \quad (1.75)$$

где $\Delta E_{if} = E_i^{asympt} - E_f^{asympt}$ – разность энергий асимптотических каналов i и f , опять же при условии $i > f$.

Парциальной константой скорости $k_{if}(T)$ здесь и далее называется константа скорости, рассчитанная в рамках одной молекулярной симметрии для неупругого процесса $i \rightarrow f$ по формуле (1.74) или (1.75). Полной константой скорости $K_{if}(T)$ здесь и далее называется константа скорости, просуммированная по всем молекулярным симметриям, порождаемым одновременно каналами i, f . Например, для двух каналов рассеяния 1, $A^*(np \ ^2P^o) + H(1s \ ^2S)$, и 2, $A^*(nd \ ^2D) + H(1s \ ^2S)$, существуют следующие возможные молекулярные симметрии, в рамках которых могут происходить неадиабатические переходы (без учёта вращательных матричных элементов): $1,3\Sigma^+$, $1,3\Pi$. Рассматривая неадиабатические переходы только в рамках одной и той же симметрии, получим, что существуют 4 парциальных константы скорости: $k_{12}^{1\Sigma^+}(T)$, $k_{12}^{3\Sigma^+}(T)$, $k_{12}^{1\Pi}(T)$ и $k_{12}^{3\Pi}(T)$. Полная константа скорости $K_{12}(T)$ неупругого процесса $1 \rightarrow 2$ тогда будет равна:

$$K_{12}(T) = k_{12}^{1\Sigma^+}(T) + k_{12}^{3\Sigma^+}(T) + k_{12}^{1\Pi}(T) + k_{12}^{3\Pi}(T). \quad (1.76)$$

Таким образом, расчёты вероятностей неупругих переходов, сечений и констант скорости неупругих процессов, происходящих при атомных столкновениях, могут быть проведены в рамках подхода Борна-Оппенгеймера, используя разделение исследования задачи об атомных столкновениях на два этапа: расчёты электронных структур молекул при фиксированных ядрах и исследование неадиабатической ядерной динамики. Для обоих этапов существуют разные методы и подходы, частично развитые в настоящей работе (см. Главу 2), которые могут быть использованы в зависимости от конкретной ситуации.

Глава 2. Учёт тонкой структуры энергетических уровней при атомных столкновениях

§ 2.1 Вводные замечания

Нередко возникают ситуации, когда атомный энергетический уровень имеет тонкое расщепление. Для лёгких атомов это расщепление довольно малó, но с увеличением атомного номера это расщепление растёт. Большую сложность для корректного расчёта характеристик неупругих процессов при столкновениях с водородом представляют, например, столкновения атомов и ионов группы железа (Sc – Ni). Для атомов этих элементов характерно наличие довольно большого числа энергетических уровней. Величины тонкого расщепления атомных термов сравнимы с расщеплениями между различными атомными термами.

В этой ситуации необходимо рассматривать тип связи «*c*» по Хунду, поскольку рассмотрение в рамках типа связи «*a*» по Хунду не является корректным. То есть необходимо в явном виде учесть тонкую структуру энергетических уровней при расчёте электронной структуры молекул на первом этапе подхода Борна-Оппенгеймера. Такие расчёты необходимо проводить с учётом релятивистских эффектов, что усложняет расчёты. Поэтому разработка модельных приближённых методов расчёта электронной структуры молекул с учётом тонкой структуры энергетических уровней является важной и актуальной задачей. Здесь и далее будем называть тип связи «*a*» по Хунду как LS представление или представление LS связи⁴, а тип связи «*c*» по Хунду как JJ представление или представление JJ связи⁵.

⁴ Волновые функции описываются квантовыми числами полного орбитального момента L , модуля проекции полного орбитального момента на межъядерную ось Λ , полного спина S и проекции полного спина M_S .

⁵ Волновая функция описывается квантовым числом полного углового момента электронов J , а также модулем проекции полного углового момента на межъядерную ось Ω .

Такой подход был предложен в работах [23, 24] как модификация асимптотического метода [75] на случай учёта тонкой структуры энергетических уровней. Оригинальный метод был предложен и применён для учёта тонкой структуры при столкновениях с водородом для атомов щелочных металлов, а также щелочноподобных ионов. В данной Главе представлено дальнейшее обобщение на случай столкновений атомов щелочноземельных металлов с водородом.

§ 2.2 Учёт тонкой структуры энергетических уровней атомов II группы таблицы Менделеева при столкновениях с водородом

Оригинальный асимптотический метод расчёта электронной структуры столкновительной квазимолекулы $A + H$, предложенный в работе [75], описан в Главе 1, §1.3.2. Этот метод сформулирован в представлении LS связи и учитывает наличие только ионно-ковалентного взаимодействия. В диабатическом представлении матрица электронного гамильтониана имеет вид стрелки: диагональные элементы соответствуют диабатическим потенциальным энергиям, а ненулевые недиагональные матричные элементы (первый столбец и первая строка) отвечают за ионно-ковалентное взаимодействие, рассчитываемое по формуле Олсона-Смита-Байера (1.34) [43, 44].

Сначала кратко приведём основные идеи и результаты метода учёта тонкой структуры энергетических уровней в случае столкновений щелочных металлов с водородом. Суть модифицированного асимптотического метода учёта тонкой структуры энергетических уровней, предложенного в работах [23, 24], заключается в следующем:

- a) необходимо перейти от представления LS связи к представлению JJ связи;
- b) для этого необходимо учесть релятивистские эффекты, в том числе спин-орбитальное взаимодействие;

с) тогда электронный гамильтониан, с учётом релятивистских операторов, примет следующий вид:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^{non-rel} + \hat{V}^{rel}; \quad (2.1)$$

d) при вычислении матричных элементов $\langle \phi_k | \hat{H}_e | \phi_j \rangle$ с электронным гамильтонианом (2.1) возникнут матричные элементы вида $\langle \phi_k | \hat{H}_e^{non-rel} | \phi_j \rangle$ и $\langle \phi_k | \hat{V}^{rel} | \phi_j \rangle$;

e) для диагональных матричных элементов учёт $\langle \phi_k | \hat{V}^{rel} | \phi_k \rangle$ приведёт к тонкому расщеплению энергетических уровней;

f) для недиагональных матричных элементов вклад от релятивистской поправки $\langle \phi_k | \hat{V}^{rel} | \phi_j \rangle$ в первом приближении предполагается малым в сравнении с нерелятивистском матричным элементом $\langle \phi_k | \hat{H}_e^{non-rel} | \phi_j \rangle$;

g) остаётся только рассчитать матричные элементы ионно-ковалентного взаимодействия H_{kj}^{JJ} в представлении JJ связи.

Для выполнения последнего пункта необходимо найти связь между молекулярными волновыми функциями в представлениях LS и JJ. Рассмотрим сначала LS представление. Следуя монографии Е. Е. Никитина и С. Я. Уманского [54], молекулярные волновые функции в LS представлении при больших межъядерных расстояниях представим как линейную комбинацию атомных волновых функций:

$$\begin{aligned} |L\tilde{\Lambda}SM_S\rangle_{AB} = \hat{A} \sum_{M_{L_A} M_{L_B}} \sum_{M_{S_A} M_{S_B}} \begin{bmatrix} L_A & L_B & L \\ M_{L_A} & M_{L_B} & \tilde{\Lambda} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_A & S_B & S \\ M_{S_A} & M_{S_B} & M_S \end{bmatrix} \times \\ \times |L_A M_{L_A} S_A M_{S_A}\rangle_A |L_B M_{L_B} S_B M_{S_B}\rangle_B, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где \hat{A} – оператор антисимметризации (содержащий нормировочный коэффициент и операторы перестановки электронов), в квадратных скобках за-

писаны коэффициенты Клебша-Гордана. Недиagonальные матричные элементы электронного гамильтониана в адиабатическом представлении, отвечающие за ионно-ковалентное взаимодействие

$$\langle L\tilde{\Lambda}SM_S | \hat{H}_e | L'\tilde{\Lambda}'S'M'_S \rangle \approx \langle L\tilde{\Lambda}SM_S | \hat{H}_e^{non-rel} | L'\tilde{\Lambda}'S'M'_S \rangle \quad (2.3)$$

в рамках асимптотического метода, как было оговорено ранее, рассчитываются по формуле Олсона-Смита-Байера:

$$\langle L\tilde{\Lambda}SM_S | \hat{H}_e^{non-rel} | L'\tilde{\Lambda}'S'M'_S \rangle = H_{kk'}^{OSB,LS}. \quad (2.4)$$

В случае столкновений атомов и катионов щелочных металлов с атомами и анионами водорода (атом А – атом щелочного металла, атом В – атом водорода) ионная молекулярная волновая функция имеет только $^1\Sigma^+$ молекулярную симметрию, характеризующуюся следующими квантовыми числами: $L = 0$, $\tilde{\Lambda} = 0$, $S = 0$, $M_S = 0$: $|0000\rangle$. Ковалентные молекулярные волновые функции в симметрии $^1\Sigma^+$ записываются в виде $|L000\rangle$. Тогда матричный элемент ионно-ковалентного взаимодействия электронного гамильтониана запишется в случае $^1\Sigma^+$ симметрии в виде:

$$\langle 0000 | \hat{H}_e^{non-rel} | L000 \rangle = H_{kionic}^{OSB,LS}. \quad (2.5)$$

Отметим, что атом водорода всегда находится в основном состоянии $H(1s \ ^2S_{1/2})$, а анион водорода имеет полностью заполненную ($1s^2$) оболочку. Квантовое число полного орбитального момента L молекулярной волновой функции полностью определяется атомным орбитальным квантовым числом L_A , поскольку квантовое число орбитального момента водорода $L_B = 0$.

Перейдём теперь к рассмотрению JJ представления. Для JJ представления молекулярная волновая функция запишется в виде:

$$|J_A J_B J \tilde{\Omega}\rangle_{AB} = \hat{A} \sum_{M_A M_B} \begin{bmatrix} J_A & J_B & J \\ M_A & M_B & \tilde{\Omega} \end{bmatrix} |J_A M_A\rangle_A |J_B M_B\rangle_B . \quad (2.6)$$

Недиагональный матричный элемент электронного гамильтониана в JJ представлении запишется в виде:

$$H_{kk'}^{JJ} = \langle J_A J_B J \tilde{\Omega} | \hat{H}_e^{non-rel} | J'_A J'_B J' \tilde{\Omega}' \rangle . \quad (2.7)$$

Для столкновений атомов и катионов щелочных металлов с атомами и анионами водорода ионная молекулярная волновая функция имеет только 0^+ молекулярную симметрию, характеризующуюся следующими квантовыми числами: $J_1 = 0$, $J_2 = 0$, $J = 0$, $\tilde{\Omega} = 0$: $|0000\rangle$. Ковалентные молекулярные волновые функции в симметрии 0^+ записываются в виде $|J_A \frac{1}{2} J 0\rangle$. Тогда матричный элемент ионно-ковалентного взаимодействия электронного гамильтониана запишется в случае 0^+ симметрии в виде:

$$\langle 0000 | \hat{H}_e^{non-rel} | J_A \frac{1}{2} J 0 \rangle . \quad (2.8)$$

Необходимо установить связь между матричными элементами в LS и JJ представлениях. Для этого необходимо найти связь молекулярных волновых функций в LS и JJ представлениях. Для этого выразим атомные волновые функции, через которые выражаются молекулярные волновые функции по формулам (2.2) и (2.6), через одни и те же одноэлектронные волновые функции:

- LS представление: $\psi_{LS}^{atomic}(\vec{r}, \sigma) = \phi_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{sm_s}(\sigma) = |n l m_l\rangle \chi_{\frac{1}{2} m_s}$;
- JJ представление: $\psi_{JJ}^{atomic}(\vec{r}, \sigma) = \phi_{jm}(\vec{r}) \chi_{sm_s}(\sigma) = |jm\rangle \chi_{\frac{1}{2} m_s}$;

Установим связь между атомными волновыми функциями в двух представлениях:

$$|jm\rangle = \sum_{m_l m_s} \begin{bmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m \end{bmatrix} |l m_l s m_s\rangle. \quad (2.9)$$

Теперь, когда возможно записать все молекулярные волновые функции через одни и те же одноэлектронные функции, возможно установить однозначную связь между недиагональными матричными элементами электронного гамильтониана (см. [23, 24]):

$$\begin{aligned} \langle 0000 | \hat{H}_e^{non-rel} | J_A \frac{1}{2} J 0 \rangle &= \langle 0000 | \hat{H}_e^{non-rel} | L 0 0 0 \rangle \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} J_A & \frac{1}{2} & J \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L & \frac{1}{2} & J_A \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} J_A & \frac{1}{2} & J \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L & \frac{1}{2} & J_A \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \right). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Формула (2.10) позволяет учесть тонкую структуру энергетических уровней при столкновениях с водородом атомов щелочных металлов и щелочноподобных ионов (однократно ионизированные щелочноземельные металлы, двукратно ионизированные атомы третьей группы таблицы Менделеева и т. п.). Выражение в скобках, умноженное на $\frac{1}{\sqrt{2}}$, – коэффициент пропорциональности C , выражаемый через разность произведений коэффициентов Клебша-Гордана.

Попробуем теперь обобщить данный метод на случай двух валентных электронов на атоме А, сталкивающегося с водородом. Т. е. рассмотрим столкновения атомов щелочноземельных металлов с водородом и попробуем таким же образом получить связь между недиагональными матричными элементами электронного гамильтониана в LS и JJ представлениях. В этом случае атомная функция атома А, сталкивающегося с водородом, будет уже двухэлектронной, а молекулярные функции будут трёхэлектронными. Основное ионное молекулярное состояние порождает в LS представлении всегда только ${}^2\Sigma^+$ симметрию, а в JJ представлении только симметрию $\frac{1}{2}$. Далее для наглядности будем рассматривать конкретные атомные и молеку-

лярные состояния на примере атома кальция, не умаляя общности рассуждений.

Запишем молекулярные волновые функции в LS и JJ представлениях соответственно. Ионная молекулярная волновая функция основного ионного состояния $\text{Ca}^+(4s^2\ ^2S_{1/2}) + \text{H}^-(1s^2\ ^1S_0)$, как сказано выше, в LS представлении порождает только $^2\Sigma^+$ молекулярную симметрию и запишется в виде $|00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$. В JJ представлении для единственной симметрии $\Omega = \frac{1}{2}$ эта функция запишется в виде $|0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$. Обе эти функции могут быть выражены через атомные волновые функции водорода и кальция:

- LS: $|00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \hat{A} |00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle^{\text{Ca}^+} |0000\rangle^{\text{H}^-}$;
- JJ: $|0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \hat{A} |\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle^{\text{Ca}^+} |00\rangle^{\text{H}^-}$.

Запишем в явном виде, как связаны атомные волновые функции в JJ и LS представлениях, следуя формуле (2.9), для случая ионных волновых функций:

- LS: $|00\rangle = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} |0000\rangle = |0000\rangle$;
- JJ: $|\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \pm\frac{1}{2} & \pm\frac{1}{2} \end{bmatrix} |00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = |00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$.

Запишем окончательный вид ионных волновых функций в двух представлениях, выраженных через одни и те же атомные волновые функции в LS представлении:

- LS: $|00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \hat{A} |00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle^{\text{Ca}^+} |0000\rangle^{\text{H}^-}$;
- JJ: $|\frac{1}{2}0\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = \hat{A} |00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle^{\text{Ca}^+} |0000\rangle^{\text{H}^-}$.

Запишем теперь молекулярные волновые функции ковалентных состояний $\text{Ca}(nl\ n'l'\ ^{1,3}L_J) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$ в симметриях $^2\Sigma^+$ и $\frac{1}{2}$. Они приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Явный вид молекулярных волновых функций в представлениях LS и JJ в симметриях ${}^2\Sigma^+$ и $\frac{1}{2}$ соответственно.

Состояние	LS	JJ
	$ L\tilde{\Lambda}SM_S\rangle$	$ J_{Ca}J_HJ\tilde{\Omega}\rangle$
$\text{Ca}(4s^2\ ^1S_0) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s4p\ ^1P_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 10\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s4p\ ^3P_0) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 10\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s4p\ ^3P_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s4p\ ^3P_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 2\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s3d\ ^1D_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 20\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 2\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s3d\ ^3D_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 20\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s3d\ ^3D_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 2\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s3d\ ^3D_3) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 3\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 3\frac{1}{2}\frac{7}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5s\ ^1S_0) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5s\ ^3S_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 00\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5p\ ^1P_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 10\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5p\ ^3P_0) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 10\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5p\ ^3P_1) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 1\frac{1}{2}\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 1\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(4s5p\ ^3P_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 2\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(3d4p\ ^3F_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	$ 30\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$	$ 2\frac{1}{2}\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(3d4p\ ^3F_3) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 3\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 3\frac{1}{2}\frac{7}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$
$\text{Ca}(3d4p\ ^3F_4) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$		$ 4\frac{1}{2}\frac{7}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle, 4\frac{1}{2}\frac{9}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle$

Затем выпишем все молекулярные функции в представлениях LS и JJ также через одинаковые атомные функции в LS представлении, используя формулы (2.2), (2.6), (2.9), оставляя оператор антисимметризации \hat{A} в неявном виде. Также ограничимся рассмотрением только тех функций, которые имеют положительную проекцию полного спина $M_S = \frac{1}{2}$, поскольку для отрицательных проекций результат будет аналогичным.

Рассмотрим для начала самый простой случай, а именно синглетные S состояния атома кальция. В этом случае не будет вообще никакого разделения, и матричный элемент H_{kj}^{JJ} в JJ представлении в точности совпадёт с матричным элементом в LS представлении H_{kj}^{LS} . Рассмотрим далее также синглетные состояния атома кальция, но уже отличные от S . Возьмём, например, состояние атома кальция 1D , которому соответствует молекулярное состояние $\text{Ca}(4s3d\ ^1D_2) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$:

- LS:

$$|20\frac{11}{22}\rangle = \hat{A} \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |2000\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H = \hat{A} |2000\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H .$$

- JJ:

$$\begin{aligned} |2\frac{131}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |2M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{3}{5}} |21\rangle^{Ca} |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{2}{5}} |20\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{3}{5}} |2100\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{2}{5}} |2000\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right) . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |2\frac{1}{2}\frac{5}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{5}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |2M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{5}} |21\rangle^{Ca} |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{3}{5}} |20\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle^H \right) = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{5}} |2100\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{3}{5}} |2000\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle^H \right).
 \end{aligned}$$

Множители $\pm\sqrt{\frac{2}{5}}, \sqrt{\frac{3}{5}}$ получились из коэффициентов Клебша-Гордана. Запишем теперь матричный элемент электронного гамильтониана в LS и JJ представлениях, рассчитанный на этих молекулярных волновых функциях, а также на функциях ионного состояния. При этом обозначим ионное состояние $|00\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ как k , ковалентное состояние $|20\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ в LS представлении как j , а ковалентные состояния в JJ представлении $|2\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle$ и $|2\frac{1}{2}\frac{5}{2}\frac{1}{2}\rangle$ как j_1 и j_2 соответственно:

- LS:

$$\begin{aligned}
 H_{kj}^{OSB,LS} &= \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \hat{H}_e | 20\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle = \\
 &= \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \hat{A} | 2000 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle.
 \end{aligned}$$

- JJ:

$$\begin{aligned}
 H_{kj_1}^{JJ} &= \langle \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \hat{H}_e | 2\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} \tilde{H}_{kj_1}^{JJ} - \sqrt{\frac{2}{5}} H_{kj}^{OSB,LS} = \\
 &= \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \sqrt{\frac{3}{5}} \hat{A} | 2100 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle - \\
 &- \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \sqrt{\frac{2}{5}} \hat{A} | 2000 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{kj_2}^{JJ} &= \langle \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \hat{H}_e | 2 \frac{1}{2} \frac{5}{2} \frac{1}{2} \rangle = \sqrt{\frac{2}{5}} \tilde{H}_{kj_2}^{JJ} + \sqrt{\frac{3}{5}} H_{kj}^{OSB,LS} = \\
 &= \left\langle \hat{A} \langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{2}{5}} \hat{A} | 2100 \rangle^{Ca} | 00 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle + \\
 &+ \left\langle \hat{A} \langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{3}{5}} \hat{A} | 2000 \rangle^{Ca} | 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle .
 \end{aligned}$$

Видно, что в JJ представлении матричные элементы ионно-ковалентного взаимодействия H_{kj_1, kj_2}^{JJ} будут представлять из себя сумму двух матричных элементов $\tilde{H}_{kj_1, kj_2}^{JJ}$ и $H_{kj}^{OSB,LS}$, домноженных на некоторые коэффициенты, рассчитываемые из коэффициентов Клебша-Гордана. Матричные элементы $\tilde{H}_{kj_1, kj_2}^{JJ}$ представляют из себя вклад от взаимодействия ионного состояния с состоянием, описываемым молекулярной волновой функцией $\hat{A} | 2100 \rangle^{Ca} | 00 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H$, соответствующей в LS представлении симметрии ${}^2\Pi$. В рамках асимптотического метода рассчитывается только взаимодействие между ионным состоянием и всеми ковалентными в одной и той же молекулярной симметрии, то есть такие матричные элементы $\tilde{H}_{kj_1, kj_2}^{JJ}$ полагаются равными нулю. В итоге получаем следующую связь между матричными элементами ионно-ковалентного взаимодействия в LS и JJ представлениях:

$$\begin{aligned}
 H_{kj_1}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{2}{5}} H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_2}^{JJ} &= \sqrt{\frac{3}{5}} H_{kj}^{OSB,LS} ,
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

что совпадает с результатами, полученными для учёта тонкой структуры при столкновениях с водородом элементов первой группы таблицы Менделеева, а именно для состояний $\text{Elem}(nd^2 D_{3/2, 5/2}) + \text{H}(1s^2 S)$. Отметим, что в случае щелочных металлов молекулярные состояния не являются дважды вырожденными, как в случае щелочноземельных металлов. Аналогичные результаты можно получить и для атомных термов 1P , 1F и так далее, с

соответствующими коэффициентами $\left(-\sqrt{\frac{1}{3}}, \sqrt{\frac{2}{3}}\right)$ и $\left(-\sqrt{\frac{3}{7}}, \sqrt{\frac{4}{7}}\right)$ и так далее, в соответствии с результатами для щелочных металлов.

Рассмотрим теперь более сложный случай, а именно триплетные состояния. Для начала рассмотрим состояние кальция 3S . Запишем волновые функции соответствующих ковалентных состояний $\text{Ca}(4s5s {}^3S_1) + \text{H}(1s {}^2S_{1/2})$:

- LS:

$$\begin{aligned} |00\frac{11}{22}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ M_S^{Ca} & M_S^H & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |001M_S^{Ca}\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}M_S^H\rangle^H = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |0011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{1}{3}} |0010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right). \end{aligned}$$

- JJ:

$$\begin{aligned} |1\frac{111}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} | \frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |11\rangle^{Ca} | \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{1}{3}} |10\rangle^{Ca} | \frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |0011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{1}{3}} |0010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |1\frac{131}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} | \frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |11\rangle^{Ca} | \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{3}} |10\rangle^{Ca} | \frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\ &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |0011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{3}} |0010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right). \end{aligned}$$

Как и в предыдущий раз, запишем матричный элемент электронного гамильтониана в LS и JJ представлениях, рассчитанный на этих молекуляр-

ных волновых функциях и функциях ионного состояния. Так же обозначим ионное состояние $|00\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ как k , ковалентное состояние $|00\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ в LS представлении как j , а ковалентные состояния в JJ представлении $|1\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle$ и $|1\frac{1}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle$ как j_1 и j_2 соответственно:

- LS:

$$\begin{aligned} H_{kj}^{OSB,LS} &= \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} | \hat{H}_e | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle = \\ &= \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{A} | 0011 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle - \\ &- \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{1}{3}} \hat{A} | 0010 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle . \end{aligned}$$

- JJ:

$$\begin{aligned} H_{kj_1}^{JJ} &= \langle \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \hat{H}_e | 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = H_{kj}^{OSB,LS} = \\ &= \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{A} | 0011 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle - \\ &- \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{1}{3}} \hat{A} | 0010 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{kj_2}^{JJ} &= \langle \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} | \hat{H}_e | 1 \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle = \\ &= \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{1}{3}} \hat{A} | 0011 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle + \\ &+ \left\langle \hat{A} \langle 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} |^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} | \hat{H}_e | \sqrt{\frac{2}{3}} \hat{A} | 0010 \rangle^{Ca} | 00\frac{1}{2}\frac{1}{2} \rangle^H \right\rangle . \end{aligned}$$

В данном случае недостаточно рассмотреть только лишь молекулярные функции, выраженные через атомные, хотя видно, что матричный элемент в JJ представлении $H_{kj_1}^{JJ}$ в точности совпадает с матричным элементом $H_{kj}^{OSB,LS}$ в LS представлении. Для того, чтобы разобраться с матричным элементом $H_{kj_2}^{JJ}$, необходимо выразить все атомные функции (кальция

и водорода) через одноэлектронные волновые функции, и при расчёте матричного элемента проводить интегрирование по всем координатам и суммирование по спиновой переменной. Опуская довольно громоздкие выкладки, занимающие примерно 8 страниц А4 для одно этого матричного элемента, приведём лишь окончательный результат. Введём обозначение:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 &= \left\langle \hat{A} \left\langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \hat{A} |0011\rangle^{Ca} \left| 00 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle^H \right\rangle, \\ \tilde{H}_2 &= \left\langle \hat{A} \left\langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \hat{A} |0010\rangle^{Ca} \left| 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle^H \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.12)$$

В этих обозначениях матричные элементы в LS и JJ представлении запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \text{LS} : H_{kj}^{OSB,LS} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{H}_1 - \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}_2, \\ \text{JJ} : H_{kj_1}^{JJ} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{H}_1 - \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}_2, \\ H_{kj_2}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}_1 + \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{H}_2; . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Далее можно показать, что оба матричных элемента \tilde{H}_1, \tilde{H}_2 , при выражении их через одинаковые одноэлектронные функции, могут быть выражены через один и тот же матричный элемент \tilde{H} :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 &= \tilde{H}, \\ \tilde{H}_2 &= -\sqrt{\frac{1}{2}} \tilde{H}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Окончательно (2.13) запишется в виде:

$$\begin{aligned}
 \text{LS} : H_{kj}^{OSB,LS} &= \sqrt{\frac{2}{3}}\tilde{H} + \sqrt{\frac{1}{6}}\tilde{H} = H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 \text{JJ} : H_{kj_1}^{JJ} &= \sqrt{\frac{2}{3}}\tilde{H} + \sqrt{\frac{1}{6}}\tilde{H} = H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_2}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{3}}\tilde{H} - \sqrt{\frac{1}{3}}\tilde{H} = 0 .
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Таким образом, несмотря на то, что при столкновениях $\text{Ca}(4s5s \ ^3S_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$ в JJ представлении получается два состояния в симметрии $\frac{1}{2}$, только одно из них участвует в ядерной динамике, при этом матричные элементы тождественно равны друг другу в LS и JJ представлениях.

Наконец, рассмотрим триплетные состояния атома кальция, отличные от S . Для примера рассмотрим состояние 3P . Это состояние в столкновениях с водородом в основном состоянии порождает пять молекулярных состояний в представлении JJ (которые мы будем обозначать в дальнейшем j_1, j_2, j_3, j_4, j_5 соответственно). Запишем волновые функции ковалентных состояний $\text{Ca}(4s4p \ ^3P_{1/2,3/2,5/2}) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$:

• LS:

$$\begin{aligned}
 |10\frac{11}{22}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ M_S^{Ca} & M_S^H & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |100M_S^{Ca}\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}M_S^H\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |1011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{1}{3}} |1010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right) .
 \end{aligned}$$

• JJ:

$$\begin{aligned}
 |0\frac{111}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |00\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |111-1\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H + \sqrt{\frac{1}{3}} |1-111\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{1}{3}} |1010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |1\frac{111}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{3}} |11\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{1}{3}} |10\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\
 &= \hat{A} \left(-\sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1110\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |111-1\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H + \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1-111\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |1\frac{131}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{1}{3}} |11\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{3}} |10\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\
 &= \hat{A} \left(-\sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1110\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle^H - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |111-1\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1-111\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |2\frac{131}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{3}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{3}{5}} |21\rangle^{Ca} |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \sqrt{\frac{2}{5}} |20\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1110\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H - \right. \\
 &\quad - \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} |111 - 1\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H - \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} |1 - 111\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H - \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{2}{3}} |1010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right). \\
 |2\frac{151}{222}\rangle &= \hat{A} \begin{bmatrix} 2 & \frac{1}{2} & \frac{5}{2} \\ M_1 & M_2 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} |1M_1\rangle^{Ca} |\frac{1}{2}M_2\rangle^H = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{5}} |21\rangle^{Ca} |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{3}{5}} |20\rangle^{Ca} |\frac{11}{22}\rangle^H \right) = \\
 &= \hat{A} \left(\sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1011\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \sqrt{\frac{2}{5}} \sqrt{\frac{1}{2}} |1110\rangle^{Ca} |00\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle^H + \right. \\
 &\quad + \sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} |111 - 1\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H + \sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} |1 - 111\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H - \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{5}} \sqrt{\frac{2}{3}} |1010\rangle^{Ca} |00\frac{11}{22}\rangle^H \right).
 \end{aligned}$$

Для дальнейшего рассмотрения, чтобы связать матричные элементы в JJ представлении только с одним матричным элементом ${}^2\Sigma^+$ молекулярной симметрии в LS представлении, оставим только те волновые функции, на которых рассчитывается матричный элемент в LS представлении, а также

вновь введём переобозначения:

$$\begin{aligned} \tilde{H}H_1 &= \left\langle \hat{A} \left\langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \hat{A} |1011 \rangle^{Ca} \left| 00 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle^H \right\rangle, \\ \tilde{H}H_2 &= \left\langle \hat{A} \left\langle 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right|^{Ca^+} \langle 0000 |^{H^-} \left| \hat{H}_e \right| \hat{A} |1010 \rangle^{Ca} \left| 00 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle^H \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Тогда матричные элементы, рассчитанные на вышеобозначенных молекулярных волновых функциях в LS и JJ представлениях запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned} \text{LS} : H_{kj}^{OSB,LS} &= \sqrt{\frac{2}{3}} \tilde{H}H_1 - \sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}H_2, \\ \text{JJ} : H_{kj_1}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}H_2, \\ H_{kj_2}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{1}{3}} \tilde{H}H_1, \\ H_{kj_3}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{1}{6}} \tilde{H}H_1, \\ H_{kj_4}^{JJ} &= \sqrt{\frac{3}{10}} \tilde{H}H_1 - \sqrt{\frac{4}{15}} \tilde{H}H_2, \\ H_{kj_5}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{5}} \tilde{H}H_1 + \sqrt{\frac{2}{5}} \tilde{H}H_2. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Вновь можно показать, что оба матричных элемента $\tilde{H}H_1, \tilde{H}H_2$, при выражении их через одинаковые одноэлектронные функции, могут быть выражены через один и тот же матричный элемент $\tilde{H}H$:

$$\begin{aligned} \tilde{H}H_1 &= \tilde{H}H, \\ \tilde{H}H_2 &= -\sqrt{\frac{1}{2}} \tilde{H}H. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Окончательно (2.17) запишется в виде:

$$\begin{aligned}
 \text{LS} : H_{kj}^{OSB,LS} &= \sqrt{\frac{2}{3}}\tilde{H}\tilde{H} + \sqrt{\frac{1}{6}}\tilde{H}\tilde{H} = \sqrt{\frac{9}{6}}\tilde{H}\tilde{H} , \\
 \text{JJ} : H_{kj_1}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{6}}\tilde{H}\tilde{H} , \\
 H_{kj_2}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{2}{6}}\tilde{H}\tilde{H} , \\
 H_{kj_3}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{1}{6}}\tilde{H}\tilde{H} , \\
 H_{kj_4}^{JJ} &= \sqrt{\frac{9}{30}}\tilde{H}\tilde{H} + \sqrt{\frac{4}{30}}\tilde{H}\tilde{H} = \sqrt{\frac{5}{6}}\tilde{H}\tilde{H} , \\
 H_{kj_5}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{5}}\tilde{H}\tilde{H} - \sqrt{\frac{1}{5}}\tilde{H}\tilde{H} = 0 .
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Выражая (2.19) через $H_{kj}^{OSB,LS}$, получим окончательную связь между матричными элементами в LS и JJ представлениях:

$$\begin{aligned}
 H_{kj_1}^{JJ} &= \sqrt{\frac{1}{9}}H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_2}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{2}{9}}H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_3}^{JJ} &= -\sqrt{\frac{1}{9}}H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_4}^{JJ} &= \sqrt{\frac{5}{9}}H_{kj}^{OSB,LS} , \\
 H_{kj_5}^{JJ} &= 0 .
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Аналогично можно получить выражения для всех матричных элементов. Наконец, можно свести все полученные результаты в единую Таблицу 2.

Проанализируем приведённые в Таблице 2 результаты. Во-первых, видно, что сумма квадратов матричных элементов в JJ представлении в точности равна квадрату матричного элемента в LS представлении, как и должно быть, следуя [23,24]. Во-вторых, можно заметить, что каждый коэффициент

Таблица 2. Коэффициенты C_{j_i} связи матричных элементов в LS и JJ представлениях: $H_{kj_i}^{JJ} = C_{j_i} H_{kj}^{OSB,LS}$.

j	Состояние	Коэффициент C_{j_i}	
		$J^{Ca} - \frac{1}{2}$	$J^{Ca} + \frac{1}{2}$
1	$\text{Ca}(4s^2 \ ^1S_0) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	—	1.0
2	$\text{Ca}(4s4p \ ^1P_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$
3	$\text{Ca}(4s4p \ ^3P_0) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	—	$\sqrt{\frac{1}{9}}$
	$\text{Ca}(4s4p \ ^3P_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{2}{9}}$	$-\sqrt{\frac{1}{9}}$
	$\text{Ca}(4s4p \ ^3P_2) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$\sqrt{\frac{5}{9}}$	0.0
4	$\text{Ca}(4s3d \ ^1D_2) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$	$\sqrt{\frac{3}{5}}$
5	$\text{Ca}(4s3d \ ^3D_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	0.0	$\sqrt{\frac{3}{15}}$
	$\text{Ca}(4s3d \ ^3D_2) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{3}{15}}$	$-\sqrt{\frac{2}{15}}$
	$\text{Ca}(4s3d \ ^3D_3) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$\sqrt{\frac{7}{15}}$	0.0
6	$\text{Ca}(4s5s \ ^1S_0) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	—	1.0
7	$\text{Ca}(4s5s \ ^3S_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	1.0	0.0
8	$\text{Ca}(4s5p \ ^1P_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$
9	$\text{Ca}(4s5p \ ^3P_0) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	—	$\sqrt{\frac{1}{9}}$
	$\text{Ca}(4s5p \ ^3P_1) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{2}{9}}$	$-\sqrt{\frac{1}{9}}$
	$\text{Ca}(4s5p \ ^3P_2) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$\sqrt{\frac{5}{9}}$	0.0
10	$\text{Ca}(3d4p \ ^3F_2) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	0.0	$\sqrt{\frac{5}{21}}$
	$\text{Ca}(3d4p \ ^3F_3) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$-\sqrt{\frac{4}{21}}$	$-\sqrt{\frac{3}{21}}$
	$\text{Ca}(3d4p \ ^3F_4) + \text{H}(1s \ ^2S_{1/2})$	$\sqrt{\frac{9}{21}}$	0.0

C_{j_i} представляет из себя квадратный корень из дроби, причём знаменатель дроби в точности равен сумме слагаемых $2J^{at.state} + 1$ по всем уровням тонкой структуры. То есть, например, для состояния атома кальция ${}^3P_{0,1,2}$ имеем сумму $(2*0+1) + (2*1+1) + (2*2+1) = 9$. Также стоит отметить, что для минимального и максимального значений полного углового момента атома кальция $J_{min}^{at.state}$ и $J_{max}^{at.state}$ коэффициент связи C_{j_i} имеет ненулевое значение только для одного из двух возможных молекулярных состояний в симметрии $\frac{1}{2}$ (либо только одно ненулевое значение в случае, если $J^{at.state} = 0$ и порождается только одно молекулярное состояние в симметрии $\frac{1}{2}$). При этом перед этими коэффициентами стоит знак плюс, в то время как перед коэффициентами для полного углового момента $J_{min}^{at.state} < J < J_{max}^{at.state}$ стоит знак минус. В случае же синглетных состояний атома знак минус всегда стоит перед меньшим по величине коэффициентом, тогда как перед большим коэффициентом всегда стоит знак плюс. В-третьих, величина числителей коэффициентов C_{j_i} , без учёта квадратного корня и знаков перед ним, суммарно равна значению $2J^{at.state} + 1$ для каждого уровня тонкой структуры.

§ 2.3 Заключительные замечания

В данной главе асимптотический метод учёта тонкой структуры при столкновениях атомов щелочных и ионов щелочноподобных металлов с водородом, предложенный в работах [23, 24], получил дальнейшее обобщение на случай атомов элементов II группы таблицы Менделеева (щелочноземельные металлы), а также ионов с подобной структурой. Показано, что матричные элементы в JJ представлении связаны с матричными элементами в LS представлении через коэффициенты C_{j_i} , которые подчиняются тем же закономерностям, что и в случае атомов щелочных металлов либо щелочноподобных ионов.

Результаты метода учёта тонкой структуры энергетических уровней при столкновениях калия и ионов кальция Ca^+ с водородом были апро-

бированы в работе [85]. В этой работе показано, что в случае калия учёт тонкой структуры при столкновениях калия с водородом по методу, предложенному в [23,24], приводит к лучшему согласию содержания калия для Солнца с метеоритным содержанием калия, чем в случае неучёта тонкой структуры. Для Ca^+ учёт влияния тонкой структуры оказался менее выраженным.

Также данный метод может быть обобщён и на случай элементов III группы таблицы Менделеева. Расчёт электронной структуры модифицированным асимптотическим методом был проведён для столкновений бора с водородом. Рассчитанные по многоканальной формуле сечения и константы скорости процессов возбуждения, девозбуждения, образования ионной пары и взаимной нейтрализации опубликованы в работе [25], где также представлено сравнение результатов, полученных с учётом (см. [25]) и без учёта (см. [86]) тонкой структуры. В этой работе показано, что из констант скорости, полученных без учёта тонкой структуры, невозможно получить константы скорости процессов с учётом тонкой структуры посредством какой-либо простой формулы.

Данное исследование было поддержано грантом РФФИ Аспиранты №20-33-90047, руководитель проф. Беляев А. К.

Глава 3. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода

§ 3.1 Вводные замечания

Кислород является третьим по распространённости элементом во Вселенной после водорода и гелия (см., например, [3, 29]). Определение распространённости кислорода играет важную роль в понимании процессов образования и эволюции планет, звёзд и галактик (см., например, [87–92]). Отношение распространённостей кислорода и железа является широкоиспользуемым индикатором для определения этапов химической эволюции звёзд (см. [87, 93, 94]). Считается, что основной источник кислорода – коллапсирующие ядра сверхновых, образующиеся из массивных звёзд, поэтому детальное изучение содержания кислорода позволяет понять историю звездообразования [95].

Как указано в работе [95], основным источником данных об эволюции содержания кислорода в нашей Галактике являются данные о содержании кислорода в атмосферах холодных звёзд (спектральных классов F, G, K). Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что необходимо как можно точнее определять содержание кислорода в фотосферах холодных звёзд. К сожалению, различные методы спектрального анализа приводят к разным результатам (см. [95–99]). По этим причинам для моделирования спектров кислорода в фотосферах звёзд необходимы наиболее точные атомные данные, такие как данные о столкновениях кислорода с водородом, электронами, данные о фотоионизации, и проч.

Чаще всего для анализа используется триплет O I 777 нм, соответствующий переходам между уровнями тонкой структуры $O(2p^33p^5P_{3,2,1}) \leftrightarrow O(2p^33s^5S_2^o)$. Во многих работах (см., например, [87, 92, 100, 101]) было показано, что данная линия формируется в условиях отклонения от локаль-

ного термодинамического равновесия. В работе [92] показано, что наибольшее влияние на точность моделирования спектральных линий в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия для звёзд спектральных классов F, G, K оказывает точность, с которой рассчитываются константы скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях с водородом.

Как обсуждалось ранее, для определения величин констант скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях с водородом, зачастую используется формула Дравина [11–13], в силу сложности и вычислительной затратности квантовых вычислений из первых принципов. При этом используется масштабирующий коэффициент, значение которого выбирается из некоторых соображений и меняется от элемента к элементу. Однако неоднократно было показано (см., например, [3, 14, 15, 33]), что точность получаемых результатов недостаточна для применения этих данных в моделировании спектров звёзд: для процессов возбуждения-девозбуждения константы скорости могут быть как завышены, так и занижены на несколько порядков; в то же время, для процессов перезарядки формула Дравина даёт нулевые значения констант скорости, хотя квантовые расчёты показывают, что именно для этих процессов характерны наибольшие величины констант скорости.

Данная Глава посвящена исследованию характеристик неупругих процессов (сечений и констант скорости), происходящих при столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода для астрофизических приложений в области моделирования спектров кислорода в фотосферах звёзд в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия. Применение наиболее точного квантового метода перепроецирования для расчёта сечений неупругих процессов требует наличия рассчитанных матричных элементов неадиабатического взаимодействия, которых на текущий момент нет. Тем не менее, есть набор молекулярных адиабатических потенциальных энергий, рассчитанных в работе [28] методом конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями

(multireference configuration interaction method, или MRCI) для 13 каналов рассеяния. На сегодняшний день эти данные являются наиболее полными. Используя их, возможно рассчитать полные вероятности неадиабатических переходов из заданного начального состояния в заданное конечное в рамках модельных методов, основанных на двухканальной модели Ландау-Зинера.

В данной части диссертационного исследования рассчитаны полные вероятности неадиабатических переходов из всех начальных состояний во все конечные двумя модельными методами исследования ядерной динамики, основанными на модели Ландау-Зинера: методом токов вероятности и многоканальной формулой. По рассчитанным полным вероятностям неадиабатических переходов были рассчитаны сечения всех неупругих процессов в диапазоне энергий столкновения 0.01 – 100 эВ (метод токов вероятности) и 0.0001 – 100 эВ (многоканальная формула). По рассчитанным сечениям были вычислены все значения констант скорости неупругих процессов в диапазоне температур 1000 – 10000 К. Проведён анализ полученных сечений и констант скорости.

§ 3.2 Адиабатические потенциальные энергии молекулы ОН

Молекула ОН является одной из наиболее исследованных молекул на данный момент (см. работы [28, 102], а также ссылки в них). Электронная структура этой молекулы была рассчитана для различных состояний в работах [102–105] и др. Неупругие процессы, происходящие при столкновениях кислорода с водородом, ранее были исследованы в работе [106] модельным методом ЛКАО для построения потенциальных энергий и многоканальной формулой для исследования ядерной динамики. В работе [28] впервые квантово-химическим методом MRCI были получены адиабатические потенциальные энергии молекулы ОН для достаточно большого количества каналов рассеяния, а именно для 13-ти каналов рассеяния, два из которых соответствуют близкорасположенным ионным состояниям $O^+ + H^-$ и

$O^- + H^+$. Это позволяет впервые провести исследование неадиабатической ядерной динамики с потенциалами, полученными квантово-химическими методами из первых принципов, и рассчитать сечения и константы скорости неупругих процессов с более полным базисом состояний, чем ранее.

В работе [28] было рассчитано 43 молекулярных адиабатических термина (40 ковалентных и три ионных) в десяти молекулярных симметриях, а именно: 11 термов в $^4\Sigma^-$ молекулярной симметрии (Рисунок 3), 7 в $^2\Pi$ симметрии (Рисунок 5), 4 в $^2\Sigma^+$ симметрии (Рисунок 4), 3 в $^6\Sigma^-$ симметрии (Рисунок 8), 7 в $^2\Sigma^-$ симметрии (Рисунок 6), 6 в $^4\Pi$ симметрии (Рисунок 7), 2 в $^2\Delta$ симметрии и по одному терму в $^4\Delta$, $^6\Pi$, $^4\Sigma^+$ симметриях. В Таблице 3 приведены все каналы рассеяния молекулы ОН, учтённые в данном исследовании: термы 11 нижних каналов, а также двух ионных, получены методом MRCI, каналы $j = 12-16$ учтены в рамках асимптотической модели. Для каждого канала рассеяния приведены все молекулярные симметрии, порождаемые данным каналом рассеяния, а также приведена асимптотическая энергия, отсчитанная от основного состояния $O(2p^4\ ^3P) + H(1s\ ^2S)$, в Таблице 4 представлены статистические заселённости всех молекулярных каналов, рассчитанных методом MRCI в [28].

Упрощённая модель [107,108] предсказывает, что максимум так называемого "оптимального окна" приходится на величину энергии возбуждения атома кислорода порядка 11.62 эВ. Это указывает на то, что максимальные константы скорости будут соответствовать процессам нейтрализации в каналы рассеяния, для которых энергия возбуждения атома кислорода лежит примерно в диапазоне 11.0 – 12.2 эВ. Квантово-химические расчёты заканчиваются, однако, на состоянии $O(2p^34s\ ^3S^o) + H(1s)$ с асимптотической энергией 11.9304 эВ по NIST (The National Institute of Standards and Technology) (12.07 эВ по расчётам в работе [28]). Дополнительно к термам, полученным в [28], при расчёте сечений по многоканальной формуле были учтены также пять дополнительных каналов рассеяния (состояния 12-16 в Таблице 3) в рамках асимптотической модели. Для этих дополнительных каналов ядерная динамика была исследована только для $^4\Sigma^-$ молеку-

лярной симметрии, поскольку асимптотическая модель позволяет определить только области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием, то есть для симметрий $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$, но ни одно из указанных состояний не порождает симметрию $^2\Sigma^+$, а для симметрии $^2\Pi$ области неадиабатичности будут располагаться на относительно большом межъядерном расстоянии (большем, чем 100 а.е.), вследствие чего энергетическое расщепление в центрах этих областей неадиабатичности будет очень малым, и характер прохождения системой данных областей неадиабатичности будет практически адиабатическим. В свою очередь, это приводит к пренебрежимо малым (в рамках многоканальной формулы) вероятностям неадиабатических переходов из некоторого начального канала в конечные каналы 12-16, и, следовательно, пренебрежимо малым значениям сечений и констант скорости неупругих процессов с участием этих каналов рассеяния в молекулярной симметрии $^2\Pi$.

§ 3.3 Исследование неадиабатической ядерной динамики

Как указано выше, матричные элементы неадиабатической связи в работе [28] не были представлены, в связи с чем исследование неадиабатической ядерной динамики невозможно провести в рамках наиболее точного квантового метода перепроецирования. Тем не менее, ядерную динамику можно рассчитать в рамках модельных методов, базирующихся на модели Ландау-Зинера [64–66], в рамках которой рассчитывается вероятность неадиабатического перехода при однократном прохождении области неадиабатичности. В целях удобства при вычислениях в данной работе использовалась формула Ландау-Зинера, переписанная для адиабатического представления в терминах энергетического расщепления и второй производной от него в центре области неадиабатичности [74] (см. формулу (1.53)).

Поскольку модель Ландау-Зинера позволяет рассматривать неадиабатические переходы только между состояниями с одной и той же молекуляр-

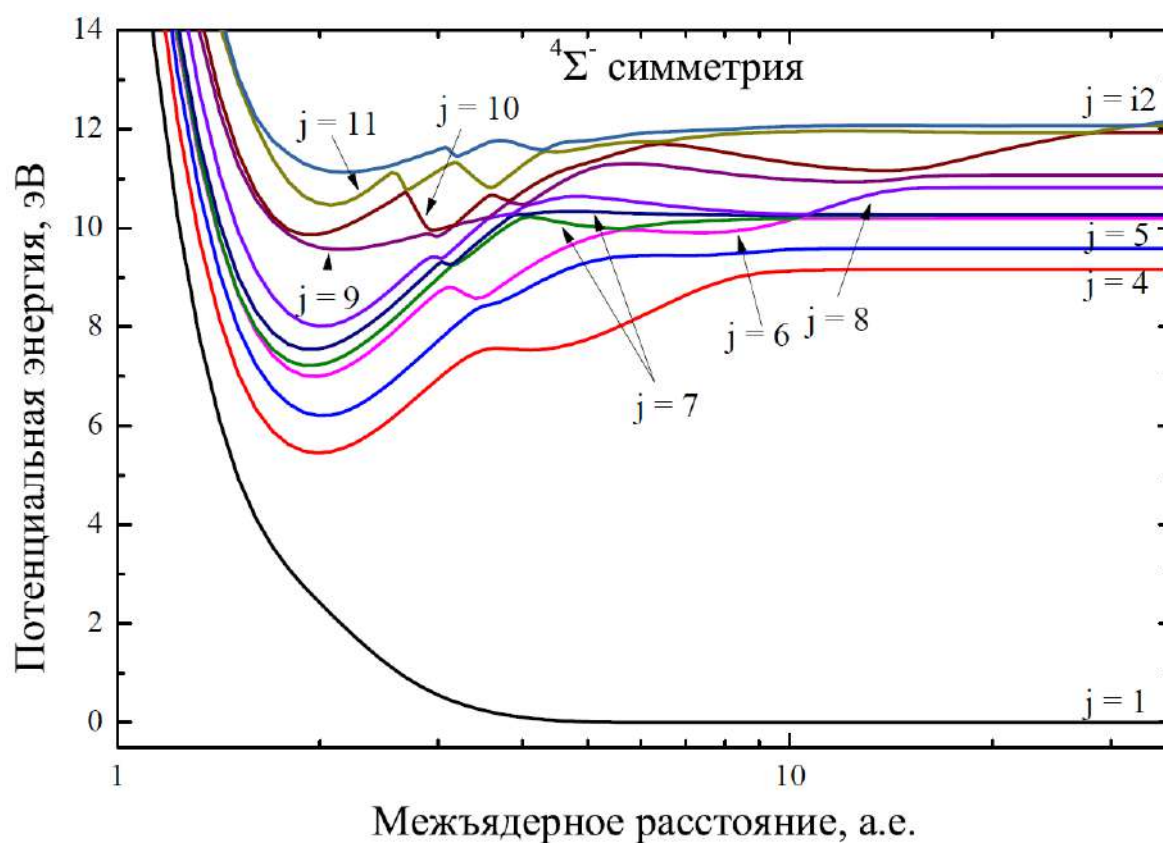


Рисунок 3. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы OH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $4\Sigma^-$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

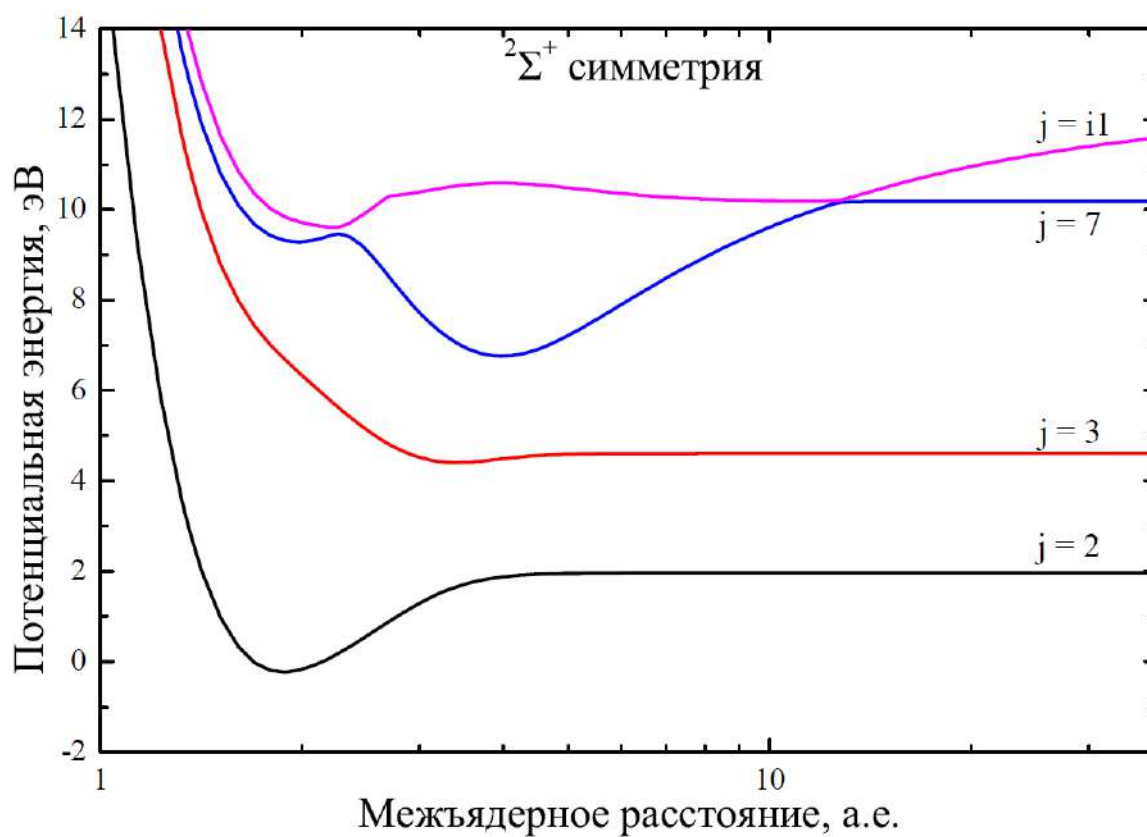


Рисунок 4. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы ОН в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии ${}^2\Sigma^+$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

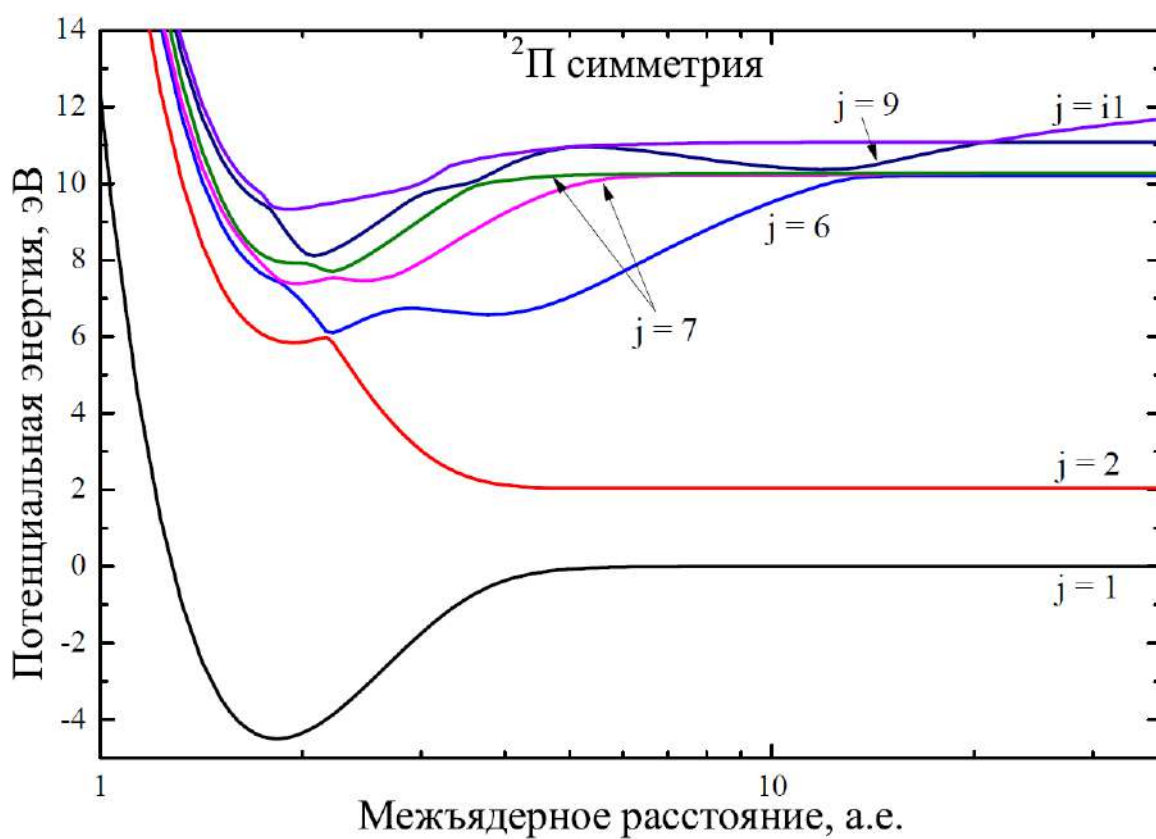


Рисунок 5. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы OH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^2\Pi$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

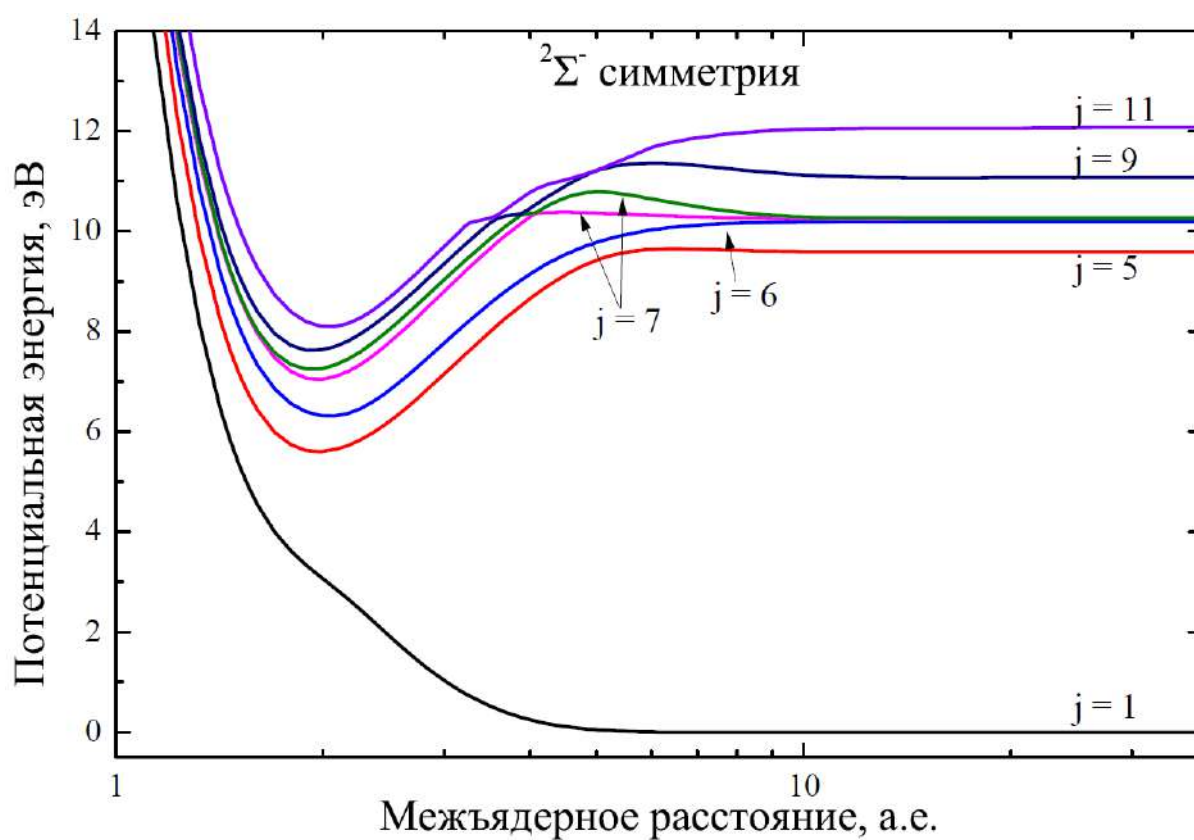


Рисунок 6. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы ОН в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^2\Sigma^-$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

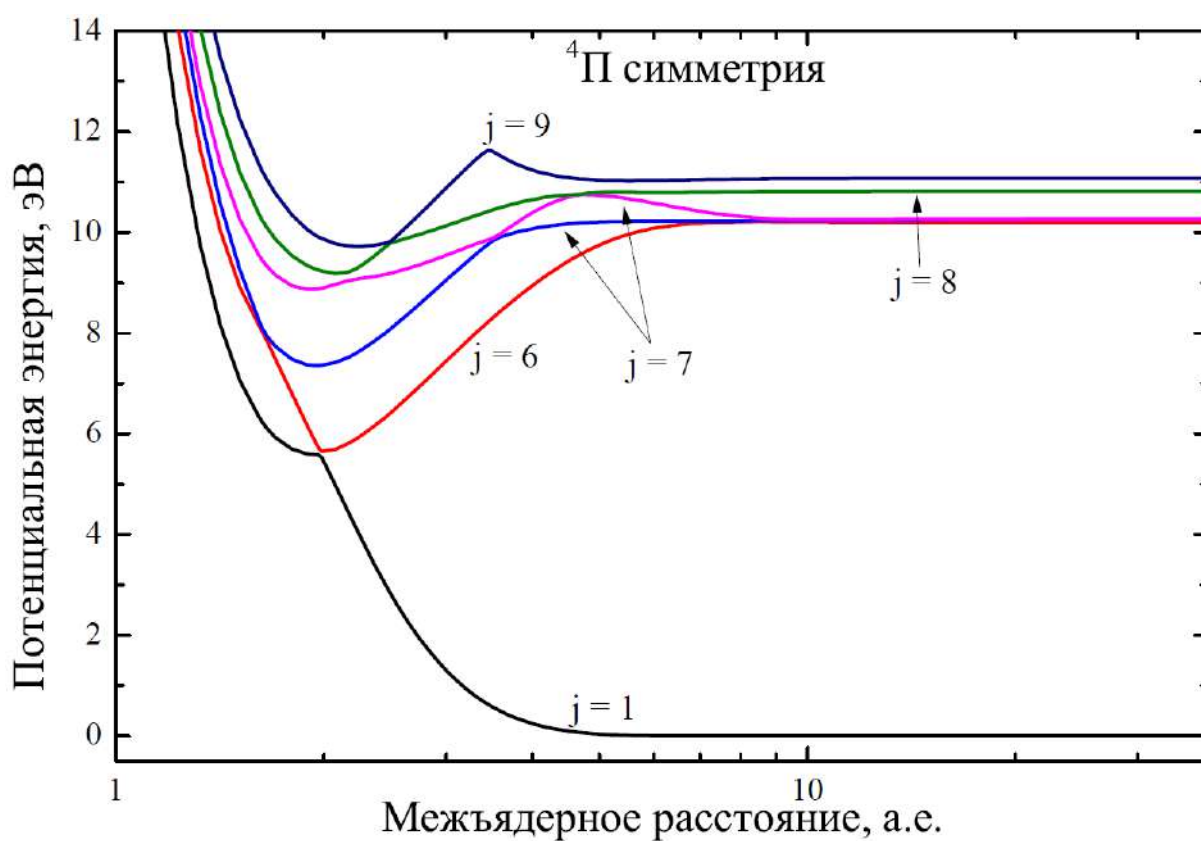


Рисунок 7. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы OH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^4\Pi$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

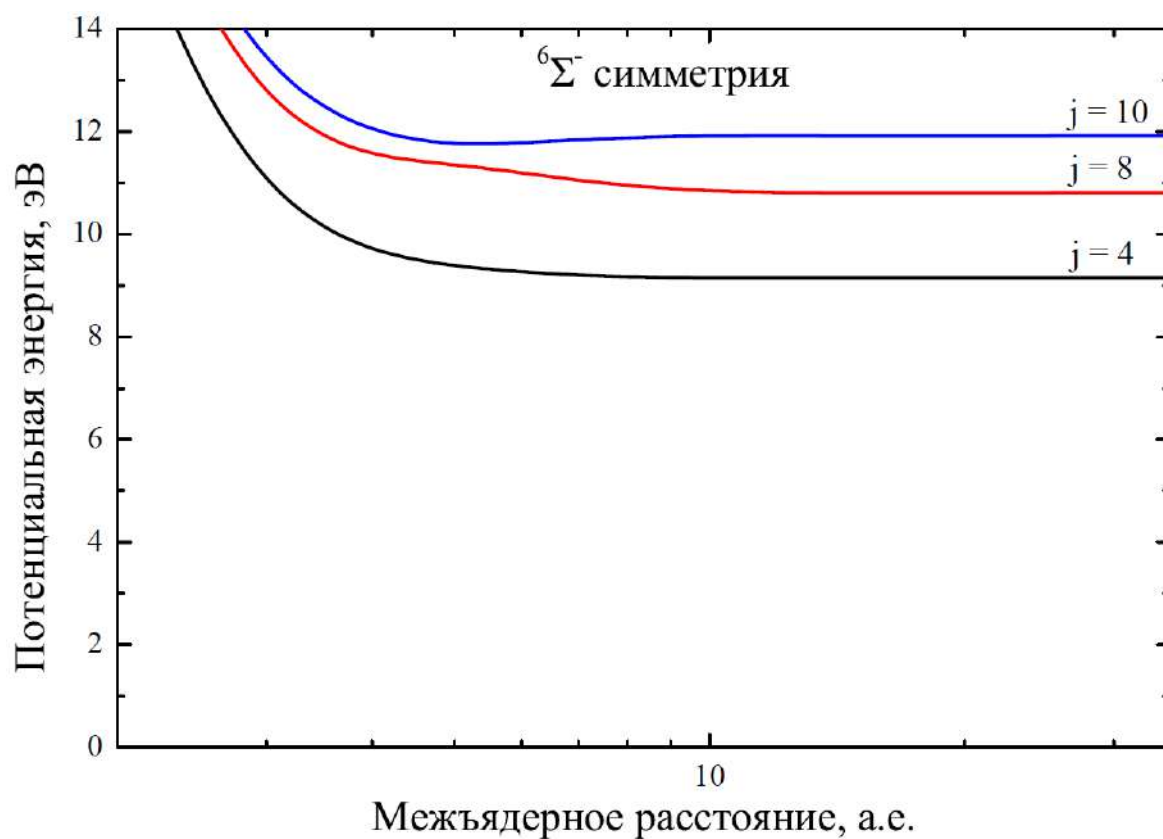


Рисунок 8. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы OH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии ${}^6\Sigma^-$, рассчитанные в работе [28]. Обозначения см. в Таблице 3.

ной симметрией, а вращательные матричные элементы неадиабатической связи для рассматриваемой молекулы ОН также не были рассчитаны в работе [28], неадиабатические переходы между различными симметриями не были учтены в данном исследовании. Данное решение оправдано тем, что вклад в парциальные сечения неупругих процессов от неадиабатических переходов между различными молекулярными симметриями меньше вклада от переходов в рамках одной и той же молекулярной симметрии (см., например, [20, 110]) при низких энергиях столкновения (меньших нескольких эВ). Сечения в этом диапазоне в основном определяют величины констант скорости для исследуемого в данной работе температурного диапазона 1000 – 10000 К.

В этой связи, в данной работе исследование ядерной динамики проводилось только в шести молекулярных симметриях, а именно: $^4\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$, $^6\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^4\Pi$. Молекулярные симметрии $^4\Delta$, $^6\Pi$, $^4\Sigma^+$ не рассматривались по причине того, что в этих симметриях был рассчитан только один молекулярный терм, следовательно, в рамках выбранного подхода неадиабатические переходы в этих симметриях не учитывались. Также не была учтена молекулярная симметрия $^2\Delta$ по причине того, что между двумя рассчитанными термами существует значительное энергетическое расщепление (порядка 2.8 эВ) в центре области неадиабатичности, что ведёт к крайне маленькой вероятности неадиабатического перехода в рамках модели Ландау-Зинера и пренебрежимо малым сечениям неупругих процессов. Таким образом, в данном исследовании рассматривались неадиабатические переходы между состояниями одной и той же молекулярной симметрии независимо для шести молекулярных симметрий.

Для расчёта полной вероятности неадиабатических переходов из одного начального состояния во все конечные состояния для всех состояний с одной и той же молекулярной симметрией для всех шести рассматриваемых симметрий были применены два квантовых модельных метода: многоканальная формула (см. §1.4.4) и метод токов вероятности (см. §1.4.3) в его стохастической версии. При этом полное количество рассчитывае-

мых токов вероятности для каждой симметрии в данном исследовании равно $N^{tot} = 2.62144 \times 10^8$, что позволяет рассчитывать полную вероятность неупругого перехода с минимальным значением порядка 4.0×10^{-9} и точностью порядка $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} = 6.3 \times 10^{-5}$. Для каждой области неадиабатичности были определены необходимые для расчёта параметры, такие как положение центра области неадиабатичности R_c , энергетическое расщепление Z в центре области неадиабатичности, средняя потенциальная энергия $\langle E \rangle$ в центре области неадиабатичности и параметр Ландау-Зинера ξ (см. формулу (1.54)).

Всего методом токов вероятности было исследовано 240 неупругих процесса: 108 в симметрии $^4\Sigma^-$, 42 в симметрии $^2\Pi$, 12 в симметрии $^2\Sigma^+$, 6 в симметрии $^6\Sigma^-$, 42 в симметрии $^2\Sigma^-$ и 30 в симметрии $^4\Pi$. По многоканальной формуле было исследовано 292 неупругих процесса: 238 в симметрии $^4\Sigma^-$, 42 в симметрии $^2\Pi$, 12 в симметрии $^2\Sigma^+$. Сечения неупругих процессов рассчитывались по формуле (1.70). Методом токов вероятности сечения были рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.01 – 100 эВ, по многоканальной формуле – в диапазоне 0.0001 – 100 эВ. Парциальные константы скорости были вычислены по рассчитанным сечениям по формуле (1.74) для экзотермических процессов и по уравнению баланса (1.75) для эндотермических процессов в диапазоне температур 1000 – 10000 К. Полные константы скорости неупругих процессов были получены суммированием парциальных констант скорости по всем молекулярным симметриям (см. формулу (1.76)).

§ 3.4 Анализ сечений неупругих процессов в столкновениях O+N

Проанализируем полученные результаты, начиная с анализа сечений неупругих процессов. Актуальным является следующий вопрос: какие сечения неупругих процессов, происходящих при столкновениях в различных молекулярных симметриях, имеют наибольшие величины и, соответствен-

но, вносят наибольший вклад в величину полного парциального сечения неупругого процесса (имеется в виду сечение, просуммированное по всем молекулярным симметриям)? Столкновительная система кислород-водород является довольно хорошей системой для исследования этого вопроса, поскольку неупругие переходы происходят во множестве молекулярных симметрий: $^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^4\Sigma^+$, $^4\Sigma^-$, $^6\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^4\Pi$, $^6\Pi$, $^2\Delta$, $^4\Delta$, $^6\Delta$. Как было сказано ранее, в данном исследовании рассматривались лишь переходы, происходящие в рамках одной и той же молекулярной симметрии, поэтому в конечном счёте будут рассматриваться сечения неупругих процессов для молекулярных симметрий $^4\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^2\Sigma^+$, $^6\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^4\Pi$, полученные в данной работе посредством метода токов вероятности как более точного в сравнении с многоканальной формулой.

Рассмотрим некоторые конкретные неупругие процессы. На Рисунке 9 представлены сечения процесса девозбуждения $O(2p^33p^5P) + H(1s^2S) \rightarrow O(2p^33s^5S^o) + H(1s^2S)$, полученные в молекулярных симметриях $^4\Sigma^-$ и $^6\Sigma^-$. Из рисунка видно, что на всём исследованном диапазоне энергий столкновения доминирующий вклад в величину полного парциального сечения вносят переходы в рамках симметрии $^4\Sigma^-$, в то время как в симметрии $^6\Sigma^-$ величина сечения пренебрежимо мала при энергиях столкновения < 10 эВ (не менее, чем на пять порядков меньше). Отсюда можно сделать вывод, что для данного неупругого процесса в исследованном диапазоне энергий столкновения доминирующим механизмом является ионно-ковалентное взаимодействие, которое обуславливает переходы в рамках $^4\Sigma^-$ молекулярной симметрии.

На Рисунке 10 представлены сечения процесса девозбуждения $O(2p^33p^3P) + H(1s^2S) \rightarrow O(2p^4^3P) + H(2s^2S)$, рассчитанные в молекулярных симметриях $^2\Sigma^-$, $^4\Sigma^-$, $^2\Pi$ и $^4\Pi$. Как видно в сравнении с Рисунком 9, ситуация для данного процесса иная. При энергиях столкновения, меньших 0.2 эВ, процессами в симметриях $^2\Sigma^-$ и $^4\Sigma^-$ практически можно пренебречь, в то время как основной вклад вносит сечение в симметрии $^4\Pi$, сечение в симметрии $^2\Pi$ в среднем в три-четыре раза ниже сечения в сим-

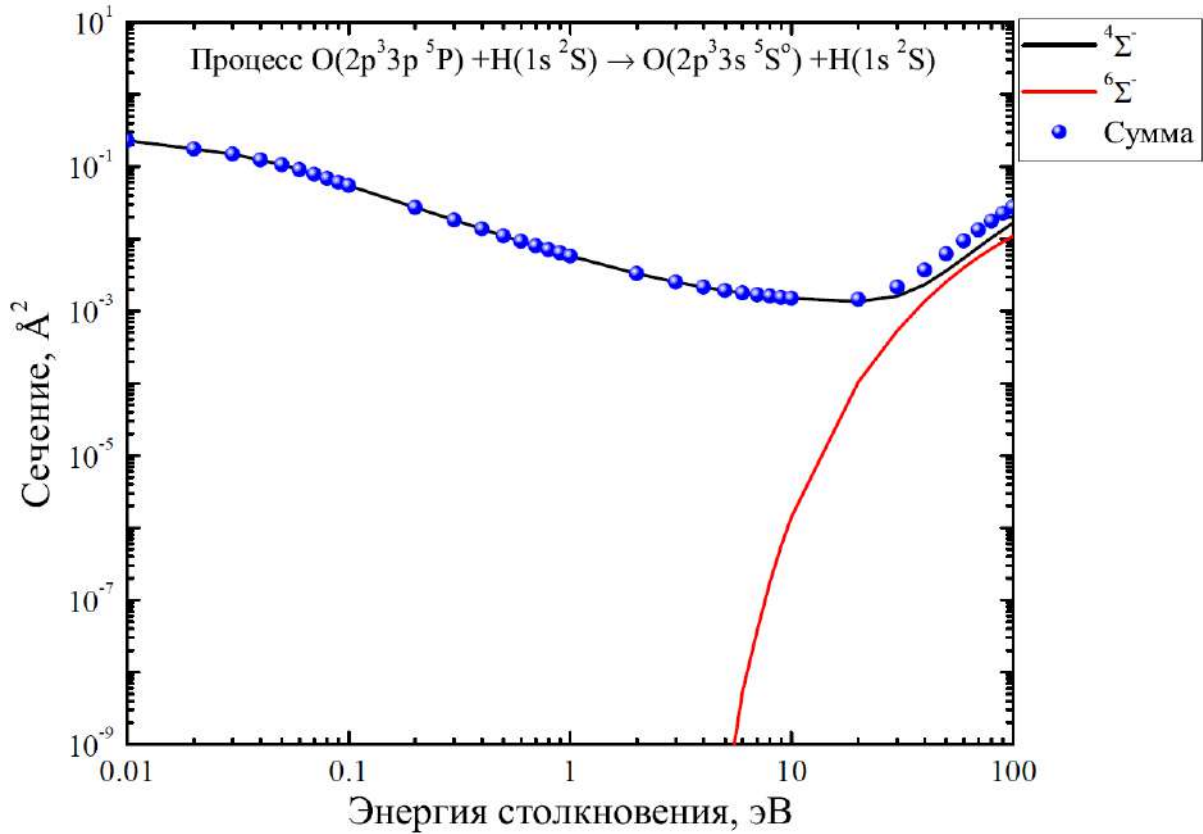


Рисунок 9. Сечения неупругого процесса $O(2p^3 3p^5 P) + H(1s^2 S) \rightarrow O(2p^3 3s^5 S^0) + H(1s^2 S)$ в зависимости от энергии столкновения. Чёрная сплошная линия соответствует сечению, полученному в молекулярной симметрии $^4\Sigma^-$, красная сплошная линия – сечению, полученному в молекулярной симметрии $^6\Sigma^-$, символами обозначена сумма двух парциальных сечений.

метрии $^4\Pi$. При дальнейшем увеличении энергии столкновения начинает расти вклад $^4\Sigma^-$ симметрии, а вклад $^4\Pi$ неуклонно уменьшается. В диапазоне 1 – 10 эВ доминирует сечение в симметрии $^2\Pi$, и при 10 эВ вклад $^2\Pi$ и $^4\Sigma^-$ становится примерно равным, в то время как вклад сечения в симметрии $^2\Sigma^-$ меньше как минимум на порядок и сопоставим со вкладом сечения в симметрии $^4\Pi$. При дальнейшем росте энергии столкновения основной вклад в величину полного парциального сечения уже вносят переходы в симметриях $^4\Sigma^-$ и $^2\Pi$. Это говорит о том, что для данного неупругого процесса при низких энергиях столкновения не только ионно-ковалентное взаимодействие вносит большой вклад в итоговую величину полного парциального сечения, но также большую роль играет ковалентно-ковалентное взаимодействие на малых межъядерных расстояниях в молекулярных симметриях, отличных от симметрий ионных состояний. При этом стоит отметить, что симметрия $^2\Pi$ порождается ионным состоянием $O^- + H^+$, что указывает на важность учёта этого ионного состояния при рассмотрении как минимум некоторых неупругих процессов, происходящих при столкновениях кислорода с водородом.

Другой интересный вопрос заключается в том, какой из двух основных механизмов неадиабатического взаимодействия – ионно-ковалентное взаимодействие или ковалентно-ковалентное взаимодействие – является определяющим для тех или иных процессов. Как было сказано ранее, именно ионно-ковалентное взаимодействие чаще всего приводит к наибольшим по величине сечениям неупругих процессов. Учёт же ковалентно-ковалентного взаимодействия может быть важен для процессов с не самыми большими сечениями ($< 10 \text{ \AA}^2$). Для того, чтобы прояснить этот вопрос в случае столкновений кислорода и водорода, проанализируем результаты, полученные двумя различными методами: многоканальной формулой (учитывающей только области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием) и методом токов вероятности (учитывающим как области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием).

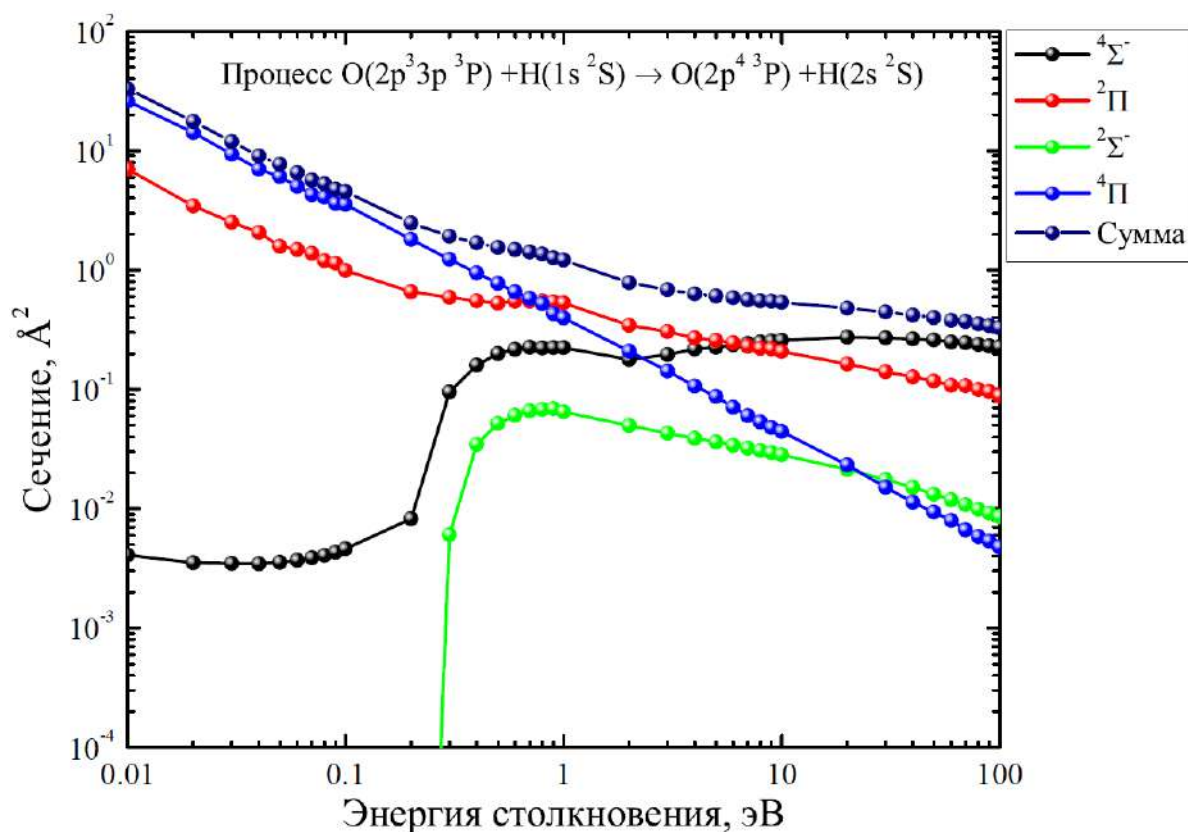


Рисунок 10. Сечения неупругого процесса $O(2p^3 3p^3 P) + H(1s^2 S) \rightarrow O(2p^4^3 P) + H(2s^2 S)$ в зависимости от энергии столкновения. Чёрная линия соответствует парциальному сечению, полученному в молекулярной симметрии $^4\Sigma^-$, красная линия – парциальному сечению, полученному в молекулярной симметрии $^2\Pi$, зелёная линия – парциальному сечению, полученному в молекулярной симметрии $^2\Sigma^-$, синяя линия – парциальному сечению, полученному в молекулярной симметрии $^4\Pi$, фиолетовой линией обозначена сумма всех четырёх парциальных сечений.

ем, так и области, обусловленные ковалентно-ковалентным взаимодействием).

Рассмотрим молекулярные симметрии, порождаемые ионными состояниями $O^+ + H^-$ и $O^- + H^+$, а именно $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$. На Рисунке 11 представлены сечения процессов взаимной нейтрализации $O^+(2p^3\ ^4S^o) + H^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^4\Sigma^-$, рассчитанные по многоканальной формуле (сплошные линии) и методом токов вероятности (символы). Видно, что для сечений с наибольшими величинами (процессы $i2 \rightarrow 8, 9, 10, 11$, см. Таблицу 3 с характерными величинами сечений $10 - 10^4\ \text{Å}^2$) оба метода дают хорошее согласие во всём рассматриваемом диапазоне энергий $0.01 - 100\ \text{эВ}$. Для сечений неупругих процессов, соответствующих переходам из ионного состояния в низколежащие состояния 4 и 5, сечения хорошо согласуются при энергиях столкновения, превышающих $10\ \text{эВ}$, а при более низких значениях энергий столкновения многоканальная формула даёт значения, на несколько порядков меньшие, чем значения, полученные с помощью метода токов вероятности, что говорит о значимой роли ковалентно-ковалентного взаимодействия при малых энергиях столкновений. Сечения, полученные для процессов с участием возбуждённых состояний атома водорода $H(2s)$ и $H(2p)$ (процессы $i2 \rightarrow 6, 7(a,b)$, см. Таблицу 3), плохо согласуются во всём исследуемом диапазоне энергий столкновения. Это говорит о том, что основной механизм неадиабатических переходов для этих процессов обусловлен не ионно-ковалентным взаимодействием, а ковалентно-ковалентным взаимодействием на относительно малых расстояниях, которые не учитываются при расчётах по многоканальной формуле.

На Рисунке 12 представлены сечения процессов взаимной нейтрализации $O^-(2p^5\ ^2P) + H^+ \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$, рассчитанные по многоканальной формуле (сплошные линии) и методом токов вероятности (символы). Видно, что сечения, полученные двумя разными методами практически идентичны, что говорит о том, что для молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$ доминирую-

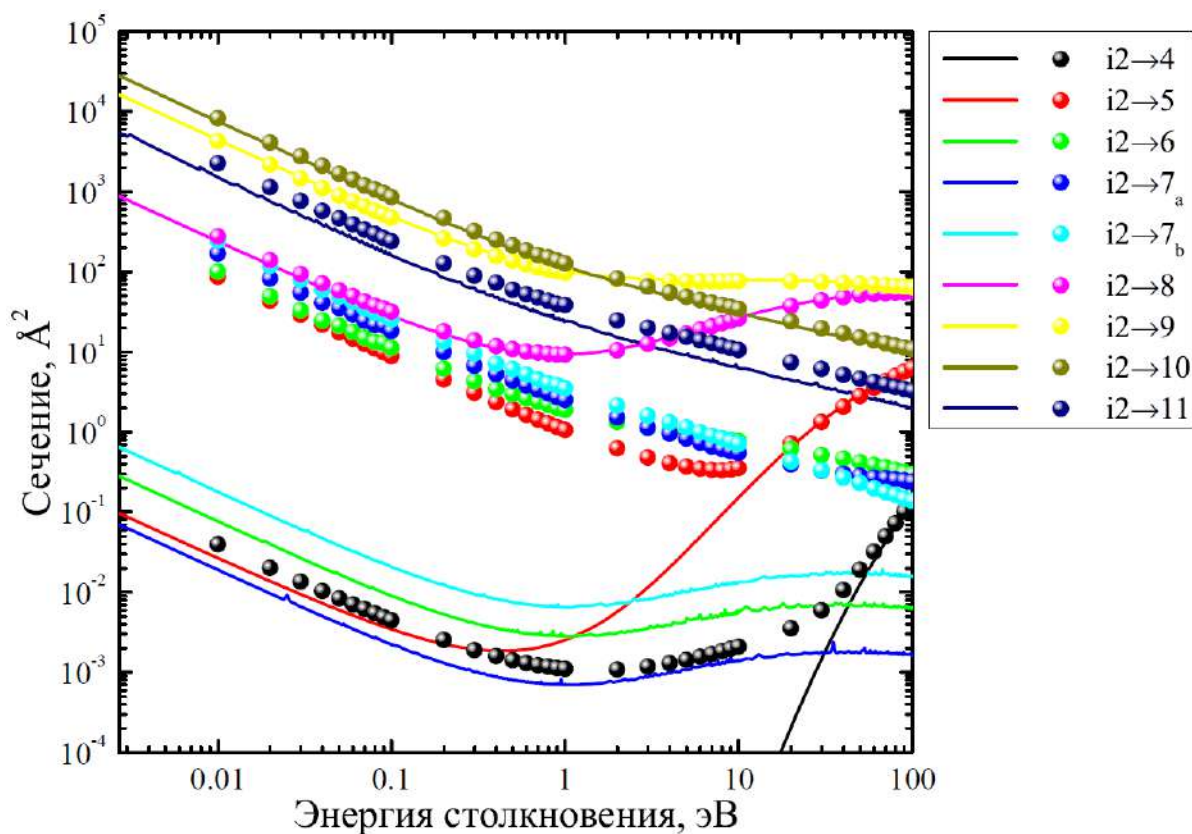


Рисунок 11. Сечения процессов взаимной нейтрализации $O^+ + H^- \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^4\Sigma^-$. Сплошными линиями обозначены сечения, полученные с помощью многоканальной формулы, символами – сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

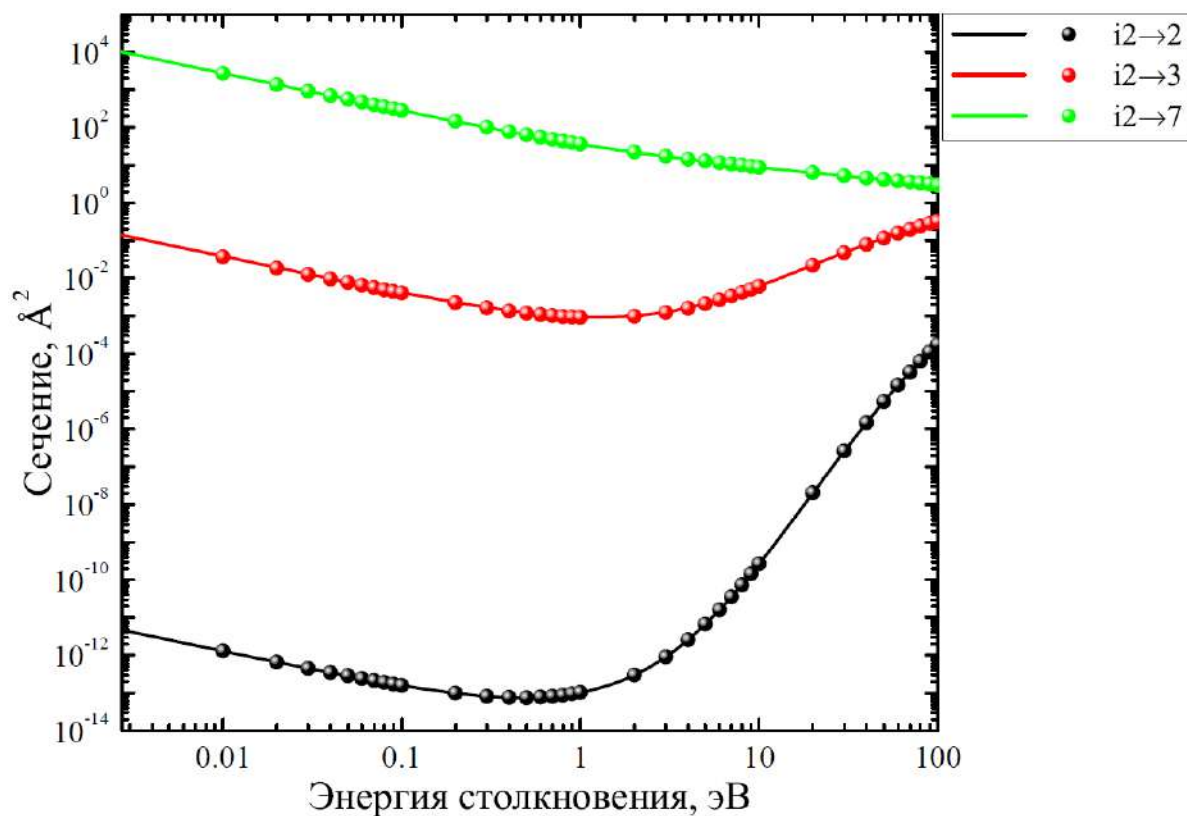


Рисунок 12. Сечения процессов взаимной нейтрализации $O^- + H^+ \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$. Сплошными линиями обозначены сечения, полученные с помощью многоканальной формулы, символами – сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

щим механизмом, обуславливающим неадиабатические переходы, является ионно-ковалентное взаимодействие, в то время как ковалентно-ковалентное взаимодействие не даёт какого-либо заметного вклада в величины сечений.

На Рисунке 13 представлены сечения процессов взаимной нейтрализации $O^-(2p^5 2P) + H^+ \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^2\Pi$, рассчитанные по многоканальной формуле (сплошные линии) и методом токов вероятности (символы). Видно, что для процессов, характерные значения сечений которых наибольшие (в диапазоне $10 - 10^4 \text{ \AA}^2$, процессы $i1 \rightarrow 2, 6, 7(a, b)$, см. Таблицу 3), результаты, полученные двумя методами, довольно хорошо согласуются. Однако видно, что если учесть области неадиабатичности на малых расстояниях (методом токов вероятности), сечения процессов $i1 \rightarrow 6, 7(a, b)$ несколько уменьшаются относительно ситуации, когда учитываются только области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием. В то же время, для процесса $i1 \rightarrow 9$ разница в величинах сечений составляет примерно шесть порядков. Для этого процесса характерные величины сечения, полученного методом токов вероятности составляют $0.1 - 100 \text{ \AA}^2$, в то время как результаты, полученные с помощью многоканальной формулы дают значения $10^{-7} - 10^{-4} \text{ \AA}^2$, что говорит о доминирующем вкладе ковалентно-ковалентного взаимодействия. Очевидно, что в областях неадиабатичности, расположенных на малых расстояниях, вероятность перераспределяется нетривиальным образом, за счёт чего уменьшаются сечения процессов $i1 \rightarrow 6, 7(a, b)$ и сильно увеличивается сечение процесса $i1 \rightarrow 9$. Такая ситуация нередко встречается для процессов с участием высоковозбуждённых состояний, что было ранее показано в работе [30] и будет обсуждаться в Главе 4.

Рассмотрим теперь молекулярные симметрии, порождаемые только ковалентными состояниями. В этом случае применение многоканальной формулы становится невозможным, поскольку в данных молекулярных симметриях не образуется серия последовательных областей неадиабатичности, следовательно, исследование неадиабатической ядерной динамики в этой

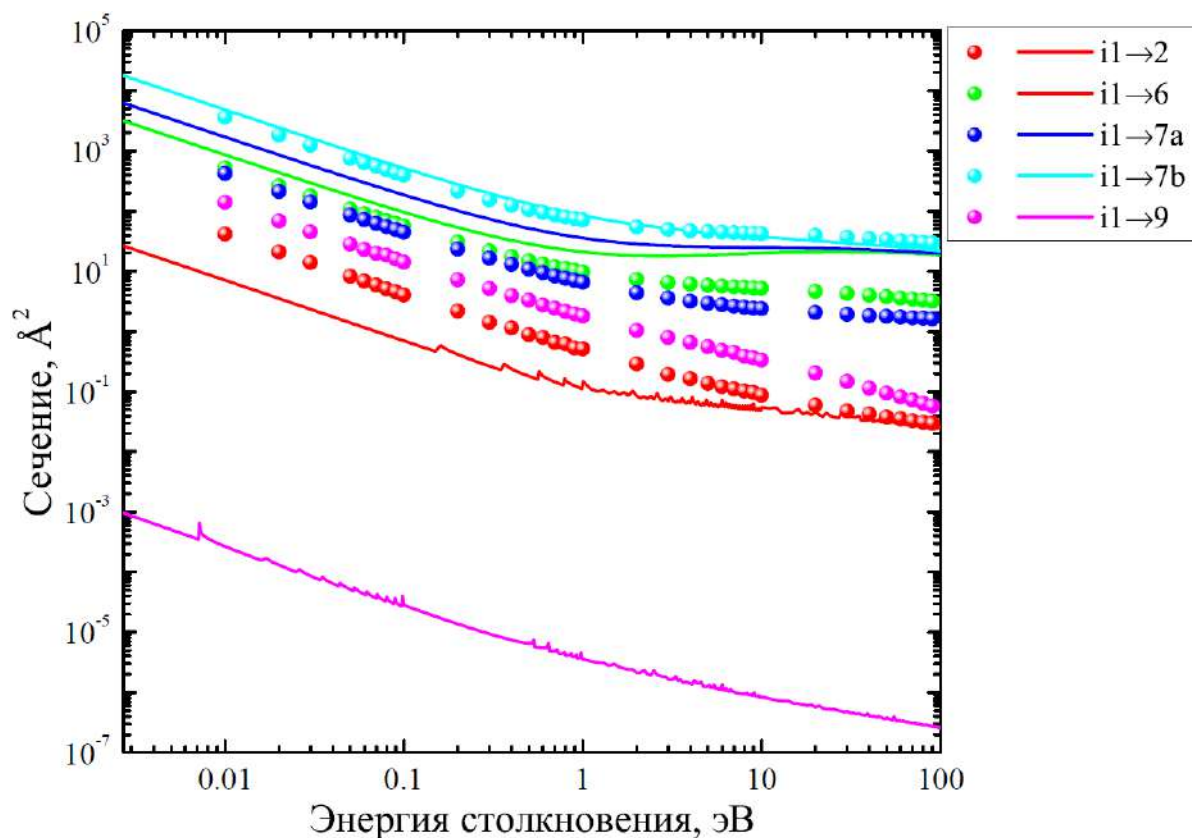


Рисунок 13. Сечения процессов взаимной нейтрализации $O^- + H^+ \rightarrow O^* + H^*$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^2\Pi$. Сплошными линиями обозначены сечения, полученные с помощью многоканальной формулы, символами – сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

ситуации возможно только методом токов вероятности. На Рисунках 14, 15 и 16 представлены сечения процессов девозбуждения в зависимости от энергии столкновения для различных начальных каналов для молекулярных симметрий ${}^6\Sigma^-$, ${}^4\Pi$ и ${}^2\Sigma^-$ соответственно. Представленные сечения имеют наибольшие величины, поэтому были выбраны именно эти процессы. Процессы же возбуждения имеют величины сечений меньшие, чем величины сечений процессов девозбуждения. Из Рисунков 14, 15 и 16, а также Рисунков 9 и 10 видно, что наибольшие значения сечений на всём исследованном диапазоне энергий столкновения не превосходят 100 \AA^2 , и более того, редко превосходят значение в 10 \AA^2 . Следовательно, вновь подтверждается тезис о том, что наибольшие по величине сечения и, следовательно, константы скорости, характерны для процессов, происходящих в тех молекулярных симметриях, которые порождаются ионными состояниями. Тем не менее, неадиабатические переходы в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями, могут давать не пренебрежимо малый вклад в итоговые значения сечений неупругих процессов. Это имеет большое значение с прикладной точки зрения, поскольку процессы с наибольшими величинами сечений и констант скорости в основном определяют параметры газовых и плазменных сред, и правильное определение процессов с наибольшими величинами сечений важно для физически корректного моделирования газовых и плазменных сред.

§ 3.5 Анализ констант скорости неупругих процессов в столкновениях O+N

Перейдём теперь к анализу констант скорости исследованных процессов, а также сравнению результатов, полученных в рамках данного исследования с результатами других проведённых ранее исследований. Для всех неупругих процессов константы скорости рассчитаны в данной работе по формулам (1.74) и (1.75) в диапазоне температур 1000 – 10000 К. В целом,

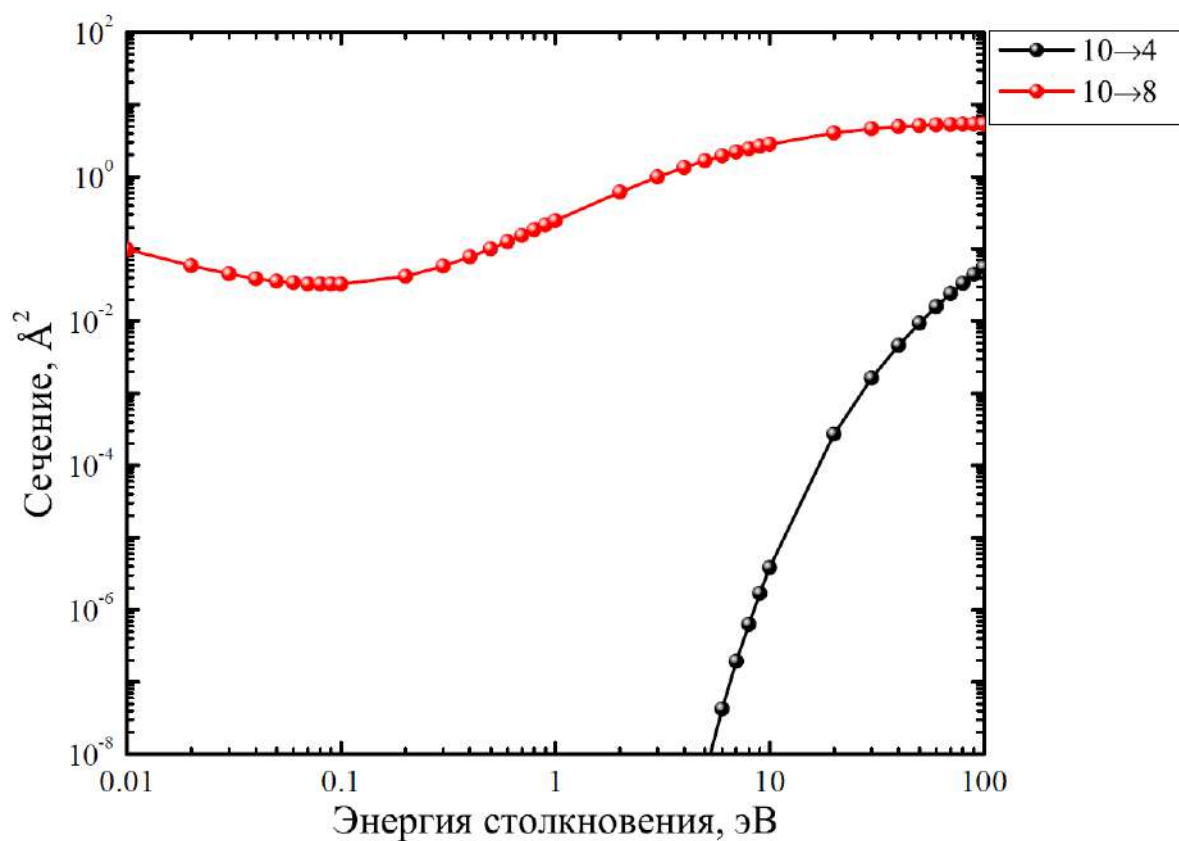


Рисунок 14. Сечения процессов девозбуждения для начального состояния $O(2p^34s^5S^o) + H(1s^2S)$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии ${}^6\Sigma^-$. Линиями и символами обозначены сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

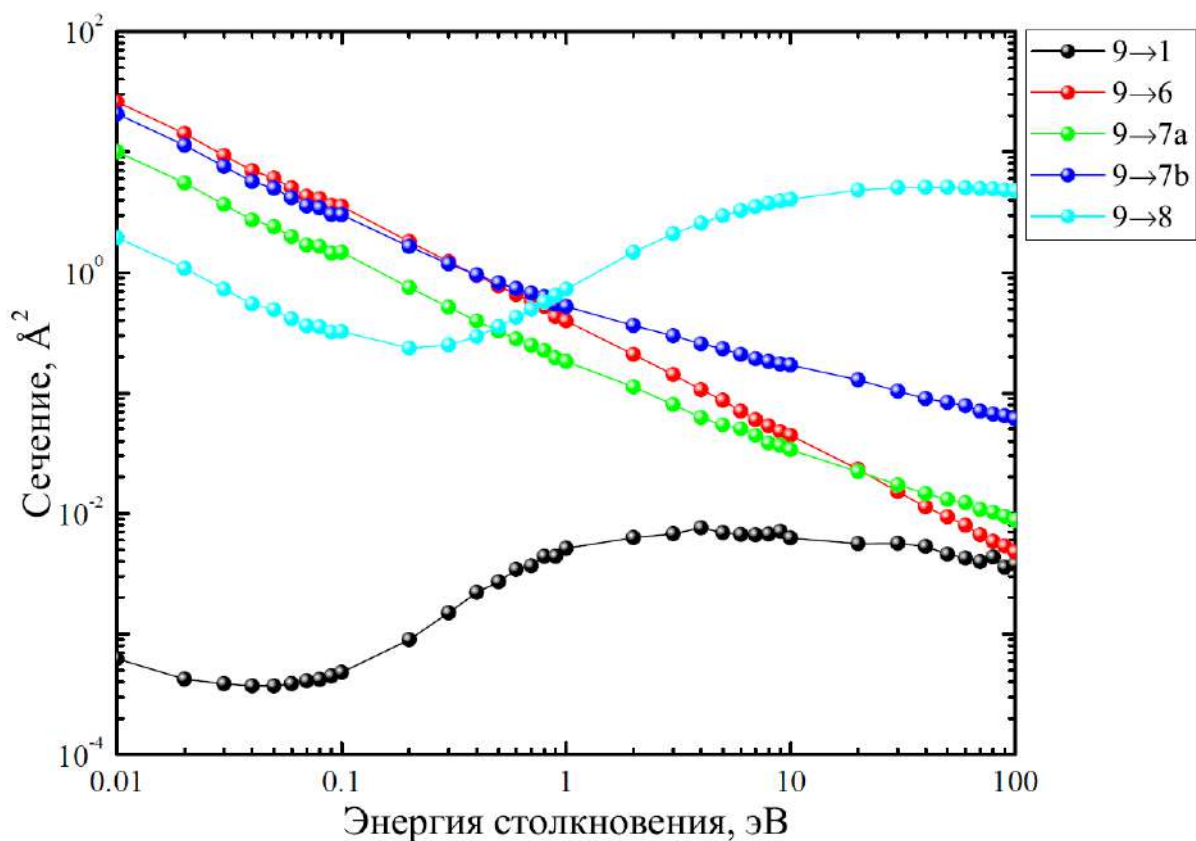


Рисунок 15. Сечения процессов девозбуждения для начального состояния $O(2p^33p^3P) + H(1s^2S)$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^4\Pi$. Линиями и символами обозначены сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

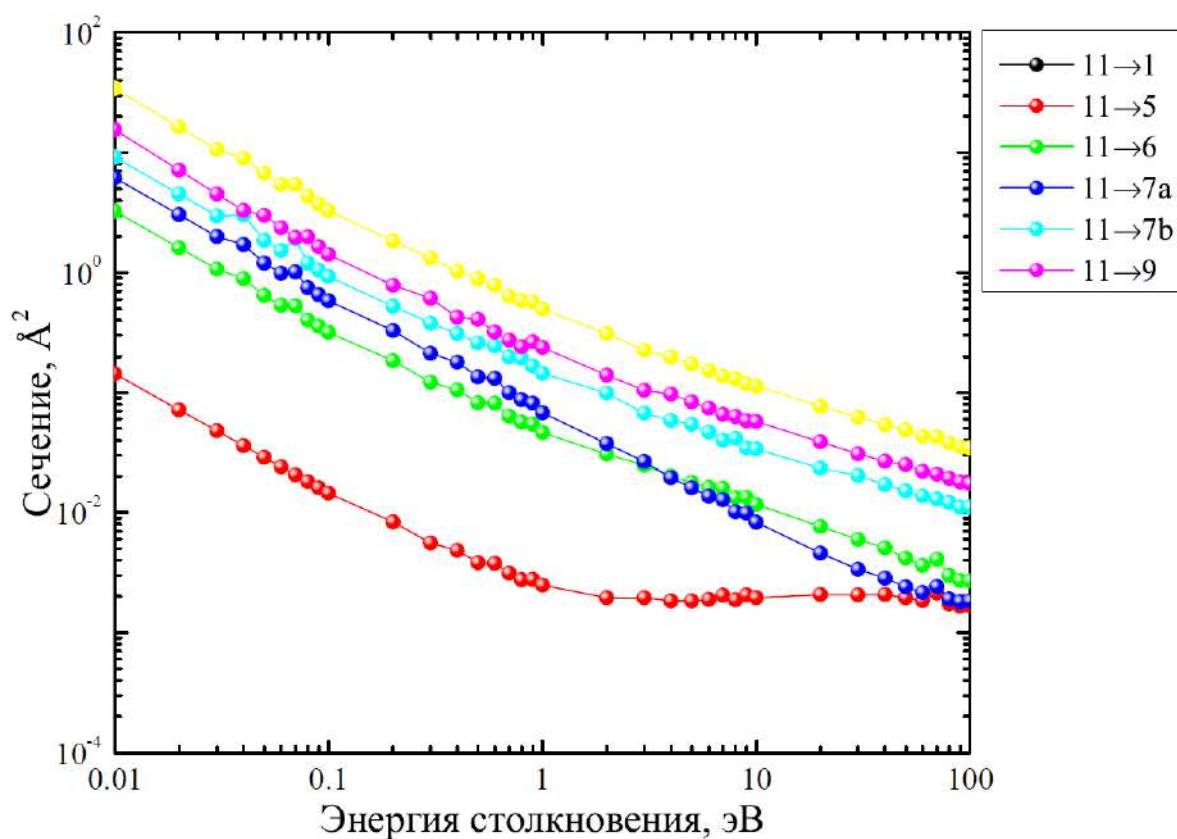


Рисунок 16. Сечения процессов девозбуждения для начального состояния $O(2p^34s^3S^o) + H(1s^2S)$ в зависимости от энергии столкновения для молекулярной симметрии $^2\Sigma^-$. Линиями и символами обозначены сечения, полученные в рамках метода токов вероятности. Расшифровку легенды см. в Таблице 3.

все рассчитанные константы скорости можно разделить на три группы, в соответствии с их величинами:

- I группа: константы скорости с величинами, превышающими 10^{-8} см³/с;
- II группа: константы скорости с величинами в интервале 10^{-8} — 10^{-12} см³/с;
- III группа: константы скорости с величинами, меньшими 10^{-12} см³/с.

Приведём некоторые конкретные примеры констант скорости для температуры $T = 6000$ К:

- к I группе относятся процессы взаимной нейтрализации $O^+(2p^3\ ^4S^{\circ}) + H^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow O(2p^3\ ^4S^{\circ}) + H(1s\ ^2S)$, $O^-(2p^5\ ^2P) + H^+ \rightarrow O(2p^4\ ^3P) + H(2p^2\ ^2P)$ и $O^+(2p^3\ ^4S^{\circ}) + H^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow O(2p^3\ ^3P) + H(1s\ ^2S)$ с величинами констант скорости $(2.95, 2.56, 1.98) \times 10^{-8}$ см³/с соответственно;
- ко II группе относится множество процессов возбуждения-девозбуждения, а также процессы образования ионных пар и взаимной нейтрализации; среди процессов возбуждения-девозбуждения наибольшее значение константы скорости соответствует процессу $O(2p^4\ ^3P) + H(2s) \rightarrow O(2p^4\ ^3P) + H(2p)$ с величиной 3.91×10^{-9} см³/с;
- к III группе относятся некоторые процессы возбуждения, девозбуждения, образования ионных пар и взаимной нейтрализации; например, все процессы возбуждения из трёх нижних состояний не превосходят величины 1.63×10^{-16} см³/с, а процессы девозбуждения в эти три состояния не превышают величины 4.88×10^{-11} см³/с.

Анализ парциальных констант скорости, полученных для одного и того же процесса, но в различных молекулярных симметриях, показывает, что наибольший вклад в величины полных констант скорости вносят константы,

полученные для симметрий, порождаемых ионными состояниями. Например, вклад в величины констант скорости для процессов с участием канала $O(2p^3 3s^5 S^o) + H(1s)$ дают неупругие переходы в рамках двух симметрий – $^4\Sigma^-$ и $^6\Sigma^-$; при этом значения парциальных констант скорости для $^6\Sigma^-$ симметрии как минимум на шесть порядков меньше, чем для $^4\Sigma^-$.

В то же время, для процессов с участием канала $O(2p^3 3p^5 P) + H(1s)$ ситуация иная: из возможных четырёх молекулярных симметрий в данной работе учтены переходы в рамках трёх из них – $^4\Sigma^-$, $^4\Pi$ и $^6\Sigma^-$. Основной вклад в величину полной константы скорости также вносят константы $^4\Sigma^-$ симметрии, однако для процесса $O(2p^3 3p^5 P) + H(1s) \rightarrow O(2p^3 4s^5 S^o) + H(1s)$ при температуре 6000 К величина константы скорости в симметрии $^6\Sigma^-$ доходит до $\approx 30\%$ от величины константы $^4\Sigma^-$ (1.51×10^{-12} и 4.45×10^{-12} см³/с соответственно). В то же время, для других процессов величины констант скорости в симметрии $^4\Pi$ доходят до $\approx 66\%$ от величины констант скорости в симметрии $^4\Sigma^-$.

Интерес также представляет сравнение полных парциальных констант скорости, то есть просуммированных по всем молекулярным симметриям (см. формулу (1.76)), полученных в рамках различных теоретических методов исследований. Поскольку имеющихся квантово-химических данных, полученных квантово-химическими методами расчёта электронной структуры из первых принципов, на данный момент недостаточно для расчётов ядерной динамики в рамках метода перепроецирования, а экспериментальные данные также отсутствуют, то сравнение результатов, полученных в данном исследовании методом токов вероятности и многоканальной формулой с использованием потенциальных энергий, полученных квантово-химическими расчётами методом MRCI в работе [28], будет проведено только с имеющимися данными, полученными различными модельными методами, а именно:

- упрощённой моделью [107, 108];

- многоканальной формулой с использованием электронной структуры квазимолекулы ОН, полученной методом линейной комбинации атомных орбиталей (далее – ЛКАО+многоканальная формула) [106].

Рассмотрим поведение констант скорости в зависимости от температуры в исследованном диапазоне 1000 – 10000 К. На Рисунках 17 и 18 представлены зависимости констант скорости процессов девозбуждения/нейтрализации и возбуждения/образования ионной пары соответственно, в зависимости от температуры. Представленные процессы нейтрализации из обоих ионных каналов на Рисунке 17 имеют наибольшие величины во всём исследованном диапазоне температур. Процесс девозбуждения $O(2p^34s^5S^o) + H(1s^2S) \rightarrow O(2p^33p^3P) + H(1s^2S)$ имеет величину, на всём диапазоне температур превосходящую 10^{-9} см³/с. Из Рисунка 17 видно, что константы скорости экзотермических процессов нейтрализации и девозбуждения практически не зависят от температуры, в то время как Рисунок 18 показывает, что эндотермические процессы возбуждения и образования ионной пары сильно зависят от температуры, особенно в области $T < 5000$ К. Также видно, что для экзотермических процессов константы скорости во всём исследованном диапазоне температур превосходят по величине константы скорости эндотермических процессов не менее, чем на порядок, даже при температуре $T = 10000$ К. Сильная зависимость эндотермических процессов от температуры обусловлена тем, что сечения эндотермических процессов (возбуждения и образования ионной пары) имеют порог реакции. По этой причине сравнение и анализ лучше проводить для констант скорости экзотермических процессов, поскольку они не имеют порога реакции.

Поскольку моделирование звёздных фотосфер в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия важно для звёзд спектральных классов F, G, K, для которых характерны температуры меньше 10000 К, дальнейшее сравнение величин констант скорости, полученных разными методами, будет проводиться для температуры 6000 К. На Рисунках 19 и 20 представлены константы скорости процессов взаимной нейтрализации в за-

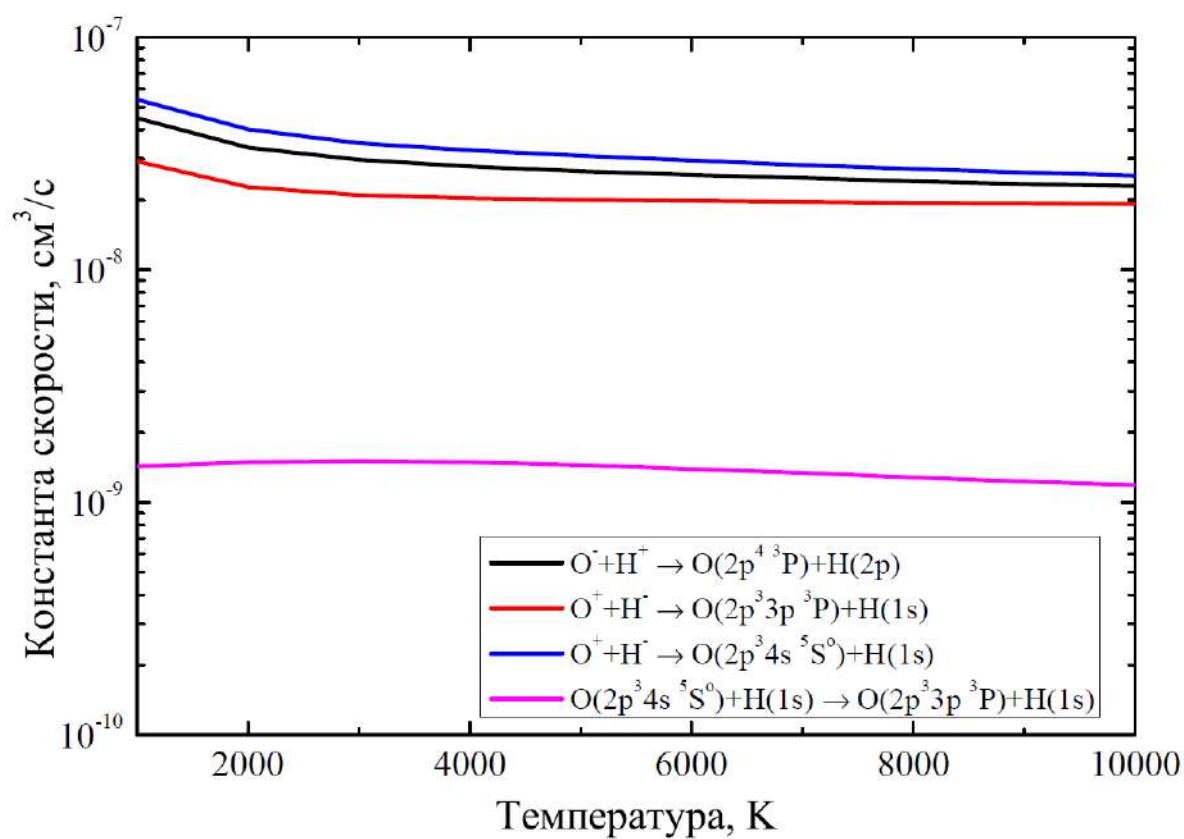


Рисунок 17. Зависимость величин констант скорости некоторых процессов нейтрализации и девозбуждения от температуры.

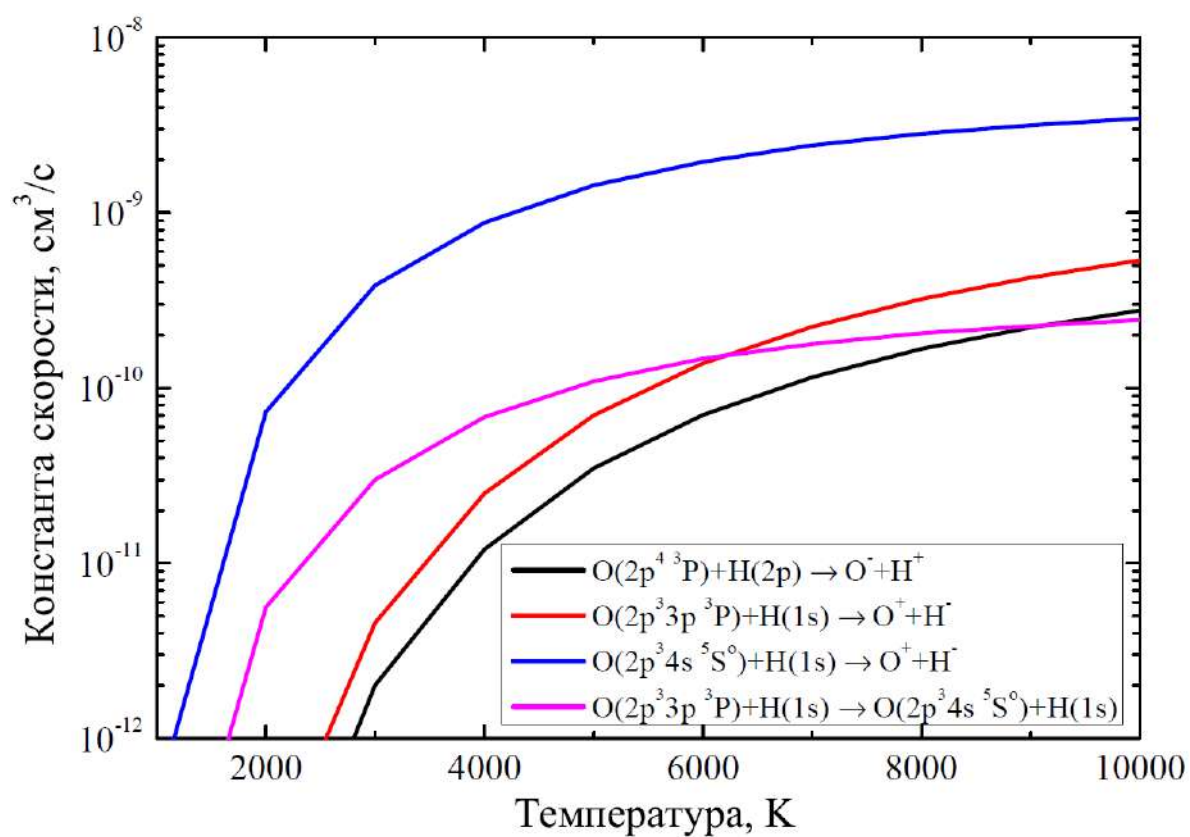


Рисунок 18. Зависимость величин констант скорости некоторых процессов образования ионной пары и возбуждения от температуры.

висимости от энергии возбуждения атома кислорода, полученные разными методами:

- методом токов вероятности с использованием потенциалов, полученных квантовым методом MRCI (на обоих рисунках отмечены чёрными шариками);
- многоканальной формулой с использованием потенциалов, полученных квантовым методом MRCI (на обоих рисунках отмечены красными звёздочками);
- многоканальной формулой с использованием модельных потенциалов, полученных методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) (на всех рисунках отмечены зелёными ромбиками);
- в рамках упрощённой модели (на обоих рисунках отмечены чёрной сплошной линией).

Для процессов с участием ионного канала $O^- + H^+$ расчёт сечений и констант скорости впервые был выполнен в данной работе, расчётов другими методами ранее не было проведено, поэтому на Рисунке 20 представлены константы скорости, полученные многоканальной формулой и методом токов вероятности, а также предсказания упрощённой модели. Видно, что для процессов $i1 \rightarrow 6, 7$ результаты хорошо согласуются между собой, но имеется различие в несколько раз относительно предсказаний упрощённой модели. Но для процесса $i1 \rightarrow 9$ константы скорости, полученные методом токов вероятности и многоканальной формулой, отличаются примерно на шесть порядков, а предсказания упрощённой модели дают значение, большее примерно на два порядка, чем величина константы скорости, полученной методом токов вероятности. Стоит помнить о том, что упрощённая модель описывает процессы нейтрализации для ситуации, когда ионный канал соответствует столкновению катиона исследуемого элемента с анионом водорода, а не наоборот. Тем не менее, можно сказать, что на

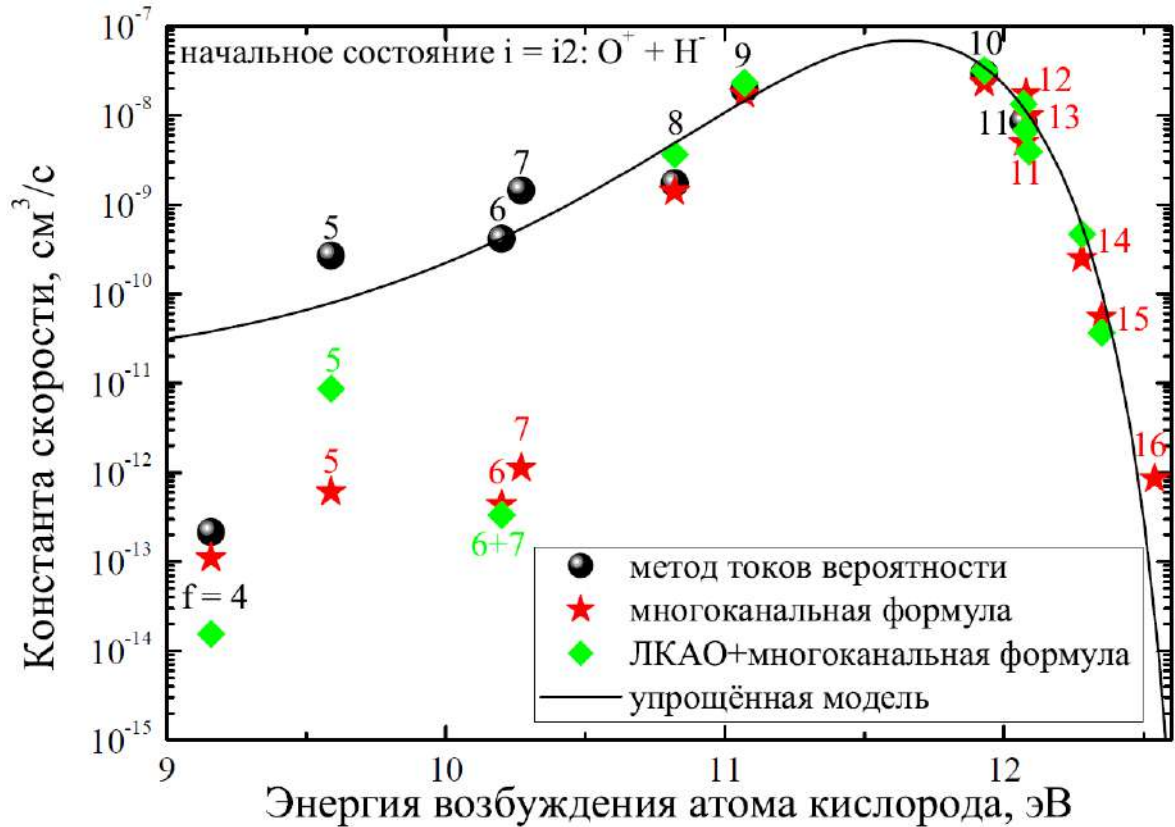


Рисунок 19. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов взаимной нейтрализации для начального канала $O^+ + H^-$ от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; зелёными ромбиками – константы скорости, полученные в работе [106] с помощью многоканальной формулы с использованием потенциалов, полученных методом ЛКАО; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3.

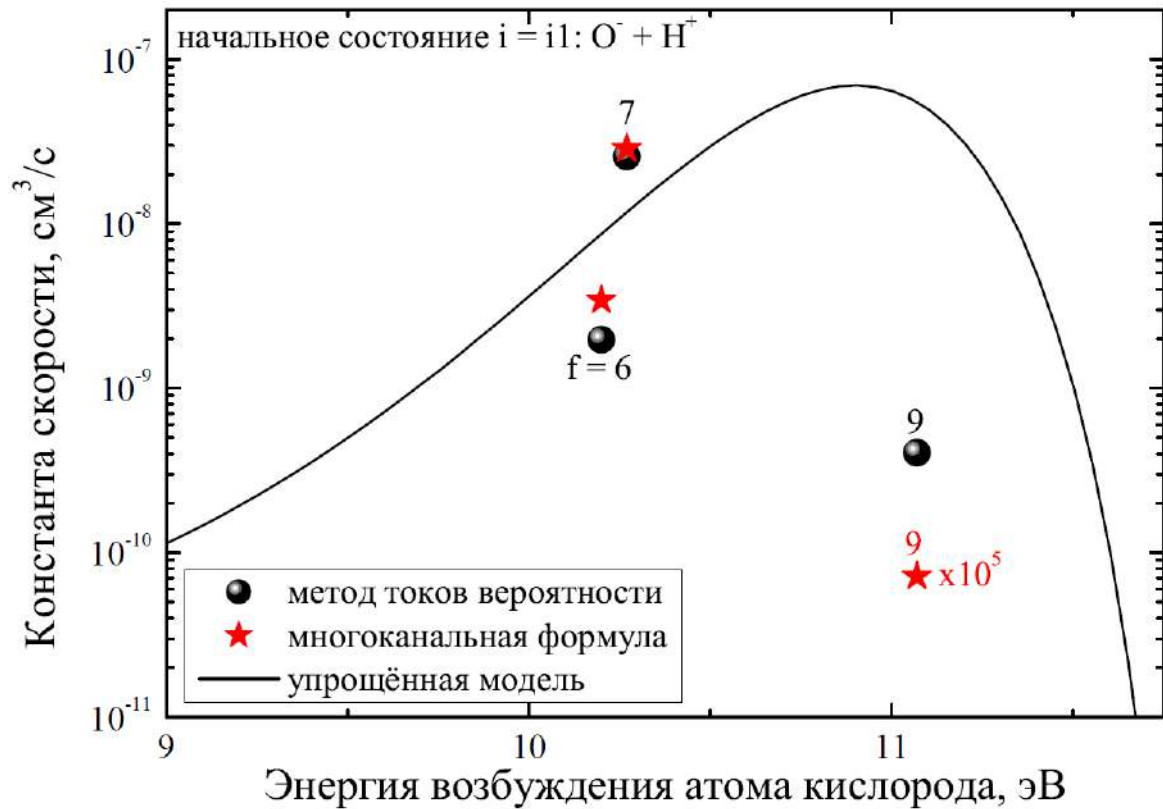


Рисунок 20. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов взаимной нейтрализации для начального канала $O^- + H^+$ от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3. Константа скорости процесса $i1 \rightarrow 9$, полученная по многоканальной формуле, домножена на 10^5 .

данный процесс большое влияние оказывают переходы в областях неадиабатичности, обусловленных ковалентно-ковалентным взаимодействием и расположенных на малых расстояниях, см. Рисунки 4 и 5, поскольку учёт этих областей методом токов вероятности приводит к увеличению константы скорости данного процесса примерно на шесть порядков.

Для процессов нейтрализации с участием ионного канала $O^+ + H^-$ (Рисунок 19) ситуация иная. В Таблице 5 приведены конкретные численные значения всех величин констант скорости, полученных всеми четырьмя методами. Для процессов $i2 \rightarrow 8, 9, 10, 11$ величины констант скорости, полученные четырьмя разными методами, хорошо согласуются друг с другом. Эти процессы попадают в так называемое "оптимальное окно" упрощённой модели и имеют наибольшие значения величин констант скорости. Процессы, попадающие в оптимальное окно, определяются в основном неадиабатическими переходами в областях неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием. В то же время константы скорости, полученные с помощью многоканальной формулы на модельных потенциалах ЛКАО и квантовых потенциалах MRCI, для процессов $i2 \rightarrow 4, 5, 6, 7$ согласуются друг с другом в пределах до примерно одного порядка величины, и не превышают величины 10^{-11} см³/с. Но величины констант скорости, полученные методом токов вероятности, существенно больше значений констант скорости, полученных в рамках многоканальной формулы, и в то же время эти константы существенно лучше согласуются с предсказаниями упрощённой модели. Это говорит о том, что для этих процессов существенно влияние неадиабатических переходов в областях неадиабатичности на малых расстояниях, обусловленных ковалентно-ковалентным взаимодействием. Учёт переходов на малых межъядерных расстояниях приводит к увеличению итогового значения величин констант скорости для этих процессов на несколько порядков, вплоть до величины 10^{-9} см³/с.

Таблица 5. Сравнение величин констант скорости процессов взаимной нейтрализации $O^+ + H^- \rightarrow O^* + H^*$ при температуре $T = 6000$ К, полученных четырьмя разными методами: метод токов вероятности+квантовые потенциалы из работы [28] (МТВ-MRCI, данное исследование), многоканальная формула+квантовые потенциалы из работы [28](МФ-MRCI, данное исследование), многоканальная формула+модельные ЛКАО потенциалы [106] (МФ-ЛКАО), упрощённая модель [107] (УМ). Все константы имеют размерность $см^3/с$. E обозначает степень десяти.

j	Канал рассеяния	Энергия возбуждения, эВ	МТВ-MRCI	МФ-MRCI	МФ-ЛКАО	УМ
4	$O(2p^3 3s^5 S^o) + H(1s^2 S)$	9.1461	2.15E-13	1.1E-13	1.55E-14	3.76E-11
5	$O(2p^3 3s^3 S^o) + H(1s^2 S)$	9.5214	2.68E-10	6.04E-13	8.6E-12	6.84E-11
6	$O(2p^4^3 P) + H(2s^2 S)$	10.2000	4.14E-10	4.35E-13		4.36E-10
7	$O(2p^4^3 P) + H(2p^2 P)$	10.2000	1.44E-9	1.12E-12	3.34E-13	4.36E-10
8	$O(2p^3 3p^5 P) + H(1s^2 S)$	10.7406	1.73E-9	1.41E-9	3.65E-9	3.45E-9
9	$O(2p^3 3p^3 P) + H(1s^2 S)$	10.9888	1.98E-8	1.75E-8	2.34E-8	1.04E-8
10	$O(2p^3 4s^5 S^o) + H(1s^2 S)$	11.8376	2.95E-8	2.32E-8	3.2E-8	5.11E-8
11	$O(2p^3 4s^3 S^o) + H(1s^2 S)$	11.9304	8.48E-9	4.94E-9	1.33E-8	3.36E-8
12	$O(2p^3 3d^5 D^o) + H(1s^2 S)$	12.0786	–	1.76E-8	6.85E-9	1.14E-8
13	$O(2p^3 3d^3 D^o) + H(1s^2 S)$	12.0870	–	9.96E-9	3.95E-9	1.08E-8
14	$O(2p^3 4p^5 P) + H(1s^2 S)$	12.2861	–	2.49E-10	4.65E-10	5.04E-10
15	$O(2p^3 4p^3 P) + H(1s^2 S)$	12.3589	–	5.46E-11	3.65E-11	7.10E-11
16	$O(2p^3 3s^3 D^o) + H(1s^2 S)$	12.5402	–	8.53E-13	–	3.06E-14

Стоит также отметить, что в Главе 4 будет рассмотрено сравнение результатов, полученных методом токов вероятности с использованием потенциалов, полученных квантово-химическими методами из первых принципов, с результатами, полученными методом перепроецирования для столкновений $\text{Ca}+\text{H}$, и будет показано хорошее согласие результатов наиболее точных квантовых расчётов и предсказаний упрощённой модели, что говорит о том, что сравнение получаемых различными теоретическими методами результатов с предсказаниями упрощённой модели позволяет судить о корректности этих результатов.

На Рисунках 21, 22, 23, 24 представлены зависимости величин констант скорости процессов возбуждения и девозбуждения от энергии возбуждения атома кислорода для начальных каналов $\text{O}(2p^4\ ^3P)+\text{H}(2p\ ^2P)$, $\text{O}(2p^33p\ ^5P)+\text{H}(1s\ ^2S)$, $\text{O}(2p^34s\ ^5S^o) + \text{H}(1s\ ^2S)$, $\text{O}(2p^34s\ ^3S^o) + \text{H}(1s\ ^2S)$ (7, 8, 10 и 11) соответственно. Из рисунков видно, что практически для всех процессов величины констант скорости, полученные в рамках метода токов вероятности, превышают значения констант, полученных с использованием многоканальной формулы, вне зависимости от того, используются ли модельные потенциалы или полученные методом MRCI. При этом данные, полученные методом токов вероятности, согласуются с предсказаниями упрощённой модели лучше, чем данные, полученные другими методами. Константы скорости, полученные с помощью многоканальной формулы, имеют особенно малые значения (не превышающие величины 10^{-13} см³/с) в области энергий возбуждения атома кислорода < 10.5 эВ, за исключением нескольких процессов, для которых начальным каналом является канал 8 (процессы $8 \rightarrow 5, 6, 7$, см. Рисунок 22), а также процесса $7 \rightarrow 6$ (см. Рисунок 21). Данный результат подтверждает тезис о том, что наибольшие по величине сечения и константы скорости определяются неадиабатическими переходами в областях неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием и расположенных обычно на расстояниях 20 – 40 атомных единиц. В то же время, учёт областей неадиабатичности, обусловленных ковалентно-ковалентным взаимодействием и располагающихся на расстоя-

ниях, меньших 10 – 15 атомных единиц, может приводить к увеличению значений констант скорости для процессов, имеющих величины меньше, чем 10^{-12} см³/с.

Таким образом, проведённое исследование показывает важность учёта при расчёте неадиабатической ядерной динамики всех возможных молекулярных симметрий, поскольку они могут оказывать существенное влияние на величины констант скорости процессов возбуждения-девозбуждения, несмотря на то, что такой учёт влияет только на величины констант из II и III групп.

§ 3.6 Заключительные замечания

В данном исследовании были рассмотрены процессы возбуждения, девозбуждения, образования ионной пары и взаимной нейтрализации при столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода. Методом прыгающих токов вероятности (стохастическая версия) исследованы неупругие процессы для 11 ковалентных состояний и двух ионных в шести молекулярных симметриях, всего 240 процессов. С помощью многоканальной формулы исследованы процессы для 16 ковалентных состояний и двух ионных для трёх молекулярных симметрий, всего 292 процесса. При исследовании ядерной динамики использовались молекулярные адиабатические потенциальные энергии, полученные в работе [28] методом MRCI для 11 нижних ковалентных состояний и двух ионных, а также полученные в рамках асимптотического метода для 5 высоколежащих ковалентных состояний.

Показано, что:

- наибольшие по величине константы скорости соответствуют процессам взаимной нейтрализации $O^+(2p^3\ ^4S^o) + H^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow O(2p^34s\ ^5S^o) + H(1s\ ^2S)$, $O^-(2p^5\ ^2P) + H^+ \rightarrow O(2p^4\ ^3P) + H(2p^2P)$ и $O^+(2p^3\ ^4S^o) + H^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow O(2p^33p\ ^3P) + H(1s\ ^2S)$; эти процессы, а также процессы, величины констант скорости которых больше,

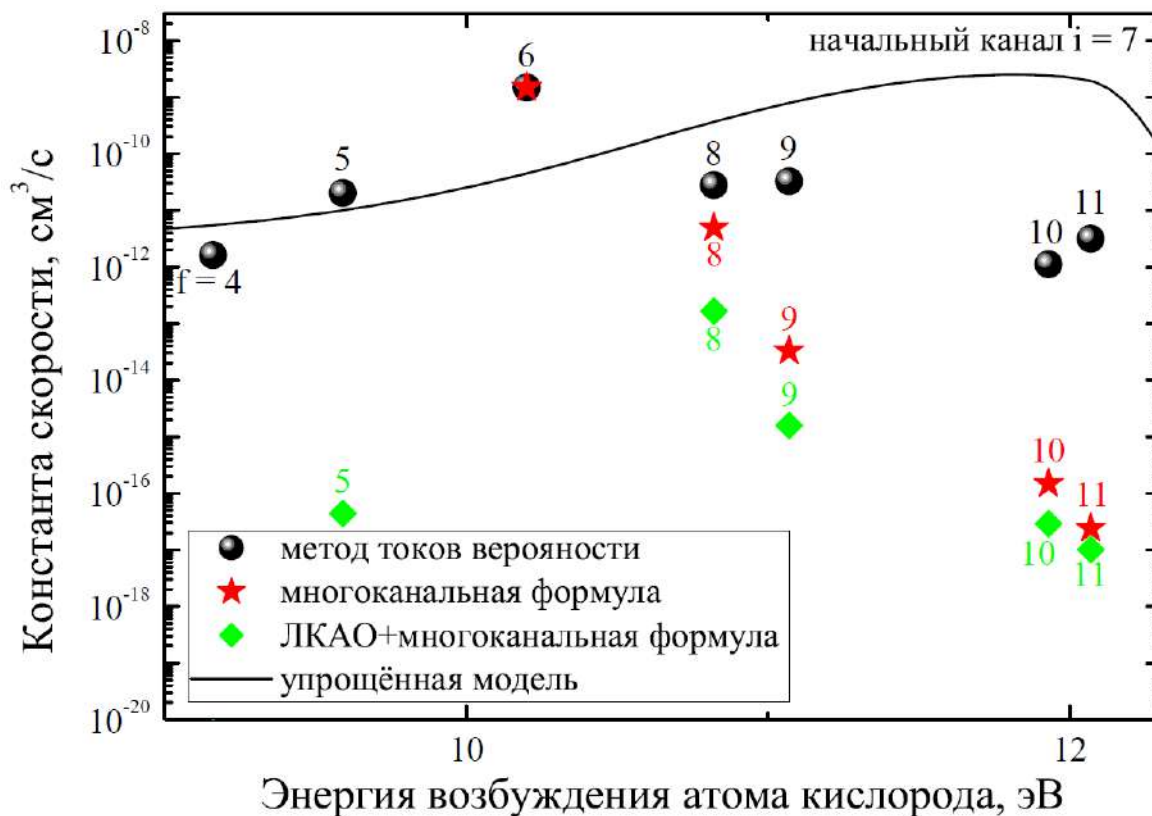


Рисунок 21. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов возбуждения и девозбуждения для начального канала 7 от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; зелёными ромбиками – константы скорости, полученные в работе [106] с помощью многоканальной формулы с использованием потенциалов, полученных методом ЛКАО; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3.

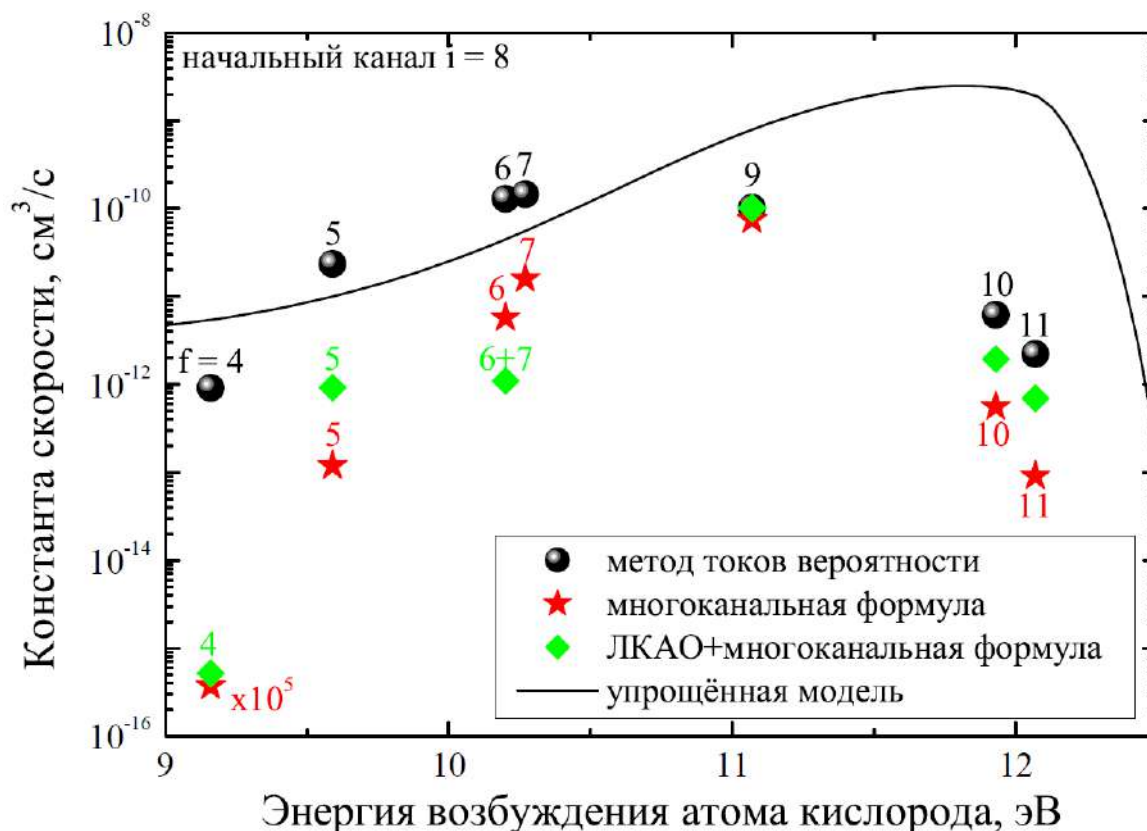


Рисунок 22. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов возбуждения и девозбуждения для начального канала 8 от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; зелёными ромбиками – константы скорости, полученные в работе [106] с помощью многоканальной формулы с использованием потенциалов, полученных методом ЛКАО; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3.

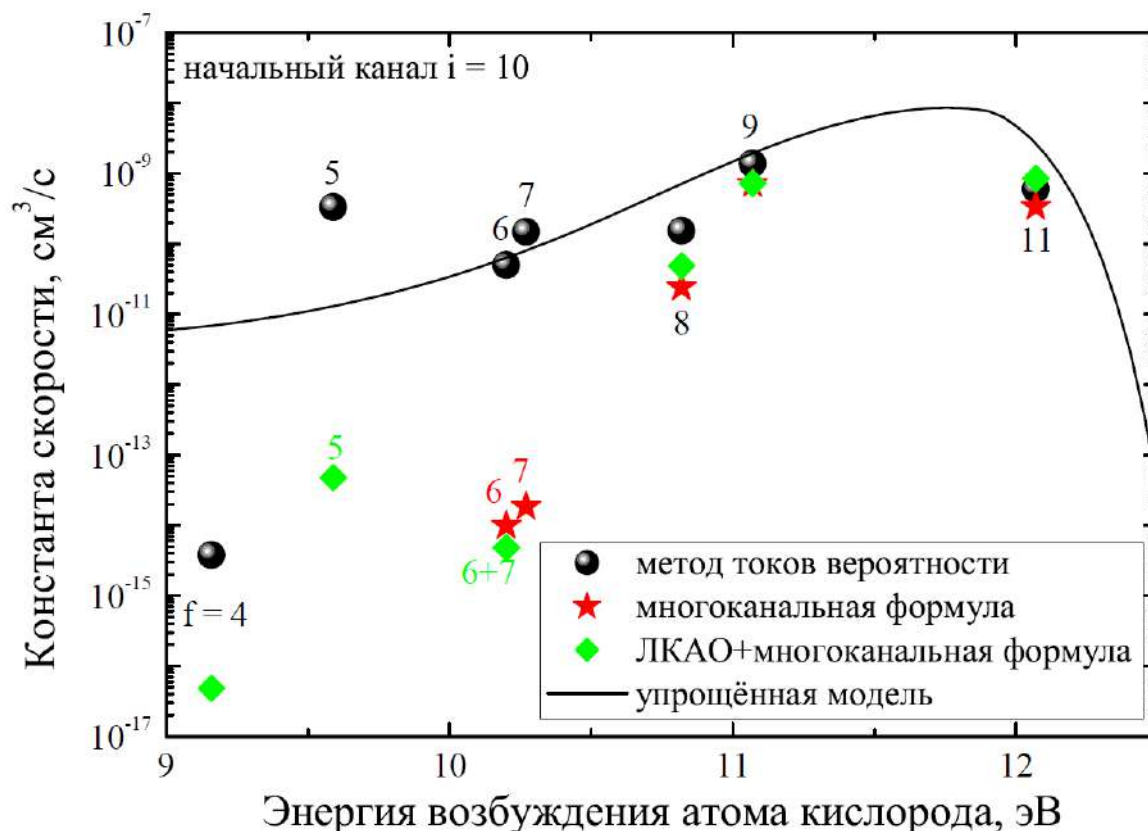


Рисунок 23. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов возбуждения и девозбуждения для начального канала 10 от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; зелёными ромбиками – константы скорости, полученные в работе [106] с помощью многоканальной формулы с использованием потенциалов, полученных методом ЛКАО; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3.

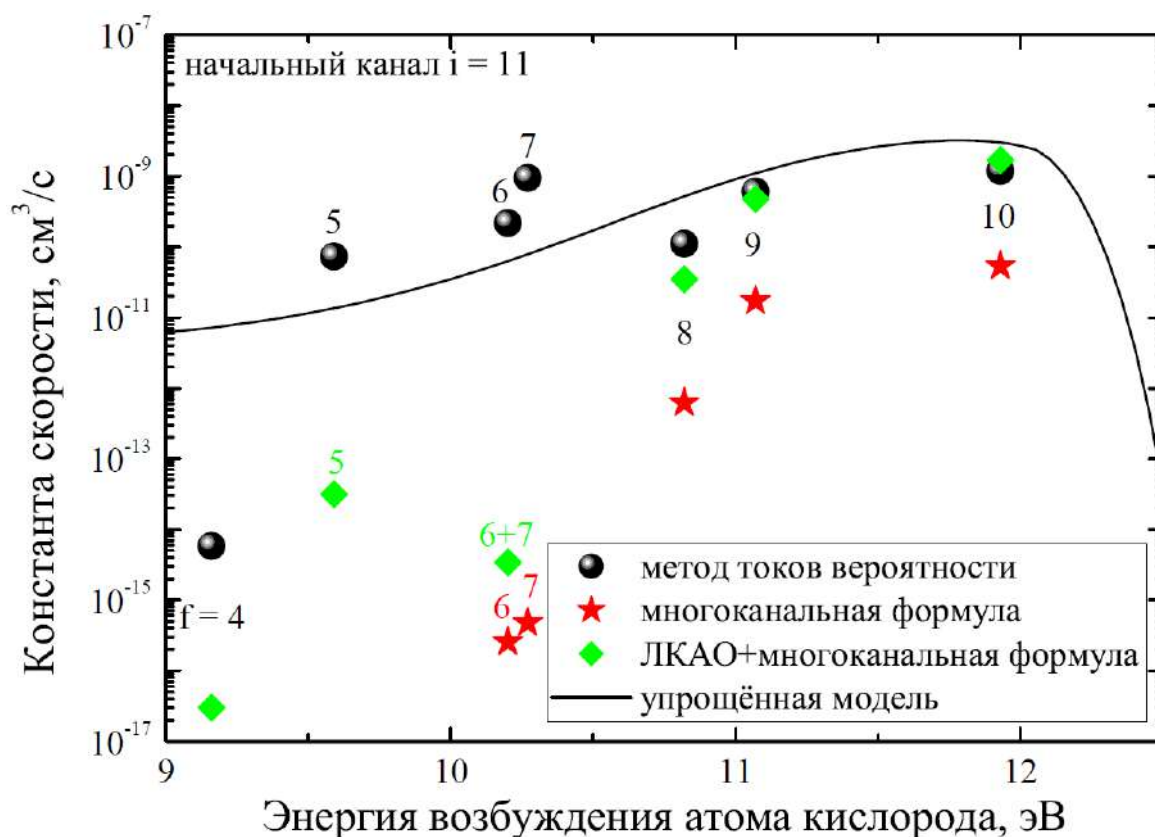


Рисунок 24. Зависимость величин полных парциальных констант скорости процессов девозбуждения для начального канала 11 от энергии возбуждения атома кислорода. Чёрными кружочками обозначены константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных методом токов вероятности; красными звёздочками – константы скорости, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле; зелёными ромбиками – константы скорости, полученные в работе [106] с помощью многоканальной формулы с использованием потенциалов, полученных методом ЛКАО; чёрная сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 3.

чем 10^{-12} см³/с, то есть процессы, принадлежащие к I и II группам, наиболее важны для учёта при моделировании звёздных спектров в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия;

- учёт неадиабатических переходов в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями, практически не влияет на величины сечений и констант скорости процессов, принадлежащих к I группе, но может существенно влиять на процессы, принадлежащие к II и III группам; в частности, для некоторых процессов величины сечений при низких энергиях столкновения в основном определяются вкладом неадиабатических переходов в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями;

Результаты данного исследования опубликованы в работах:

- Mitrushchenkov A. et al. Inelastic excitation and charge transfer processes for oxygen in collision with H atoms / A. Mitrushchenkov, M. Guitou, A. K. Belyaev, **Ya. V. Voronov**, N. Feautrier // The Journal of chemical physics. – 2019. – Vol. 150. – №. 6. – P. 064312 [28];
- Belyaev A. K. et al. Inelastic processes in oxygen–hydrogen collisions / A. K. Belyaev, **Ya. V. Voronov**, A. Mitrushchenkov, M. Guitou and N. Feautrier // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2019. – Vol. 487. – №. 4. – P. 5097-5105 [29];
- Bergemann M. et al. Solar oxygen abundance / M. Bergemann, R. Hoppe, E. Semanova, M. Carlsson, S. A. Yakovleva, **Ya. V. Voronov**, M. Bautista, A. Nemer, A. K. Belyaev, J. Leenaarts, L. Mashonkina, A. Reiners, M. Ellwarth // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2021. – Vol. 508. – №. 2. – P. 2236-2253 [27].

Также результаты данного исследования были представлены на двух международных научных конференциях в форме стендовых докладов:

- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, симпозиум "The Periodic Table through Space and Time"(9-13 сентября 2019 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад "**Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen**";
- Physics of Stars and Planets: atmospheres, activity and magnetic fields (16-20 сентября, Шамахинская Астрофизическая Обсерватория им. Н. Туси, Шамахи, Азербайджан). Стендовый доклад "**Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen**".

Данное исследование было поддержано грантами:

- Государственное задание Министерства науки и высшего образования № 3.1738.2017/ПЧ 2017-2019, руководитель проф. Беляев А. К.
- Государственное задание Министерства просвещения № 2020-0026 2020-2022, руководитель проф. Беляев А. К.

Глава 4. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов кальция с атомами и ионами водорода

§ 4.1 Вводные замечания

Кальций, наряду с другими щелочноземельными металлами, а также их ионами, имеет очень большое значение для астрофизических приложений и для спектроскопии (см., например, работы [3–5, 111–115] и ссылки в них). Он является одним из лучших наблюдаемых химических элементов в звёздах позднего типа [113, 116, 117]. В работе [116] отмечается: «В очень бедных металлом звёздах с металличностью $[\text{Fe}/\text{H}] < -5$ кальций является единственным химическим элементом, видимым в двух ионизированных состояниях, а также линии Ca I и Ca II могут быть мощным инструментом для получения точных значений фундаментальных параметров звёзд и самого содержания Ca».⁶

Кальций относится к группе α -элементов и имеет особую значимость для астрофизики. Например, кальций хорошо подходит для различения звёздных популяций в галактическом диске и гало, а также позволяет понять связь с карликовыми сфероидальными галактиками (см. [113, 118, 119] и ссылки в них).

Основным механизмом образования кальция является взрывной нуклеосинтез в сверхновых, с коэффициентом выхода $[\text{Ca}/\text{Fe}]$, зависящим от массы и энергии взрыва [120]. Однако высказывались предположения о том, что некоторое количество кальция может также синтезироваться во время гидростатического горения в горячем цикле CNO у звёзд, относящихся к звёздной популяции III (например, [121]). Наблюдения за содержанием кальция в звездах с низкой металличностью могут помочь различить эти два механизма образования кальция.

⁶ $[\text{Fe}/\text{H}] = \log_{10}(N_{\text{Fe}}/N_{\text{H}})_{\text{звезды}} - \log_{10}(N_{\text{Fe}}/N_{\text{H}})_{\text{Солнца}}$, где N – концентрация атомов того или иного элемента.

Ранее с помощью классической формулы Дравина [11–13] было проведено несколько исследований по моделированию спектральных линий кальция в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия (см., например, [116, 122–124]), хотя было неоднократно показано (см., например, [3, 14, 15]), что формула Дравина даёт некорректные результаты. Также есть и более точные расчёты сечений и констант скорости неупругих процессов, происходящих при столкновениях $\text{Ca}+\text{H}$ и $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$, проведённые квантовыми модельными методами в рамках модели Ландау-Зинера [50, 125, 126]. Затем полученные квантовые данные были использованы для моделирования формирования линий Ca I в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия в работах [113, 117]. Доступность этих данных устранила основной источник неопределённости в формировании линии Ca I, связанной с отклонением от локального термодинамического равновесия, поэтому также важно расширить работу на Ca II.

Таким образом, знание характеристик неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов кальция с водородом имеют большое значение для астрофизических приложений. Данное исследование направлено на получение более точных значений сечений и констант скорости процессов, происходящих при столкновениях $\text{Ca}+\text{H}$ и $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$ в рамках метода токов вероятности путём учёта неадиабатических переходов на малых межъядерных расстояниях, а также на получение новых данных о столкновениях $\text{Ca}^+ + \text{H}$, $\text{Ca} + \text{H}^+$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$. Причём исследование неупругих процессов для квазимолекулярного иона CaH^+ проведено как без учёта тонкого расщепления энергетических уровней, так и с его учётом, то есть в представлении LS- и JJ-связи соответственно. Учёт тонкой структуры осуществлён в рамках подхода, предложенного в работах [23, 24].

Относительно недавно была опубликована работа А. К. Беляева и др. [18], в которой ядерная динамика была исследована в рамках квантового метода перепроецирования. В связи с этим представляется возможным провести анализ точности метода токов вероятности.

§ 4.2 Исследование неупругих процессов, происходящих при атом-атомных столкновениях $\text{Ca} + \text{H}$, а также ион-ионных столкновениях $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$

Перейдём непосредственно к исследованию неупругих процессов, происходящих при столкновениях $\text{Ca} + \text{H}$ и $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$. Исследование проведено в рамках подхода Борна-Оппенгеймера [19]. Электронная структура квазимолекулы CaH , использованная в данной работе, была получена методом конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями (MRCI) в работе [126]. Ядерная динамика исследована методом токов вероятности (стохастическая версия алгоритма). Сечения всех неупругих процессов рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.01 – 100 эВ по формулам (1.70) и (1.72). Константы скорости рассчитаны в диапазоне температур 1000 – 10000 К по формуле (1.74) для экзотермических процессов и по уравнению баланса (1.75) для эндотермических процессов.

4.2.1 Адиабатические потенциальные энергии квазимолекулы CaH

Адиабатические молекулярные потенциальные энергии, использованные в данном исследовании, были получены в работе [126] квантово-химическим методом MRCI. Всего было учтено 11 молекулярных состояний, соответствующих 10 ковалентным и одному ионному каналу рассеяния в молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$. Все учтённые при исследовании ядерной динамики состояния приведены в Таблице 6. На Рисунке 25 представлены адиабатические молекулярные потенциальные энергии всех рассматриваемых состояний в зависимости от межъядерного расстояния.

4.2.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики методом прыгающих токов вероятности

Неадиабатическая ядерная динамика в данной работе исследована методом токов вероятности (см. §1.4.3), а именно стохастической версией ал-

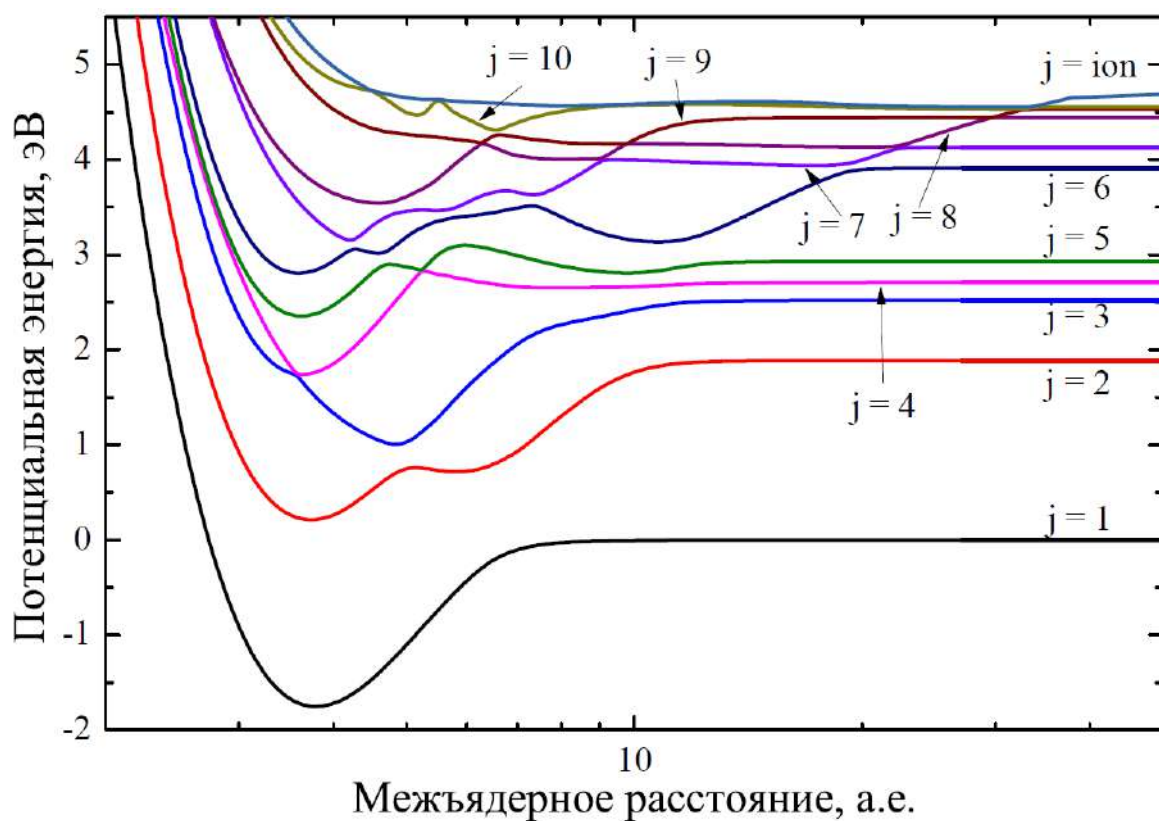


Рисунок 25. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы CaH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$, рассчитанные в работе [126]. Обозначения см. в Таблице 6.

Таблица 6. Молекулярные состояния квазимолекулы CaH в молекулярной симметрии $^2\Sigma^+$, соответствующие им каналы рассеяния, асимптотические энергии, отсчитанные от основного состояния $\text{Ca}(4s^2\ ^1S) + \text{H}(1s\ ^2S)$, а также статистические веса, характеризующие населённости молекулярных состояний $^2\Sigma^+$.

j	Канал рассеяния	Асимптотическая энергия (эВ)	p_j^{stat}
1	$\text{Ca}(4s^2\ ^1S) + \text{H}(1s\ ^2S)$	0.0	1.0
2	$\text{Ca}(4s4p\ ^3P^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S)$	1.88585	0.11111
3	$\text{Ca}(3d4s\ ^3D) + \text{H}(1s\ ^2S)$	2.52317	0.06667
4	$\text{Ca}(3d4s\ ^1D) + \text{H}(1s\ ^2S)$	2.70920	0.2
5	$\text{Ca}(4s4p\ ^1P^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S)$	2.93215	0.33333
6	$\text{Ca}(4s5s\ ^3S) + \text{H}(1s\ ^2S)$	3.91022	0.33333
7	$\text{Ca}(4s5s\ ^1S) + \text{H}(1s\ ^2S)$	4.13066	1.0
8	$\text{Ca}(3d4p\ ^3F^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S)$	4.44114	0.04762
9	$\text{Ca}(4s5p\ ^3P^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S)$	4.53218	0.11111
10	$\text{Ca}(4s5p\ ^1P^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S)$	4.55395	0.33333
<i>ionic</i>	$\text{Ca}^+(4s\ ^2S) + \text{H}^-(1s^2\ ^1S)$	5.36308	1.0

горитма. Для расчёта полных вероятностей неадиабатического перехода из заданного начального состояния во все возможные конечные состояния была применена программа, использующая GPU, что позволило за приемлемое время (несколько недель) рассчитывать динамику $N^{tot} = 122\ 880$ токов вероятности для каждого отдельного запуска в диапазоне энергий столкновения от 0.01 до 100 эВ с переменным шагом ($\Delta E = 0.01$ эВ в диапазоне [0.01,0.1) эВ, $\Delta E = 0.1$ эВ в диапазоне [0.1,1.0) эВ, $\Delta E = 1.0$ эВ в диапазоне [1.0,10.0) эВ, $\Delta E = 10.0$ в диапазоне [10.0,100.0) эВ) для каждого значения квантового числа полного углового момента J (в диапазоне от 0 до нескольких тысяч с шагом $\Delta J = 2$ для ускорения расчётов, подробнее см. в §1.4.3). Это позволяет рассчитывать полную вероятность неупругого перехода с минимальным значением порядка 8.1×10^{-6} . Точность определения

полной вероятности неадиабатического перехода из некоторого начального состояния в некоторое конечное составляет при этом $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} \approx 0.003$.

Поскольку метод токов вероятности базируется на модели Ландау-Зинера [64–66] для определения вероятности при однократном прохождении области неадиабатичности, то для расчётов необходимы данные о параметрах всех областей неадиабатичности. Для всех областей неадиабатичности из адиабатических потенциальных энергий получены все необходимые параметры, такие как положение центра области неадиабатичности, энергетическое расщепление в центре области, средняя энергия и параметр Ландау-Зинера ξ (см. формулу (1.53)).

Зная полную вероятность неадиабатического перехода $P_{in \rightarrow out}^{tot}$, по формулам (1.70) и (1.72) были рассчитаны сечения всех неупругих процессов во всём рассмотренном диапазоне энергий столкновения. Затем константы скорости были рассчитаны в диапазоне температур 1000 – 10000 К с шагом $\Delta T = 1000$ К по формуле (1.74) для экзотермических процессов и по уравнению баланса (1.75) для эндотермических процессов.

4.2.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов

Всего исследовано 110 неупругих процессов методом токов вероятности. На Рисунке 26 представлено сравнение сечений взаимной нейтрализации $Ca^+ + H^- \rightarrow Ca^* + H$ в зависимости от энергии столкновения, полученных методом токов вероятности (данное исследование) и в рамках метода перепроецирования в работе [18]. Видно, что наибольшие сечения соответствуют процессам нейтрализации в каналы рассеяния $Ca(4s5s \ ^3S) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(4s5s \ ^1S) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(4s5p \ ^3P^\circ) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(4s5p \ ^1P^\circ) + H(1s \ ^2S)$. При этом сечения, полученные двумя разными методами для этих процессов согласуются друг с другом очень хорошо. Также хорошо согласуются сечения процессов нейтрализации $Ca^+ + H^- \rightarrow Ca(3d4s \ ^1D) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(3d4p \ ^3F^\circ) + H(1s \ ^2S)$, несколько хуже согласуются сечения процессов $Ca^+ + H^- \rightarrow Ca(4s^2 \ ^1S) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(4s4p \ ^3P^\circ) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(3d4s \ ^3D) + H(1s \ ^2S)$, $Ca(4s4p \ ^1P^\circ) +$

$H(1s\ ^2S)$. Для большинства сечений практически во всём диапазоне энергий столкновения разница в величинах сечений, полученных двумя различными методами, не превышает $\approx 30\%$, наибольшие различия же не превышают одного порядка величины для процессов нейтрализации в нижние три канала рассеяния.

На Рисунке 27 показано графическое представление констант скорости процессов возбуждения, девозбуждения, образования ионной пары и взаимной нейтрализации при температуре $T = 6000\text{ К}$, рассчитанных из сечений, полученных методом токов вероятности. Полученные константы скорости можно разделить на три группы, в соответствии с их величинами:

- I группа: константы скорости со значениями, превышающими $10^{-8}\text{ см}^3/\text{с}$;
- II группа: константы скорости со значениями в интервале $10^{-8} - 10^{-12}\text{ см}^3/\text{с}$;
- III группа: константы скорости со значениями, меньшими $10^{-12}\text{ см}^3/\text{с}$.

Рассмотрим, к каким группам относятся различные процессы среди всех неупругих процессов при температуре $T = 6000\text{ К}$, а также при некоторых других температурах. К I группе процессов относятся процессы взаимной нейтрализации $Ca^+ + H^- \rightarrow Ca(4s5s\ ^3S) + H(1s\ ^2S)$, $Ca(4s5s\ ^1S) + H(1s\ ^2S)$, $Ca(4s5p\ ^3P^\circ) + H(1s\ ^2S)$, $Ca(4s5p\ ^1P^\circ) + H(1s\ ^2S)$ с характерными величинами констант скорости, лежащими в диапазоне $(2.4-5.5) \times 10^{-8}\text{ см}^3/\text{с}$ (на Рисунке 27 обозначены красными цветом).

Ко II группе процессов относится множество процессов возбуждения, девозбуждения, образования ионных пар и взаимной нейтрализации. Наибольшие величины сечений соответствуют некоторым процессам взаимной нейтрализации и образования ионных пар (при температурах, превышающих 4000 К), а также процессу девозбуждения $7 \rightarrow 6$, с характерными величинами констант скорости при температуре $T = 6000\text{ К}$, лежащими в

диапазоне $(1.1-8.5) \times 10^{-9}$ см³/с. На Рисунке 27 процессы, принадлежащие к группе II, обозначены оранжевым, жёлтым, зелёным и голубым цветом.

К III группе при температуре $T = 6000$ К относятся процессы возбуждения, девозбуждения и несколько процессов образования ионной пары, в основном с участием трёх низколежащих состояний, а также большинство процессов образования ионных пар при температурах, меньших 3000-4000 К. На Рисунке 27 процессы, принадлежащие к группе III, обозначены синим цветом. Учёт процессов, принадлежащих к группам I и II, наиболее важен при моделировании газовых и плазменных сред, в частности, фотосфер звёзд.

Проведём сравнение констант скорости неупругих процессов, рассчитанных из сечений, полученных различными методами. На Рисунке 28 представлена зависимость величин констант скорости процессов нейтрализации от энергии возбуждения атома кальция для температуры $T = 6000$ К. Видно, что константы скорости, полученные как методом токов вероятности, так и методом перепроецирования, очень хорошо согласуются друг с другом, а также с предсказаниями упрощённой модели. Константы скорости, полученные методом токов вероятности, для большинства процессов (*ionic* \rightarrow 3 – 10) отличаются от констант скорости, полученных методом перепроецирования, менее чем в два раза. Тем не менее, для процессов нейтрализации в каналы рассеяния 1 и 2 различие составляет 4.02 и 5.60 раз соответственно.

Такое большое расхождение в величинах сечений и констант скорости процессов нейтрализации в низколежащие каналы рассеяния обусловлено тем, что для областей неадиабатичности между этими каналами модель Ландау-Зинера не очень хорошо описывает вероятность неадиабатического перехода, в то время как для более высоколежащих состояний неадиабатические переходы в областях неадиабатичности между этими высоколежащими каналами могут быть с хорошей точностью описаны в рамках этой модели. Это подтверждается сравнением сечений неупругих процессов, полученных методом токов вероятности, учитывающим вероятность

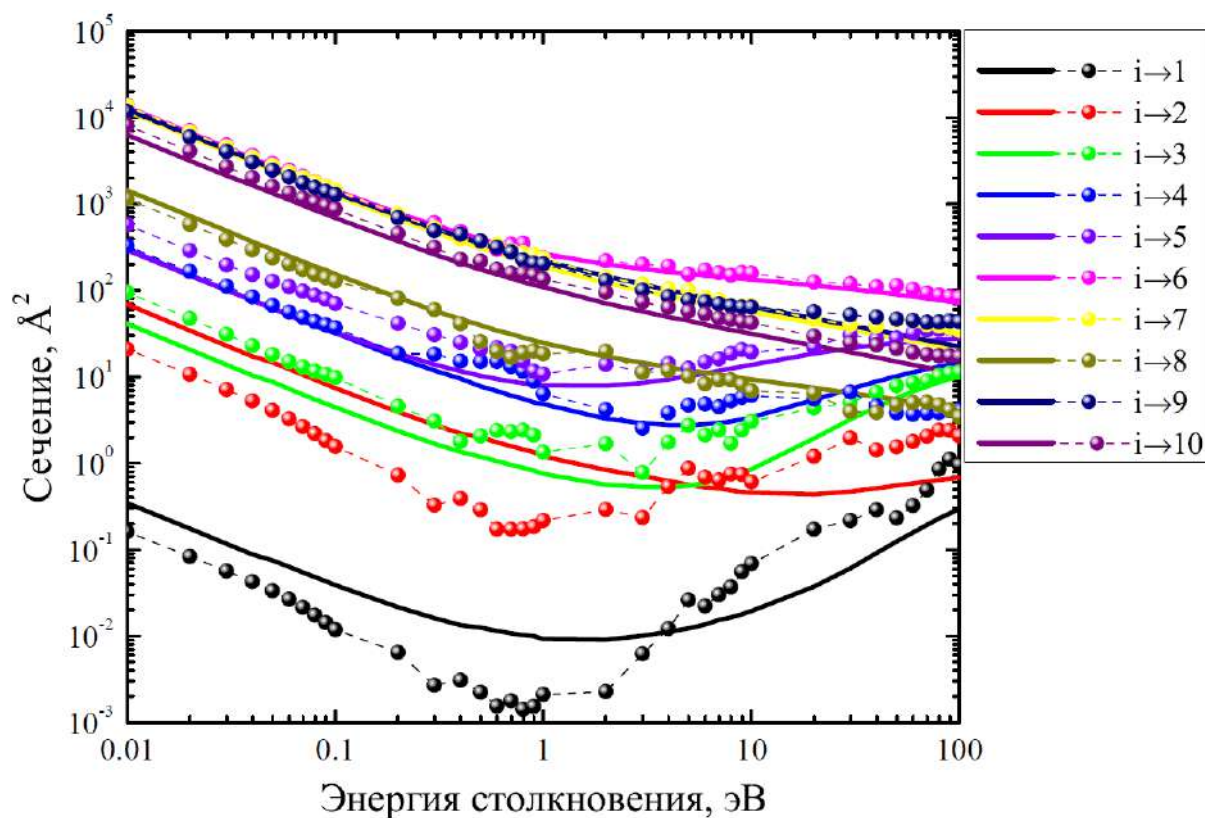


Рисунок 26. Сечения процессов взаимной нейтрализации $\text{Ca}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^* + \text{H}$ в зависимости от энергии столкновения, полученные методом токов вероятности и методом перепроецирования в работе [18].

Сплошными линиями представлены сечения, полученные методом токов вероятности, символами с пунктирной линией – сечения, полученные в рамках метода перепроецирования. Расшифровку легенды см. в Таблице 6.

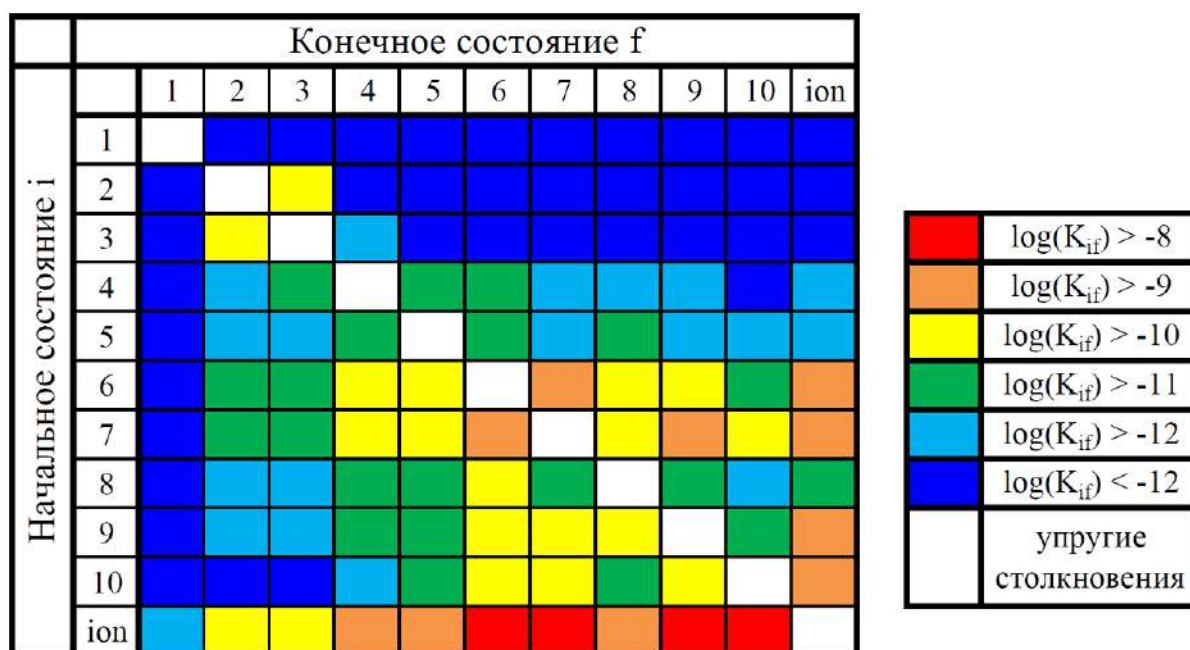


Рисунок 27. Графическое представление констант скорости процессов возбуждения, девозбуждения, образования ионной пары и взаимной нейтрализации при температуре $T = 6000$ К. Расшифровку легенды см. в Таблице 6.

неадиабатического перехода в каждой области неадиабатичности по модели Ландау-Зинера, с сечениями, полученными посредством расчёта системы связанных уравнений методом перепроецирования с учётом радиальных матричных элементов неадиабатической связи, полученных посредством квантово-химического расчёта из первых принципов. Результаты сравнения говорят о том, что для большинства неупругих процессов метод токов вероятности с хорошей точностью воспроизводит результаты точных квантовых расчётов из первых принципов. При этом метод токов вероятности обладает рядом достоинств, таких как меньшая требовательность к вычислительным ресурсам, меньшее время вычислений, отсутствие необходимости в данных о матричных элементах неадиабатической связи.

На Рисунках 29 и 30 представлены температурные зависимости констант скорости процессов взаимной нейтрализации и образования ионных пар соответственно. Видно, что данные, полученные методом токов вероятности очень хорошо согласуются с данными, полученными в рамках мето-

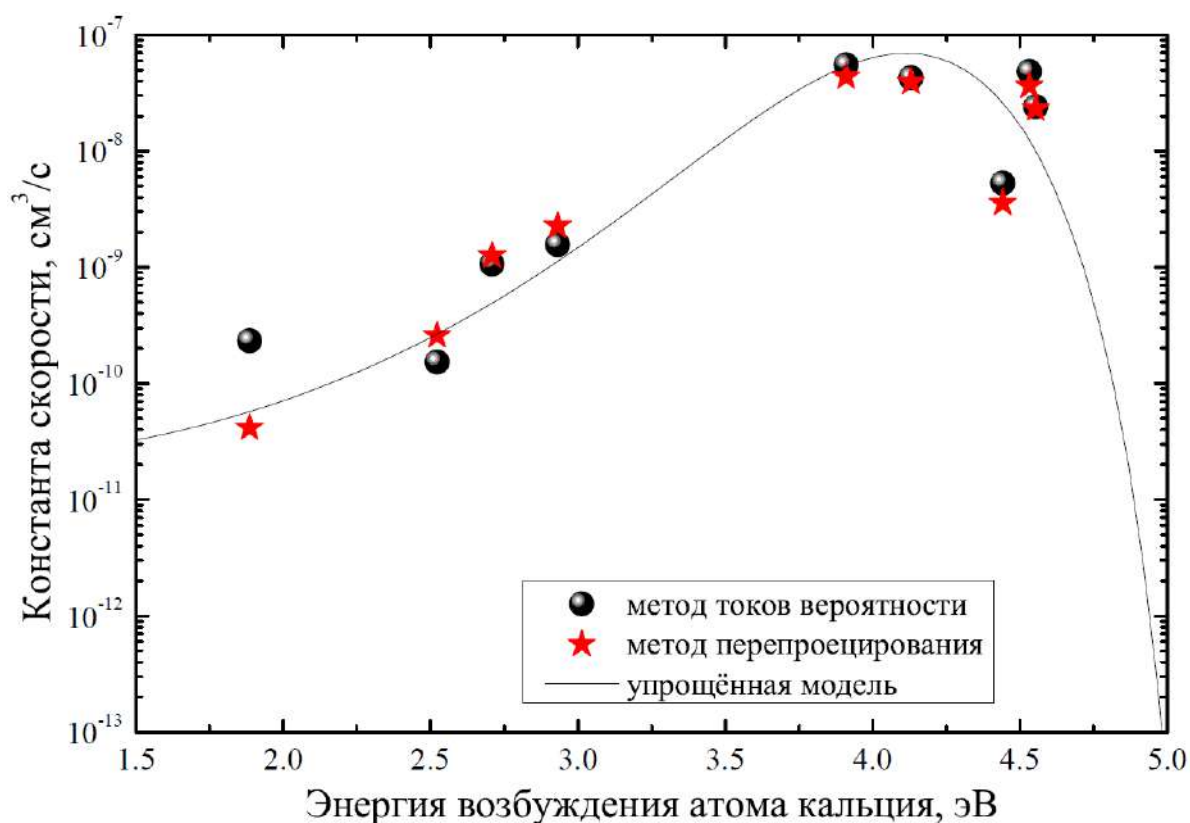


Рисунок 28. Константы скорости процессов взаимной нейтрализации $\text{Ca}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^* + \text{H}$ в зависимости от энергии возбуждения атома кальция для температуры $T = 6000 \text{ K}$, полученные методом токов вероятности и методом перепроецирования в работе [18]. Шариками представлены константы, рассчитанные из сечений, полученных методом токов вероятности, звёздочками – константы, рассчитанные из сечений, полученных в рамках метода перепроецирования, сплошная линия соответствует предсказаниям упрощённой модели [107, 108]. Расшифровку легенды см. в Таблице 6.

да перепроецирования. Также для процессов $ionic \leftrightarrow 6, 7, 9, 10$ эти данные хорошо согласуются с данными, полученными с помощью многоканальной формулы (1.68). Однако константы скорости процессов $ionic \leftrightarrow 8$, полученные по многоканальной формуле, отличаются примерно на семь порядков от констант, полученных методом токов вероятности и методом перепроецирования. Это говорит о том, что на величины сечений этих процессов сильно влияют неадиабатические переходы на малых межъядерных расстояниях, поскольку область неадиабатичности, обусловленная ионно-ковалентным взаимодействием, между состояниями 8 и 9 является довольно узкой (энергетическое расщепление в центре этой области неадиабатичности очень малó). Это обусловлено тем фактом, что процессы с участием состояния 8 соответствуют двухэлектронным переходам в рамках $^2\Sigma^+$ молекулярной симметрии, и прохождение этой области системой имеет адиабатический характер. В таком случае полная вероятность неадиабатического перехода из какого-либо j -го канала в этот (процесс $j \rightarrow 8$) имеет малую величину при учёте только лишь области неадиабатичности, обусловленной ионно-ковалентным взаимодействием. Дополнительный учёт областей неадиабатичности на малых расстояниях, обусловленных в первую очередь ковалентно-ковалентным взаимодействием, может приводить к существенному увеличению полной вероятности неадиабатического перехода в это состояние, что приведёт в итоге к существенному увеличению сечений неупругих процессов, что и наблюдается в данной ситуации.

Из вышеизложенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Для столкновений кальция с водородом метод токов вероятности даёт величины сечений и констант скорости, мало отличающиеся от результатов, получаемых в рамках квантовых расчётов из первых принципов методом перепроецирования: для большинства процессов различие величин сечений и констант скорости лежит в пределах 30-50%, для всех процессов отличие в величинах констант скорости не превышает двух порядков.

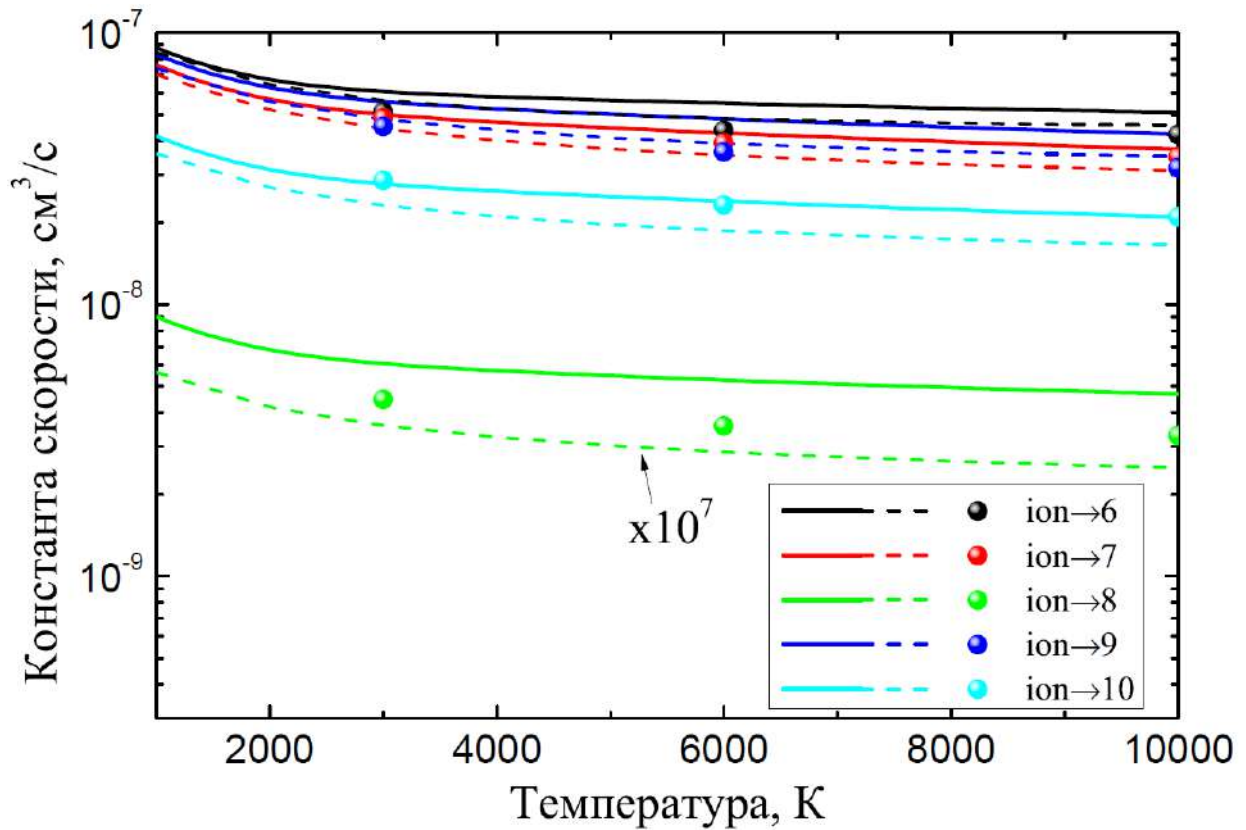


Рисунок 29. Зависимость констант скорости процессов взаимной нейтрализации $\text{Ca}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^* + \text{H}$ от температуры. Сплошными линиями обозначены константы, рассчитанные из сечений, полученных методом токов вероятности, пунктирными линиями – константы, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле, символами – константы, рассчитанные из сечений, полученных в рамках метода перепроецирования в [18]. Расшифровку легенды см. в Таблице 6. Величины констант скорости процесса $\text{ion} \rightarrow 8$, полученные с помощью многоканальной формулы, умножены на 10^7 .

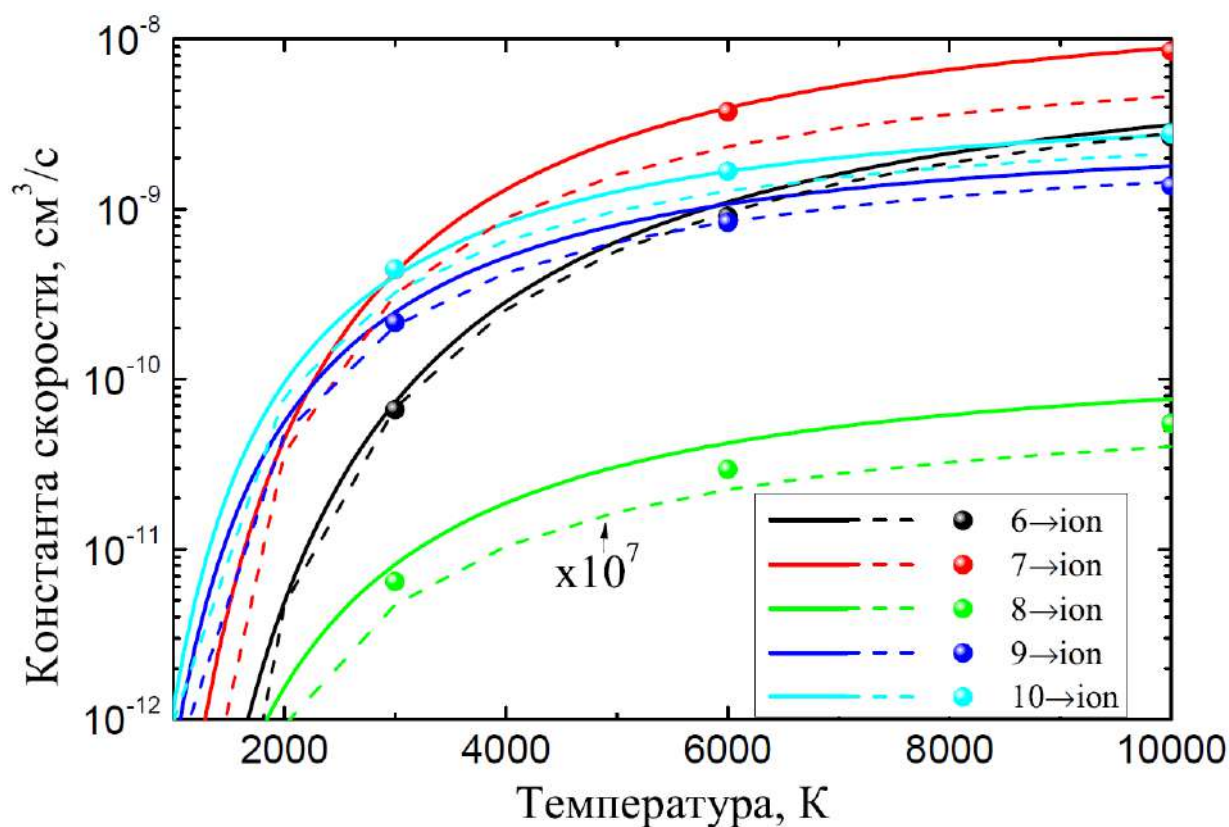


Рисунок 30. Зависимость констант скорости процессов образования ионных пар $\text{Ca}^* + \text{H} \rightarrow \text{Ca}^+ + \text{H}^-$ от температуры. Сплошными линиями обозначены константы, рассчитанные из сечений, полученных методом токов вероятности, пунктирными линиями – константы, полученные из сечений, рассчитанных по многоканальной формуле, символами – константы, рассчитанные из сечений, полученных в рамках метода перепроецирования в [18]. Расшифровку легенды см. в Таблице 6. Величины констант скоростей процесса $\text{ion} \rightarrow 8$, полученные с помощью многоканальной формулы, умножены на 10^7 .

2. Учёт областей неадиабатичности на малых расстояниях практически не влияет на итоговые величины сечений и констант скорости процессов, имеющих большие значения, в то время как для процессов, характеризующихся малыми величинами сечений и констант скорости, учёт этих областей может повлиять на величины сечений и констант скорости существенно, что видно, например, при сравнении сечений и констант скорости процесса нейтрализации $ionic \leftrightarrow 8$, полученных с помощью многоканальной формулы (учитывающей только области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием) и метода токов вероятности: различие в величинах констант скорости достигает более чем семи порядков величины. При этом значения величин сечений и констант скорости для этого же процесса, полученные методом токов вероятности, хорошо согласуются с результатами, получаемыми посредством квантового метода перепроецирования.

§ 4.3 Исследование неупругих процессов, происходящих при ион-атомных столкновениях $Ca^+ + H$, $Ca + H^+$, а также ион-ионных столкновениях $Ca^{2+} + H^-$

Рассмотрим неупругие процессы, происходящие при атом-ионных столкновениях кальция и водорода, а именно $Ca^+ + H$, $Ca + H^+$ и $Ca^{2+} + H^-$. Электронная структура молекулярного иона CaH^+ , использованная в данной работе при исследовании ядерной динамики, была получена методом конфигурационного взаимодействия (full CI) для системы двух валентных электронов с учётом неэмпирического псевдопотенциала остова иона $Ca^{2+}(3s^23p^6)$ в работе [115], изначально же потенциалы были получены в адиабатическом представлении в работе [114]. Ядерная динамика исследована методом токов вероятности (стохастическая версия алгоритма). Сечения всех неупругих процессов рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.01 – 100 эВ по формулам (1.70) и (1.72). Константы скорости рассчитаны

в диапазоне температур 1000 – 10000 К по формуле (1.74) для экзотермических процессов и по уравнению баланса (1.75) для эндотермических процессов.

4.3.1 Адиабатические потенциальные энергии молекулярного иона CaH^+

Адиабатические молекулярные потенциальные энергии для 17 молекулярных состояний в молекулярной симметрии $^1\Sigma^+$ были получены в работе [114] методом конфигурационного взаимодействия (full CI) для системы двух валентных электронов: один на атоме водорода, второй – на ионе кальция $\text{Ca}^+(4s)$. Для атома кальция был рассчитан псевдопотенциал остова иона $\text{Ca}^{2+}(3s^23p^6)$, который был учтён при расчётах. Изначально потенциалы были рассчитаны в адиабатическом представлении, затем из этих потенциалов были получены адиабатические потенциальные энергии (см. [115]), которые и используются в данном исследовании ядерной динамики. Все 17 учтённых состояний приведены в Таблице 7. На Рисунке 31 представлены адиабатические молекулярные потенциальные энергии всех рассматриваемых состояний в зависимости от межъядерного расстояния. Видно, что между третьим и четвёртым термами существует крайне большое энергетическое расщепление, порядка 3 эВ в центре области неадиабатичности. Из-за этого ожидается, что сечения неупругих процессов с участием трёх нижних каналов будут иметь крайне низкие значения, за исключением, вероятно, переходов между этими тремя каналами.

4.3.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики методом прыгающих токов вероятности

Неадиабатическая ядерная динамика в данной работе исследована методом токов вероятности (см. §1.4.3), а именно стохастической версией алгоритма. Для расчёта полных вероятностей неадиабатического перехода из заданного начального состояния во все возможные конечные состояния бы-

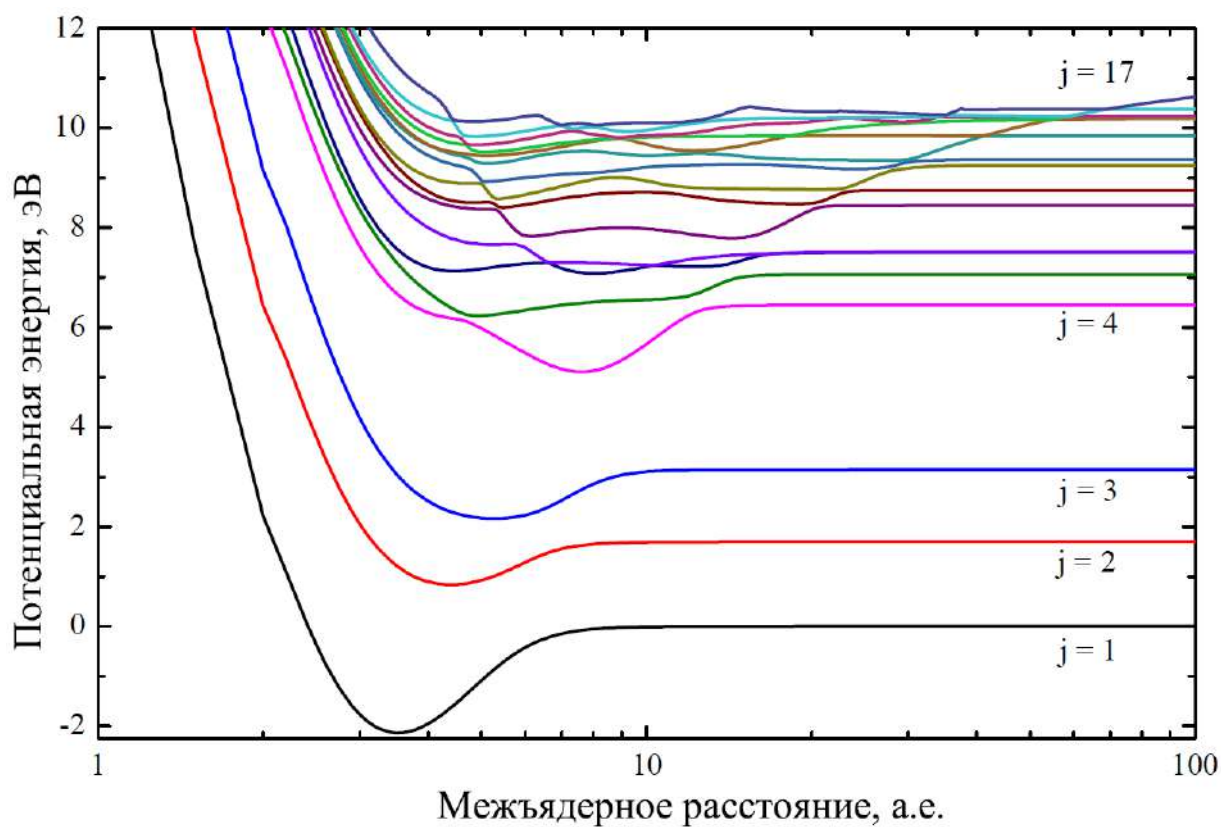


Рисунок 31. Адиабатические потенциальные энергии U_j молекулярного иона CaH^+ в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^1\Sigma^+$, рассчитанные в работе [115]. Обозначения см. в Таблице 7.

Таблица 7. Молекулярные состояния молекулярного иона CaH^+ в молекулярной симметрии $^1\Sigma^+$, соответствующие им каналы рассеяния, асимптотические энергии, отсчитанные от основного состояния $\text{Ca}^+(4s^2S) + \text{H}(1s^2S)$ и статистические веса, характеризующие населённости молекулярных состояний в симметрии $^1\Sigma^+$.

j	Канал рассеяния	Асимптотическая энергия (эВ)	p_j^{stat}
1	$\text{Ca}^+(4s^2S) + \text{H}(1s^2S)$	0.0	0.25
2	$\text{Ca}^+(3d^2D) + \text{H}(1s^2S)$	1.69682	0.05
3	$\text{Ca}^+(4p^2P^o) + \text{H}(1s^2S)$	3.14173	0.0833
4	$\text{Ca}^+(5s^2S) + \text{H}(1s^2S)$	6.44250	0.25
5	$\text{Ca}^+(4d^2D) + \text{H}(1s^2S)$	7.05761	0.05
6	$\text{Ca}^+(5p^2P^o) + \text{H}(1s^2S)$	7.50988	0.0833
7	$\text{Ca}(4s^2^1S) + \text{H}^+$	7.51040	1.0
8	$\text{Ca}^+(4f^2F^o) + \text{H}(1s^2S)$	8.44472	0.035714
9	$\text{Ca}^+(6s^2S) + \text{H}(1s^2S)$	8.74708	0.25
10	$\text{Ca}^+(5d^2D) + \text{H}(1s^2S)$	9.01708	0.25
11	$\text{Ca}^+(6p^2P^o) + \text{H}(1s^2S)$	9.23838	0.0833
12	$\text{Ca}^+(7s^2S) + \text{H}(1s^2S)$	9.85033	0.05
13	$\text{Ca}^+(4s^2S) + \text{H}(2s^2S)$	10.20165	0.25
14	$\text{Ca}^+(4s^2S) + \text{H}(2p^2P)$	10.20505	0.0833
15	$\text{Ca}(3d4s^1D) + \text{H}^+$	10.22470	0.2
16	$\text{Ca}(4s4p^1P) + \text{H}^+$	10.37681	0.3333
17	$\text{Ca}^{2+}(3p^6^1S) + \text{H}^-(1s^2^1S)$	11.16617	1.0

ла применена программа, использующая GPU, что позволило за приемлемое время (несколько недель) рассчитывать динамику $N^{tot} = 65\,536$ токов вероятности для каждого отдельного запуска в диапазоне энергий столкновения от 0.01 до 100 эВ с переменным шагом ($\Delta E = 0.01$ эВ в диапазоне [0.01,0.1) эВ, $\Delta E = 0.1$ эВ в диапазоне [0.1,1.0) эВ, $\Delta E = 1.0$ эВ в диапазоне [1.0,10.0) эВ, $\Delta E = 10.0$ в диапазоне [10.0,100.0) эВ) для каждого значения

квантового числа полного углового момента J (в диапазоне от 0 до нескольких тысяч с шагом $\Delta J = 2$ для ускорения расчётов, подробнее см. в §1.4.3). Это позволяет рассчитывать полную вероятность неупругого перехода с минимальным значением порядка 1.526×10^{-5} . Точность определения полной вероятности неадиабатического перехода из некоторого начального состояния в некоторое конечное составляет при этом $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} \approx 0.004$.

В ходе дальнейших исследований выяснилось, что для описания процессов с участием трёх нижних состояний такой точности недостаточно. Была модернизирована программа расчёта сечений методом токов вероятности:

- 1) модернизирован алгоритм расчёта динамики токов вероятности: учтён неравномерный шаг по межъядерному расстоянию, что значительно ускоряет расчёт динамики каждого тока вероятности;
- 2) модернизирована программа расчёта полных вероятностей неадиабатического перехода из заданного начального состояния во все конечные с использованием возможностей расчётов на GPU: теперь используются не только разные нити и блоки (threads, blocks), но также несколько сеток (grid), что позволяет кратно увеличить число одновременно рассчитываемых токов вероятностей; также дополнительно, для большей точности, теперь происходит запуск нескольких последовательно запускаемых расчётов на видеокарте, что в совокупности с модернизацией алгоритма позволяет более чем на порядок улучшить точность расчётов при примерно том же времени вычислений.

В итоге был проведён повторный расчёт полных вероятностей неадиабатических переходов, сечений и констант скорости неупругих процессов с количеством токов вероятности $N^{tot} = 104\,857\,600$, что даёт минимальную вероятность 9.53×10^{-9} и точность порядка $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} \approx 10^{-4}$. Дальнейшее сравнение будет проводиться со вторым, пересчитанным набором данных (сечений и констант скорости). Для всех областей неадиабатичности из адиабатических потенциальных энергий получены все параметры, необ-

ходимые для применения модели Ландау-Зинера (положение центра области неадиабатичности R_C , энергетическое расщепление в центре области неадиабатичности, значение средней энергии и параметр Ландау-Зинера ξ , см. (1.53)).

4.3.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов

На Рисунке 32 представлены сечения процессов нейтрализации $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^+/\text{Ca}^* + \text{H}^*/\text{H}^+$ в зависимости от энергии столкновения, полученные методом токов вероятности. Сплошные линии соответствуют сечениям, полученным модернизированным методом токов вероятности, символами и пунктирными линиями обозначены сечения, полученные старой версией метода токов вероятности. Видно, что практически для всех представленных сечений обе версии дают одинаковый результат, однако для сечений процессов нейтрализации в каналы рассеяния 4, 5, 6 при низких энергиях столкновения (менее нескольких эВ) новая версия программы даёт более гладкие сечения, без флуктуаций. Для сечений же в три нижних канала, не представленных на этом рисунке, старая версия программы давала разумные значения величин сечений (оценённых по многоканальной формуле) только при очень больших величинах энергии столкновения (превышающей 30-40 эВ). При меньших энергиях из-за артефактов численных расчётов сечения получались завышенными на несколько порядков. При этом получить сечения обоими версиями программ для энергий столкновения, меньшей 1 эВ, не удалось, не хватало точности. По этой причине для процессов с участием трёх нижних каналов лучше использовать оценки, полученные по многоканальной формуле, поскольку для этих состояний нет областей неадиабатичности, расположенных на малых расстояниях.

На Рисунке 33 представлена зависимость величин констант скорости процессов нейтрализации от энергии возбуждения иона кальция Ca^+ при температуре $T = 6000 \text{ K}$, полученных методом токов вероятности и по многоканальной формуле. Видно, что для большинства процессов результаты, полученные двумя разными методами, согласуются друг с другом очень хо-

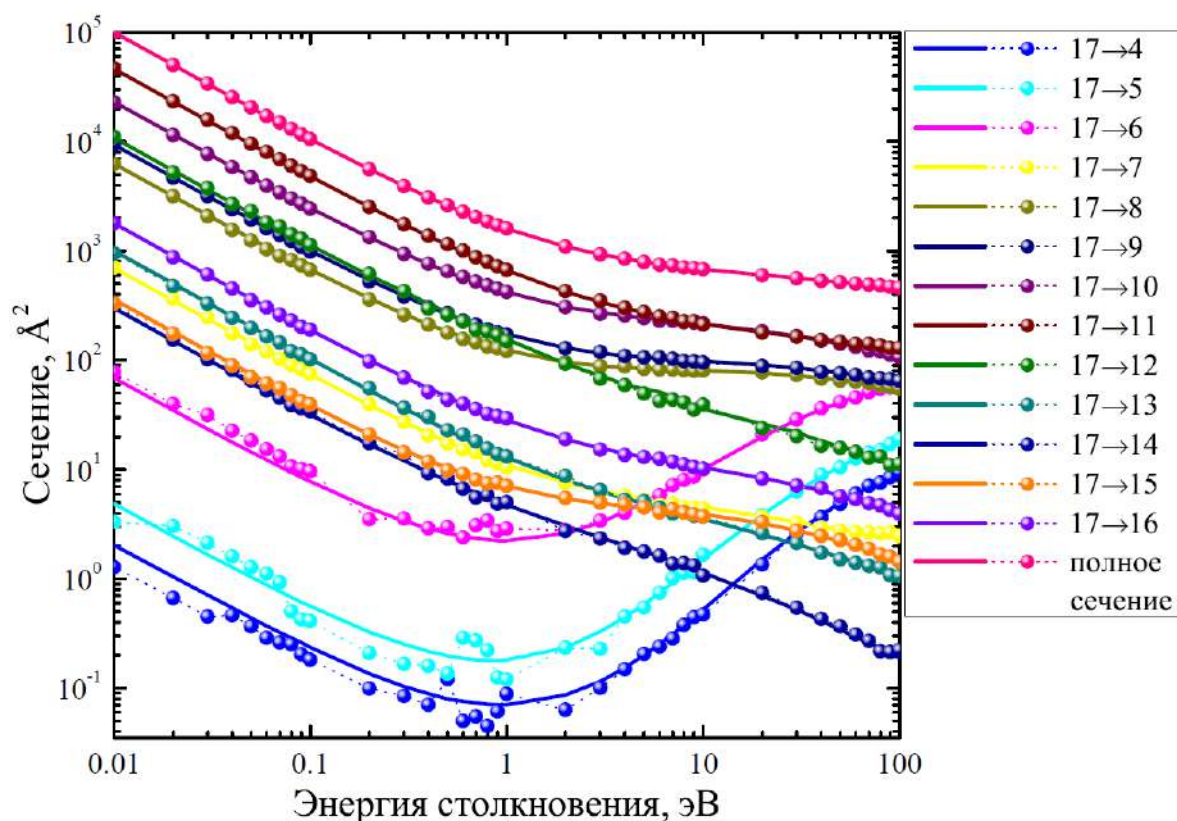


Рисунок 32. Сечения процессов нейтрализации $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^+/\text{Ca}^* + \text{H}^*/\text{H}^+$ в зависимости от энергии столкновения, полученные методом токов вероятности. Сплошными линиями представлены сечения, полученные модернизированным методом токов вероятности, символами с пунктирной линией – сечения, полученные методом токов вероятности без оптимизации и модернизации. Расшифровку легенды см. в Таблице 7.

рошо, что говорит о том, что основной вклад в величины сечений этих процессов вносят неупругие переходы в областях неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием. Однако также видно, что для процессов нейтрализации с участием высоковозбуждённых молекулярных состояний, результаты, полученные с применением многоканальной формулы, отличаются от результатов, полученных методом токов вероятности. Это говорит о том, что для процессов с участием высоковозбуждённых состояний переходы в областях неадиабатичности, расположенных на малых расстояниях, могут оказывать существенное влияние на величины итоговых сечений и констант скорости.

На Рисунке 34 приведено графическое представление величин констант скорости всех исследованных неупругих процессов для температуры $T = 6000$ К. Разделим, как и ранее, все константы скорости на три группы, в соответствии с их величинами:

- I группа: константы скорости со значениями, превышающими 10^{-8} см³/с (отмечены красным цветом на Рисунке 34);
- II группа: константы скорости со значениями в интервале 10^{-8} — 10^{-12} см³/с (отмечены оранжевым, жёлтым, зелёным и голубым цветами на Рисунке 34);
- III группа: константы скорости со значениями, меньшими 10^{-12} см³/с (отмечены синим цветом на Рисунке 34).

При температуре $T = 6000$ К к I группе процессов относятся процессы нейтрализации $17 \rightarrow 8$, 9 , 10 , 11 , 12 , а также процесс девозбуждения $16 \rightarrow 13$ с характерными величинами констант скорости, лежащими в диапазоне $(1.79-15.6) \times 10^{-8}$ см³/с.

Ко II группе процессов относится множество процессов возбуждения, девозбуждения, перезарядки, образования ионных пар и нейтрализации. Наибольшие величины сечений соответствуют некоторым процессам нейтрализации, образования ионной пары, девозбуждения, возбуждения и пе-

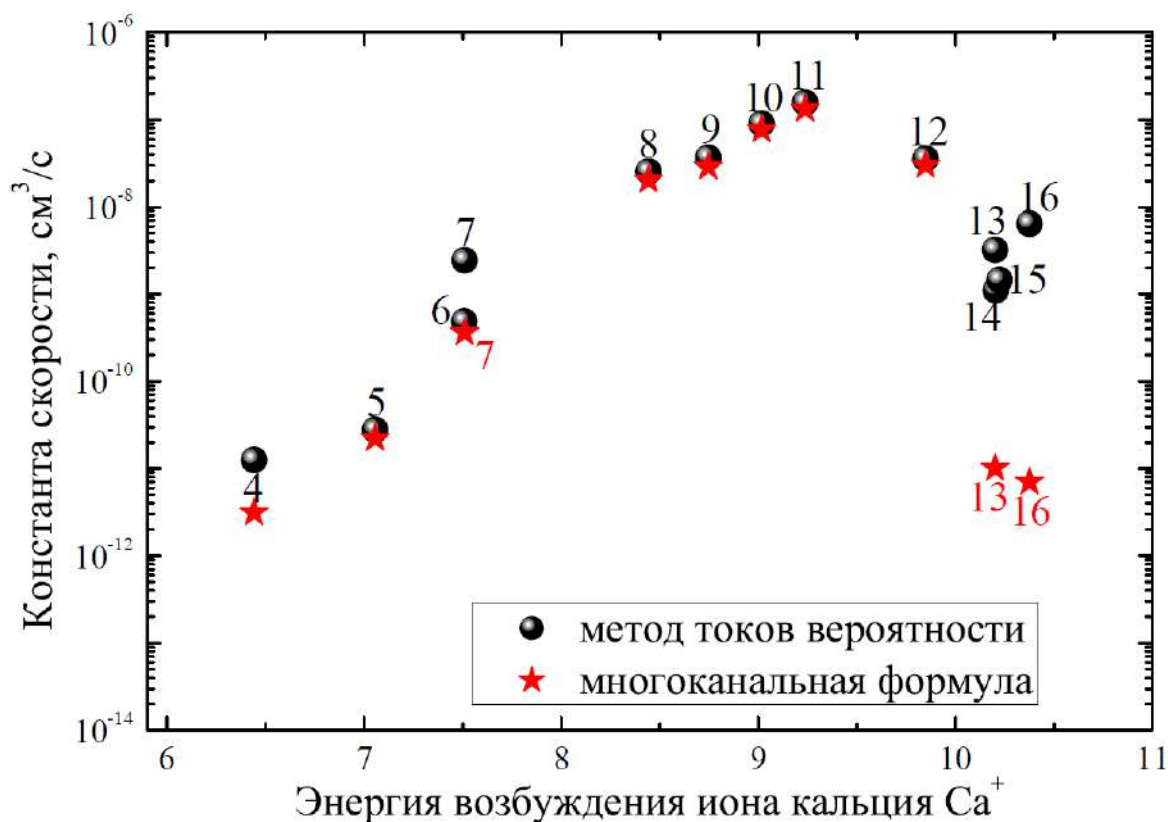


Рисунок 33. Константы скорости процессов нейтрализации $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^- \rightarrow \text{Ca}^+/\text{Ca}^* + \text{H}^*/\text{H}^+$ в зависимости от энергии возбуждения иона кальция Ca^+ для температуры $T = 6000 \text{ K}$, полученные модернизированным методом токов вероятности и с помощью многоканальной формулы. Шариками представлены константы, рассчитанные из сечений, полученных методом токов вероятности, звёздочками – константы, рассчитанные из сечений, полученных по многоканальной формуле. Константы процессов $17 \rightarrow 6$, 14 , 15 , полученные с помощью многоканальной формулы, имеют значения, меньшие $10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$, поэтому не представлены на данном графике.

Расшифровку легенды см. в Таблице 7.

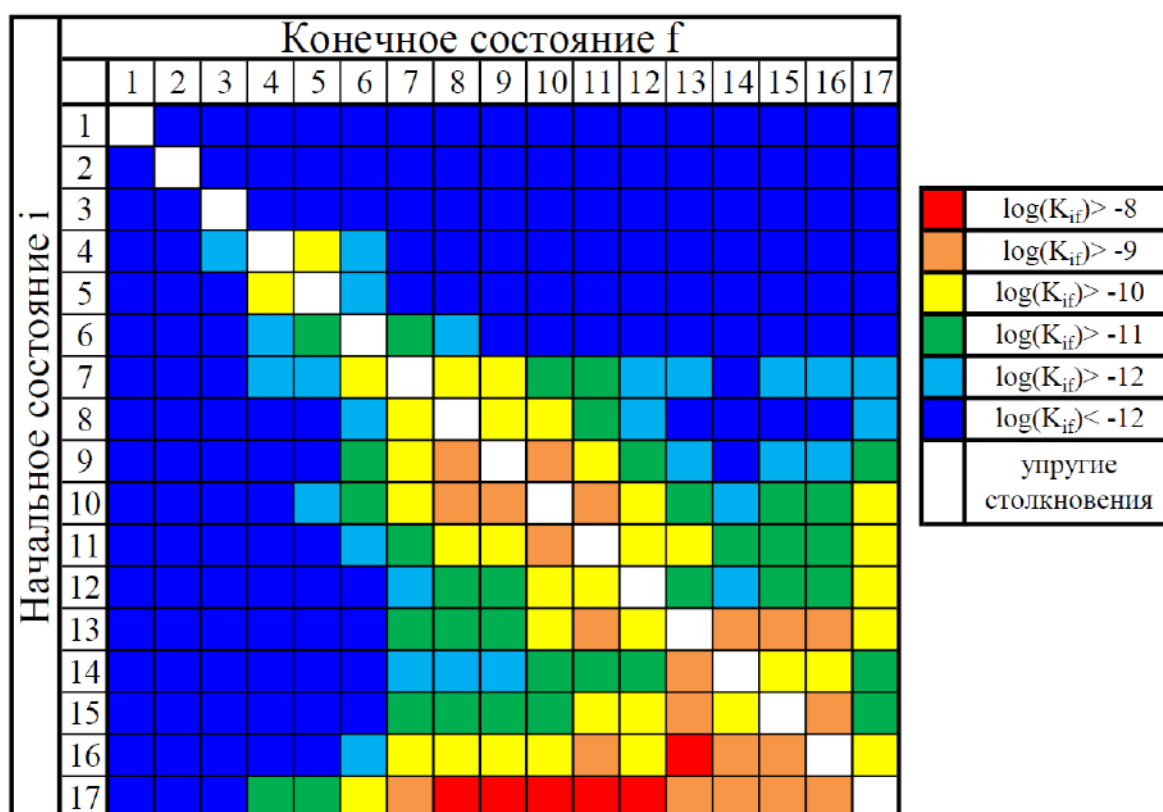


Рисунок 34. Графическое представление констант скорости процессов перезарядки, возбуждения и девозбуждения при температуре $T = 6000$ К. Обозначения см. в Таблице 7.

резарядки с характерными величинами констант скорости при температуре $T = 6000 \text{ К}$, лежащими в диапазоне $(1.22-9.57) \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$.

К III группе относятся почти все процессы с участием трёх нижних состояний (за исключением одного процесса девозбуждения $4 \rightarrow 3$), а также множество процессов возбуждения, девозбуждения, перезарядки и некоторые процессы образования ионных пар (с участием состояний 4, 5, 6).

Из вышеизложенного анализа можно сделать следующие выводы:

1. Константы скорости процессов с участием трёх нижних состояний, а именно $\text{Ca}^+(4s \ ^2S) + \text{H}(1s \ ^2S)$, $\text{Ca}^+(3d \ ^2D) + \text{H}(1s \ ^2S)$ и $\text{Ca}^+(4p \ ^2P^\circ) + \text{H}(1s \ ^2S)$, имеют крайне малые величины, что вызвано большим энергетическим расщеплением между третьим и четвёртым молекулярными состояниями.
2. Учёт областей неадиабатичности на малых расстояниях может оказать существенное влияние на итоговые величины сечений и констант скорости, особенно это характерно для высоколежащих состояний.
3. Для большинства процессов доминирующим механизмом неадиабатических переходов является ионно-ковалентное взаимодействие, формирующее области неадиабатичности на средних и больших межъядерных расстояниях.

§ 4.4 Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях катионов кальция с атомами и анионами водорода $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ с учётом тонкой структуры энергетических уровней

Метод учёта тонкой структуры атомов щелочных металлов, предложенный в работах [23,24] (см. также Главу 2), подходит также для учёта тонкой структуры ионов щелочноземельных металлов. Интерес представляют следующие вопросы: насколько сильно учёт тонкой структуры атома/иона при

столкновениях с водородом может повлиять на итоговые величины сечений и констант скорости неупругих процессов и как соотносятся друг с другом константы скорости процессов, полученные в представлении LS-связи (без учёта тонкой структуры) и в представлении JJ-связи (с учётом тонкой структуры), просуммированные по всем уровням тонкой структуры? Исследование столкновений ионов кальция с атомами водорода позволяет получить ответы на эти вопросы.

В рамках данного исследования из квантово-химических адиабатических потенциальных энергий были получены атомные термы в представлении JJ-связи и определены все параметры областей неадиабатичности, необходимые для применения модели Ландау-Зинера. Были учтены только лишь области неадиабатичности, обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием, поскольку метод, предложенный в работе [23], позволяет корректно учесть только такие области неадиабатичности. В случае столкновений $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$, как было показано в предыдущей части данной Главы, основной механизм неадиабатических переходов обусловлен именно ионно-ковалентным взаимодействием. Ядерная динамика была исследована с помощью многоканальной формулы. Сечения рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.001 – 100 эВ, константы скорости рассчитаны в диапазоне температур 1000 – 10000 К по тем же формулам, что и раньше.

4.4.1 Адиабатические потенциальные энергии квазимолекулярного иона CaH^+ в JJ-представлении

В работе [115] были представлены адиабатические потенциальные энергии квазимолекулярного иона CaH^+ в представлении LS-связи. В недавней работе [23] был предложен асимптотический метод учёта тонкого расщепления энергетических уровней. Этот метод был применён к оригинальным термам квазимолекулярного иона CaH^+ в представлении LS-связи, в результате чего были получены термы в представлении JJ-связи. Эти термы представлены на Рисунке 35, все учтённые состояния перечислены в Таблице 8.

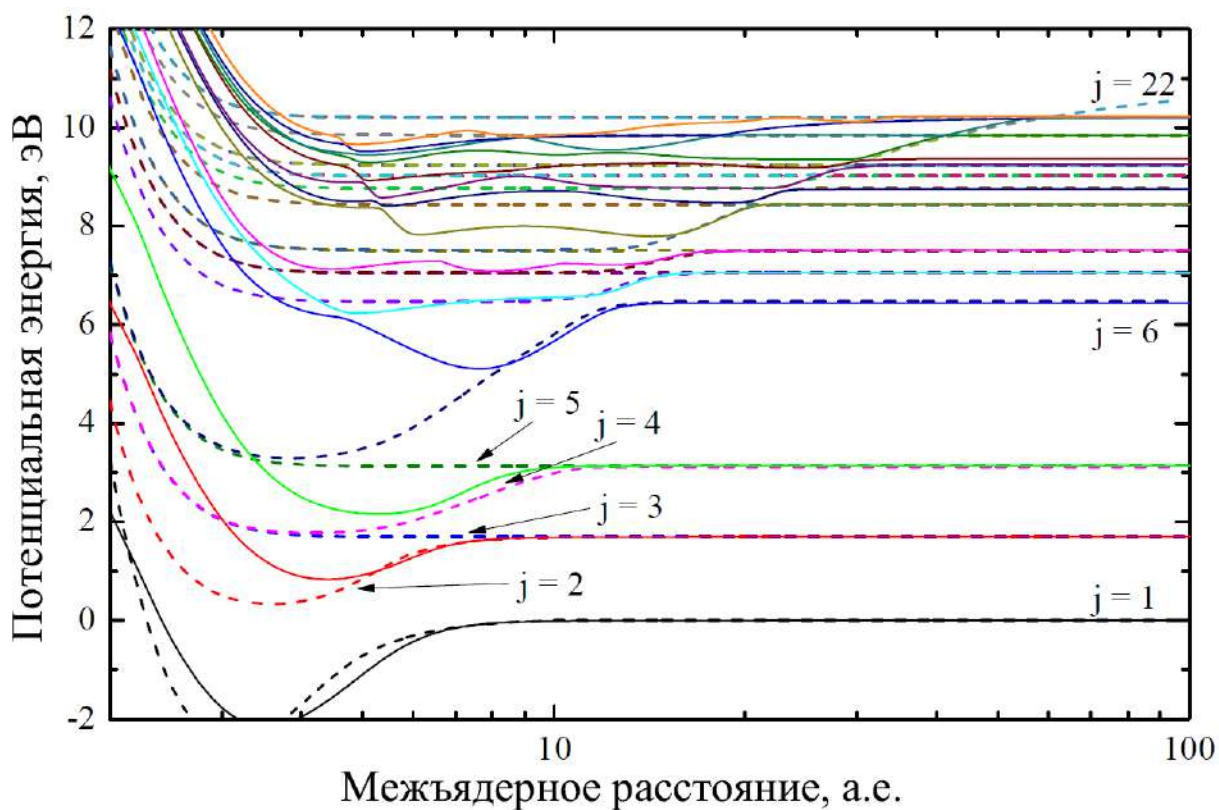


Рисунок 35. Потенциальные энергии молекулярного иона CaH^+ с учётом тонкой структуры, полученные в рамках метода, описанного в работе [23] из адиабатических потенциальных энергий, рассчитанных в работе [115].

Сплошными линиями обозначены оригинальные адиабатические потенциальные энергии, пунктирными – потенциальные энергии, полученные асимптотическим методом учёта тонкой структуры [23].

Обозначения см. в Таблице 8.

Таблица 8. Молекулярные состояния $\text{CaH}^+(j\ 0^+)$ в представлении Л-связи, соответствующие им каналы рассеяния, асимптотические энергии, отсчитанные от основного состояния $\text{Ca}^+(4s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$ (данные взяты из базы данных NIST [109]) и статистические населённости p_j^{stat} молекулярных состояний 0^+ .

j	Канал Рассеяния	Асимптотическая энергия (эВ)	p_j^{stat}
1	$\text{Ca}^+(4s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	0.0	0.25
2	$\text{Ca}^+(3d\ ^2D_{3/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	1.692408	0.125
3	$\text{Ca}^+(3d\ ^2D_{5/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	1.699932	0.0833
4	$\text{Ca}^+(4p\ ^2P_{1/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	3.123349	0.25
5	$\text{Ca}^+(4p\ ^2P_{3/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	3.150984	0.125
6	$\text{Ca}^+(5s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	6.467875	0.25
7	$\text{Ca}^+(4d\ ^2D_{3/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	7.047169	0.125
8	$\text{Ca}^+(4d\ ^2D_{5/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	7.049551	0.0833
9	$\text{Ca}^+(5p\ ^2P_{1/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	7.505138	0.25
10	$\text{Ca}^+(5p\ ^2P_{3/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	7.514841	0.125
11	$\text{Ca}^+(4f\ ^2F_{5/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	8.437981	0.0833
12	$\text{Ca}^+(4f\ ^2F_{7/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	8.437981	0.0625
13	$\text{Ca}^+(6s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	8.762908	0.25
14	$\text{Ca}^+(5d\ ^2D_{3/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	9.016407	0.125
15	$\text{Ca}^+(5d\ ^2D_{5/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	9.017486	0.0833
16	$\text{Ca}^+(6p\ ^2P_{1/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	9.234953	0.25
17	$\text{Ca}^+(6p\ ^2P_{3/2}^\circ) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	9.239519	0.125
18	$\text{Ca}^+(7s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(1s\ ^2S_{1/2})$	9.850331	0.25
19	$\text{Ca}^+(4s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(2s\ ^2S_{1/2})$	10.20165	0.25
20	$\text{Ca}^+(4s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(2p\ ^2P_{1/2})$	10.20505	0.25
21	$\text{Ca}^+(4s\ ^2S_{1/2}) + \text{H}(2p\ ^2P_{3/2})$	10.20505	0.125
22	$\text{Ca}^{2+}(3p^6\ ^1S_0) + \text{H}^-(1s^2\ ^1S_0)$	11.11772	1.0

Как видно из Рисунка 35, в результате получают адиабатические потенциальные энергии, между которыми есть области сближения термов (области неадиабатичности), обусловленные ионно-ковалентным взаимодействием молекулярных термов. В то же время области неадиабатичности, обусловленные ковалентно-ковалентным взаимодействием, не могут быть корректно описаны в рамках метода, предложенного в работе [23], поскольку этот метод является асимптотическим. При этом эти области неадиабатичности располагаются в определённом порядке, что позволяет применить многоканальную формулу (1.68) для расчёта полной вероятности неадиабатического перехода из некоторого начального состояния в некоторое конечное.

4.4.2 Исследование неадиабатической ядерной динамики в рамках многоканального подхода

В данном исследовании неадиабатическая ядерная динамика в столкновениях $\text{Ca}^+ + \text{H}$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ исследована в рамках многоканального подхода, базирующегося на модели Ландау-Зинера. Для всех областей неадиабатичности были определены необходимые для применения модели Ландау-Зинера параметры (см. подробнее (1.53)). С помощью многоканальной формулы (см. §1.4.4) рассчитаны полные вероятности неадиабатических переходов из всех начальных состояний во все конечные. По рассчитанным вероятностям вычислены сечения всех неупругих процессов по формулам (1.70) и (1.72) в диапазоне энергий столкновения 0.0001 – 100 эВ, по сечениям затем рассчитаны константы скорости в диапазоне температур 1000 – 10000 К по формулам (1.74) и (1.75) для экзотермических и эндотермических процессов соответственно.

4.4.3 Анализ сечений и констант скорости неупругих процессов

Одним из главных вопросов в данном исследовании является следующий вопрос: как учёт тонкой структуры энергетических уровней в итоге

повлияет на величины сечений и констант скорости? Для ответа на него сравним полученные константы скорости, полученные одним и тем же методом – а именно многоканальной формулой – для одного и того же набора потенциалов в представлениях LS и JJ соответственно.

На Рисунке 36 представлены зависимости величин констант скорости процессов нейтрализации от энергии возбуждения иона кальция Ca^+ при температуре $T = 6000 \text{ K}$, при этом константы скорости, полученные с учётом тонкой структуры энергетических уровней, не просуммированы по уровням тонкой структуры. Из данного рисунка видно, что практически все константы скорости, полученные в приближении JJ связи, по отдельности не превосходят величин констант скорости, полученных в приближении LS связи, за редким исключением, что и ожидалось, поскольку одному каналу рассеяния в LS представлении соответствует один или более канал рассеяния в JJ представлении.

Поэтому также интерес представляет сравнение констант скорости, просуммированных по всем уровням тонкой структуры, что представлено на Рисунке 37. В этом случае сравнение можно проводить также и с константами, полученными методом токов вероятности в предыдущей части данной Главы. Из этого рисунка видно, что константы скорости с наибольшими величинами (превышающими $10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$) не сильно отличаются, каким бы методом они не были рассчитаны.

Проанализируем величины полных констант скорости процессов нейтрализации, полученных разными методами. Полная константа скорости процесса нейтрализации, полученная из расчётов методом токов вероятности, равна $3.48 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, многоканальной формулой без учёта тонкой структуры – $2.88 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, многоканальной формулой с учётом тонкой структуры – $3.26 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$. Как видно, разница в величинах не превышает 20%. При этом учёт тонкой структуры в данном случае повышает полную константу скорости процесса нейтрализации относительно расчёта с помощью многоканальной формулы без учёта тонкой структуры и приближает

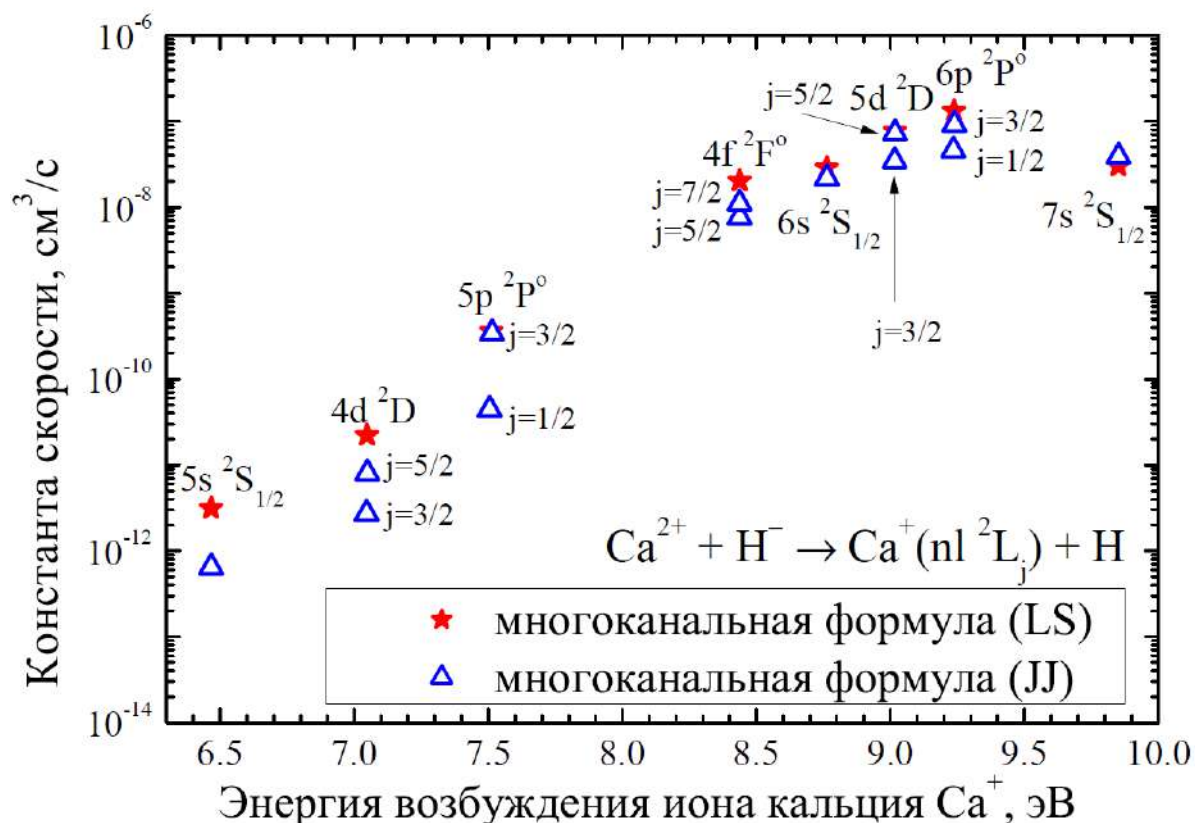


Рисунок 36. Константы скорости процессов нейтрализации при температуре $T = 6000 \text{ K}$ в зависимости от энергии возбуждения иона кальция в конечном состоянии (отсчитанной от энергии основного состояния). Звёздочками обозначены константы, полученные без учёта тонкой структуры (в LS представлении), треугольниками обозначены константы, полученные с учётом тонкой структуры (в JJ представлении). Оба набора данных получены с помощью многоканальной формулы.

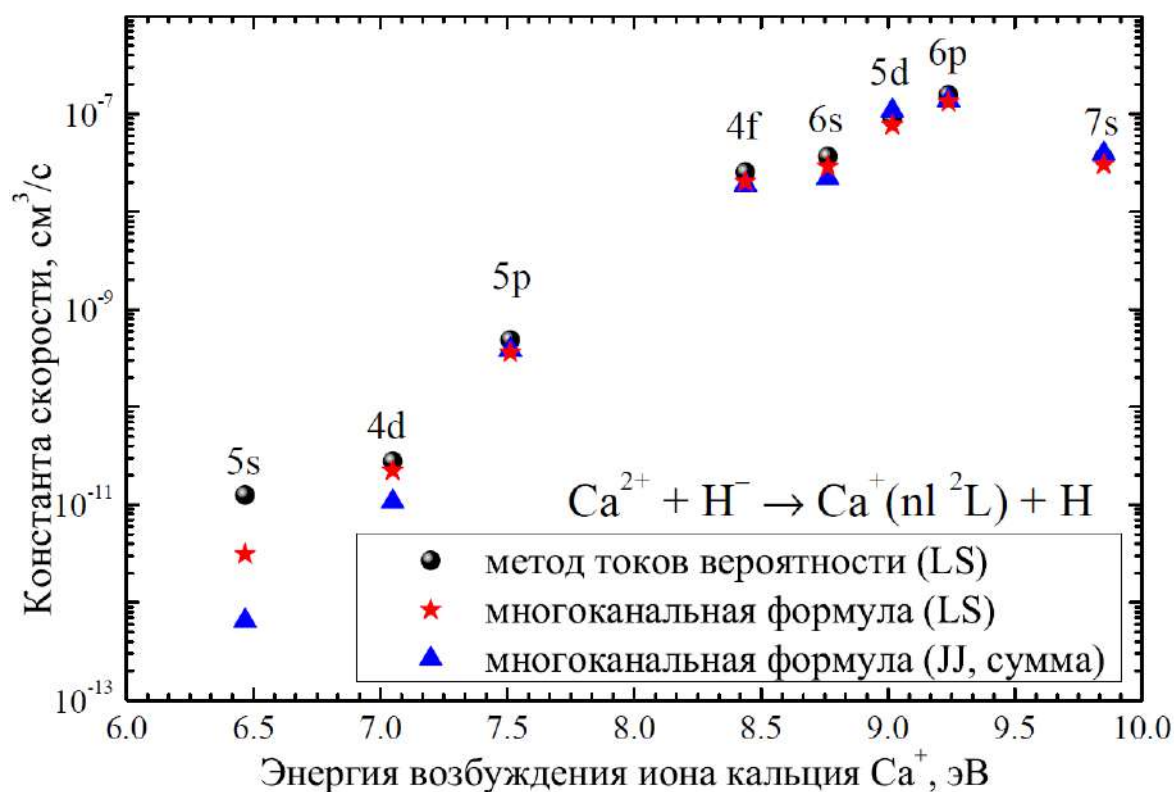


Рисунок 37. Константы скорости процессов нейтрализации при температуре $T = 6000 \text{ K}$ в зависимости от энергии возбуждения иона кальция в конечном состоянии (отсчитанной от энергии основного состояния). Шариками обозначены константы, полученные методом токов вероятности (в LS представлении), звёздочками – константы, полученные с помощью многоканальной формулы без учёта тонкой структуры (в LS представлении), треугольниками – константы, полученные с помощью многоканальной формулы с учётом тонкой структуры (в JJ представлении), просуммированные по уровням тонкой структуры.

её величину к величине константы скорости, полученной более точным методом токов вероятности.

Из всего вышесказанного можно сделать несколько выводов:

1. Константы скорости процессов нейтрализации в низколежащие каналы рассеяния, полученные с учётом тонкой структуры, практически всегда по величине меньше констант скорости, полученных без учёта тонкой структуры, см. Рисунок 37, процессы в окрестностях энергии возбуждения конечного состояния иона кальция ≈ 7 эВ и меньше.
2. Константы скорости процессов нейтрализации, полученные по многоканальной формуле с учётом тонкой структуры, с величинами, превышающими $\approx 10^{-10}$ см³/с, различаются как в бóльшую, так и в меньшую сторону относительно констант, полученных также по многоканальной формуле без учёта тонкой структуры. Это говорит о том, что учёт тонкой структуры энергетических уровней приводит к нетривиальному перераспределению величин констант скорости, который невозможно воспроизвести с помощью каких-либо простых формул.

§ 4.5 Заключительные замечания

В данной работе были исследованы неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов и ионов кальция с атомами и ионами водорода, а именно процессы возбуждения, девозбуждения и перезарядки.

Показано, что:

1. Для столкновений $\text{Ca} + \text{H}$ и $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$ метод токов вероятности даёт величины сечений и констант скорости, мало отличающиеся от результатов, получаемых в рамках квантовых расчётов из первых принципов методом перепроецирования: для большинства процессов различие величин сечений и констант скорости лежит в пределах 30-50%, для всех процессов различие в величинах констант скорости не превышает двух порядков.

2. Учёт областей неадиабатичности на малых расстояниях практически не влияет на итоговые величины сечений и констант скорости процессов, имеющих большие значения, в то время как для процессов, характеризующихся малыми величинами сечений и констант скорости, учёт этих областей может повлиять на величины сечений и констант скорости существенно, особенно это характерно для высоковозбуждённых состояний.
3. Для большинства рассмотренных процессов в столкновениях $\text{Ca} + \text{H}$, $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$, $\text{Ca}^+ + \text{H}$, $\text{Ca} + \text{H}^+$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ доминирующим механизмом неадиабатических переходов является ионно-ковалентное взаимодействие, формирующее области неадиабатичности на средних и больших межъядерных расстояниях.
4. Учёт тонкой структуры энергетических уровней приводит к нетривиальному перераспределению величин констант скорости, который невозможно воспроизвести с помощью каких-либо простых формул.

Результаты, полученные в данной Главе, опубликованы в следующих статьях:

- Belyaev A. K. Atomic Data on Inelastic Processes in Calcium–Hydrogen Collisions / A. K. Belyaev, **Ya. V. Voronov**, S. A. Yakovleva, A. Mitrushchenkov, M. Guitou, N. Feautrier // The Astrophysical Journal. – 2017. – Vol. 851. – №. 1. – P. 59 [32].
- Belyaev A. K. Data on Inelastic Processes in Low-energy Calcium–Hydrogen Ionic Collisions / A. K. Belyaev, **Ya. V. Voronov**, F. X. Gadéa // The Astrophysical Journal. – 2018. – Vol. 867. – №. 2. – P. 87 [30].
- Belyaev A. K. Inelastic processes in calcium-hydrogen ionic collisions with account for fine structure / A. K. Belyaev, **Ya. V. Voronov**, S. A. Yakovleva // Physical Review A. – 2019. – Vol. 100. – №. 6. – P. 062710 [24].

Также результаты данного исследования были представлены на следующих конференциях:

- Конференция «Звезды, планеты и их магнитные поля» (17–21 сентября 2018 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад **"Расчёты атомных данных о неупругих процессах при столкновениях различных химических элементов с водородом"**.
- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, симпозиум "The Periodic Table through Space and Time"(9-13 сентября 2019 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад **"Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen"**.
- Physics of Stars and Planets: atmospheres, activity and magnetic fields (16-20 сентября 2019 года, Шамахинская Астрофизическая Обсерватория им. Н. Туси, Шамахи, Азербайджан). Стендовый доклад **"Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen"**.

Данное исследование было поддержано грантами:

- Государственное задание Министерства науки и высшего образования № 3.1738.2017/ПЧ 2017-2019, руководитель проф. Беляев А. К.
- Грант РФФИ № 17-13-01144, руководитель проф. Беляев А. К.

Глава 5. Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов лития с атомами и ионами водорода

§ 5.1 Вводные замечания

Литий является довольно распространённым во Вселенной химическим элементом. Литий был третьим по распространённости элементом, образывавшимся во времена первичного нуклеосинтеза. Определение содержания лития в фотосферах звёзд различных спектральных классов является крайне важной задачей современной астрофизики по нескольким причинам. Во-первых, как можно более точное определение содержания лития позволяют построить более точные модели первичного нуклеосинтеза (см., например, [127]). Во-вторых, содержание лития, а также бериллия и бора, позволяет понять процессы перемешивания внутри звёзд (см., например, [127] и ссылки в ней). В-третьих, точное определение содержания лития позволяет лучше понять процессы звёздной эволюции. В космологии существуют так называемые проблема первичного лития [128] и проблема плато Спита (или проблема вторичного лития) [129, 130], также см. работу [131].

Одной из важных проблем также является проблема первичного нуклеосинтеза изотопа ${}^7\text{Li}$ (см., например, [132]), которая заключается в том, что предсказанное по стандартной теории нуклеосинтеза при Большом Взрыве количество изотопа ${}^7\text{Li}$ превышает в три-четыре раза то количество, которое наблюдается в самых старых звёздах, хотя известные содержания дейтерия ${}^2\text{H}$ и гелия ${}^4\text{He}$ хорошо согласуются с предсказаниями теории первичного нуклеосинтеза (см. [128, 133–139], а также ссылки в них).

Исследование влияния замены изотопов как лития, так и водорода на величины сечений и констант скорости также важно по той причине, что в эксперименте проще исследовать столкновения не с водородом, а с дейтерием (см., например, [7–9]). Но, поскольку для астрофизических приложений

интересны столкновения именно с водородом, необходимо хорошо понимать, как замена водорода на дейтерий повлияет на величины сечений и констант скорости.

Важность учёта неупругих столкновений лития с водородом для термализации лития впервые была отмечена в работе [13]. Первые оценки констант скорости процессов возбуждения были получены в той же работе по формуле Дравина. С тех пор было проведено множество исследований фотосфер звёзд различных спектральных классов в рамках модели отклонения от локального термодинамического равновесия (см., например, [131, 140–143] и ссылки в них). Данные исследования опирались на различные наборы данных о константах скорости. Отдельно стоит отметить, что в работе [144] было показано, что, помимо процессов возбуждения, большую важность представляют процессы взаимной нейтрализации и образования ионной пары, особенно для звёзд с низкой металличностью.

Отметим также, что для столкновений лития с водородом теоретические расчёты не являются единственным на сегодняшний день источником информации о характеристиках неупругих столкновений. Различными научными коллективами было проведено множество экспериментальных исследований процессов взаимной нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- / \text{D}^- \rightarrow \text{Li}^* + \text{H}/\text{D}$ для различных энергий столкновения (см., например, [7, 8, 145, 146]). Такое положение дел позволяет проводить детальное сравнение результатов теоретических вычислений и экспериментальных данных и совершенствовать применяемые модели.

Исследования электронной структуры молекулы LiH были проведены в таких работах, как [7, 147, 148] и других. Исследования ядерной динамики также были проведены, как в рамках наиболее точного квантового метода перепроецирования [15], так и в рамках многоканальной формулы (например, [7]). В работе [15] исследование ядерной динамики в рамках метода перепроецирования были проведены для четырёх нижних состояний лития Li(2s, 2p, 3s, 3p), при этом сечение возбуждения в состояние Li(3p) рассматривалось как суммарное сечение в это состояние и все вышележа-

шие. Парциальные сечения в эти вышележащие состояния были оценены по многоканальной формуле.

Исследование, которому посвящена данная Глава диссертационной работы, было проведено с целью более точной оценки парциальных сечений с участием состояний лития $\text{Li}(3p, 3d, 4s, 4p)$, а также с целью выявления влияния замены изотопов лития и водорода в столкновениях на величины сечений и констант скорости. Для этого были использованы потенциальные энергии, полученные в работе [148], а также метод прыгающих и ветвящихся токов вероятности. В этой главе будут приведены результаты проведённых исследований неупругих процессов, происходящих при столкновениях лития и водорода. Сечения неупругих процессов рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.001 – 100 эВ, константы скорости – в диапазоне температур 1000 – 10000 К.

§ 5.2 Адиабатические потенциальные энергии молекулы LiH

Электронная структура молекулы LiH , использованная в данном исследовании, была получена методом псевдопотенциала в работе [148]. Эти данные являются улучшенной версией потенциалов, полученных в работах [147, 149]. В работе [148] Крофт и др. не только получили электронную структуру молекулы LiH , но также сравнили полученные ими результаты с известными на то время экспериментально полученными спектроскопическими данными о колебательных уровнях основного и первого возбуждённого состояний LiH и получили хорошее согласие. В Таблице 9 представлено сравнение результатов, полученных в работах [7, 148] с экспериментально известными данными об асимптотических энергиях молекулы LiH [109] (Таблица 9а), а также приведено сравнение положений центров областей неадиабатичности, обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием и расположенных на относительно больших межъядерных расстояниях, и максимальных значений матричных элементов неадиабати-

ческой связи H_{jk} в центрах соответствующих областей неадиабатичности R_c (Таблица 9b). Видно, что все наборы данных хорошо согласуются друг с другом, за исключением матричных элементов неадиабатической связи для двух последних высоколежащих областей неадиабатичности. Таким образом, можно заключить, что потенциальные энергии, представленные в работе [148], являются достаточно точными и подходят для исследования неадиабатической ядерной динамики в столкновениях лития с водородом.

На Рисунке 38 представлены потенциальные энергии молекулы LiH. Всего было учтено 7 ковалентных состояний и одно ионное. В Таблице 10 приведены все состояния, учтённые в данном исследовании, в симметрии $^1\Sigma^+$. Все прочие молекулярные симметрии рассмотрены не были, поскольку, как обсуждалось в ранее Главах 3, 4, а также в основном было подтверждено в Главе 3, основной вклад в величины сечений и констант скорости вносят переходы в рамках молекулярной симметрии ионного канала. Также не были рассмотрены переходы между различными молекулярными симметриями по причинам, изложенным в Главе 3.

§ 5.3 Исследование неадиабатической ядерной динамики в молекуле LiH с усреднением по массам изотопов лития. Анализ сечений и констант скорости

Обычно при расчётах неупругих процессов, происходящих при столкновениях различных элементов с водородом, не учитывается масса различных изотопов элемента, являющегося партнёром столкновения с водородом. Массу элемента считают средневзвешенной массой всех изотопов с учётом распространённости этих изотопов. Данный параграф посвящён как раз такому расчёту, где учитывалась средневзвешенная масса изотопов лития ^6Li и ^7Li , равная 6.9675 а.е.м.

Полные вероятности неадиабатических переходов из всех начальных состояний во все конечные рассчитывались методом прыгающих токов вероятности (см. § 1.4.3). При этом полное количество токов вероятности для

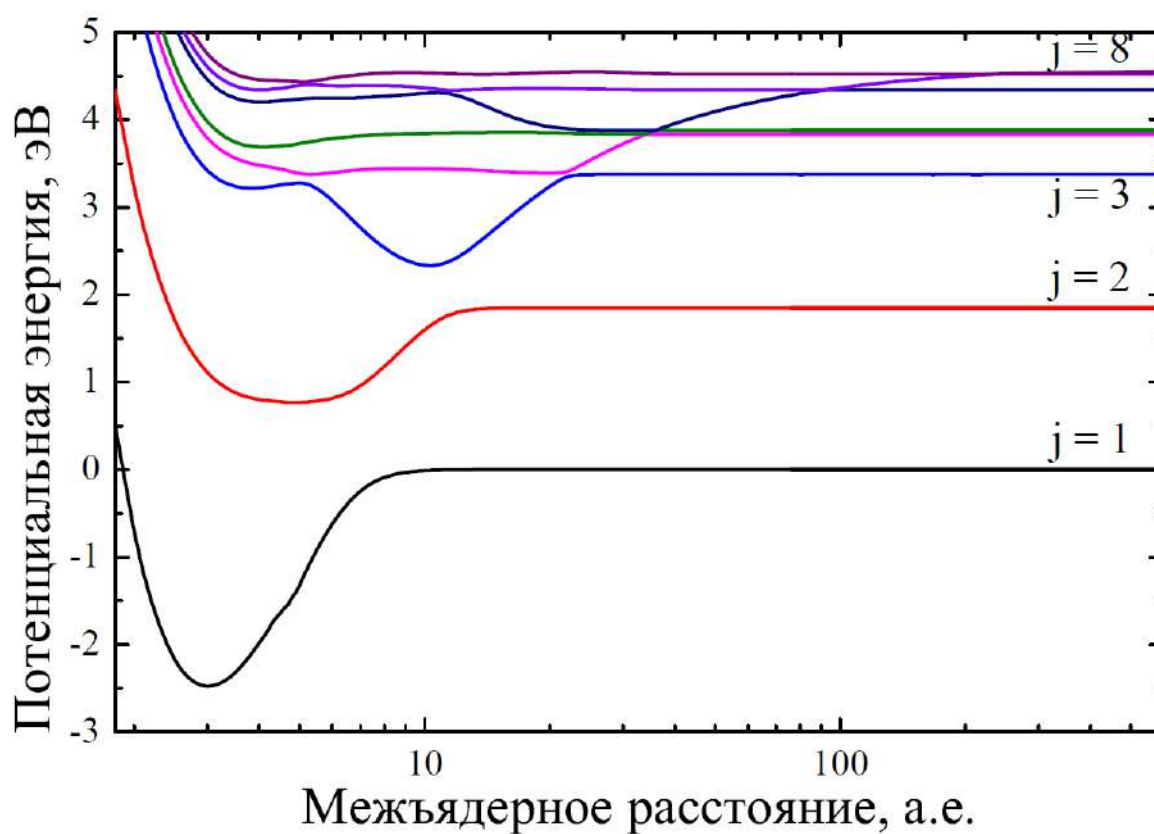


Рисунок 38. Адиабатические потенциальные энергии U_j квазимолекулы LiH в зависимости от межъядерного расстояния R для молекулярной симметрии $^1\Sigma^+$, рассчитанные в работе [148]. Обозначения см. в Таблице 10.

Таблица 9. а) сравнение асимптотических энергий каналов рассеяния (в эВ) квазимолекулы $\text{LiH}(^1\Sigma^+)$; б) сравнение положений центров областей неадиабатичности R_c (в атомных единицах), обусловленных ионно-ковалентным взаимодействием и расположенных на относительно больших межъядерных расстояниях, а также максимальные значения соответствующих матричных элементов неадиабатической связи H_{jk} в центрах областей неадиабатичности R_c (в атомных единицах).

а) Асимптотическая энергия, эВ

№	Канал рассеяния	NIST	Крофт и др. [148]	Лауноу и др. [7]
1	Li(2s) + H(1s)	0.0	0.0	0.0
2	Li(2p) + H(1s)	1.8478	1.8480	1.8495
3	Li(3s) + H(1s)	3.3731	3.3738	3.3721
4	Li(3p) + H(1s)	3.8343	3.8343	3.8357
5	Li(3d) + H(1s)	3.8786	3.8795	3.8770
6	Li(4s) + H(1s)	4.3409	4.3416	4.3561
7	Li(4p) + H(1s)	4.5216	4.5223	—
8	$\text{Li}^+ + \text{H}^-$	4.6377	4.6377	4.639

б) Параметры областей неадиабатичности R_c и H_{jk} , а.е.

№	j-k	R_c , а.е.		H_{jk} , а.е.	
		Крофт и др. [148]	Лауноу и др. [7]	Крофт и др. [148]	Лауноу и др. [7]
1	Li(2s)-Li(2p)	7.20	7.19	0.22	0.21
2	Li(2p)-Li(3s)	11.30	11.41	0.17	0.18
3	Li(3s)-Li(3p)	22.05	22.12	0.47	0.50
4	Li(3p)-Li(3d)	34.40	34.05	1.08	1.24
5	Li(3d)-Li(4s)	35.90	35.97	3.69	2.04

каждого расчёта по квантовому числу полного углового момента было равно $N^{tot} = 163\,840$, что даёт минимальную вероятность $\approx 6.1 \times 10^{-6}$ и точность расчёта полной вероятности неадиабатического перехода $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} \approx 2.5 \times 10^{-3}$. Сечения всех неупругих процессов в дальнейшем были рассчитаны в диапазоне энергий столкновения 0.01 – 100 эВ по формулам (1.70) и (1.72), константы скорости – в диапазоне температур 1000 – 10000 К по формулам

Таблица 10. Молекулярные состояния квазимолекулы LiH в симметрии $^1\Sigma^+$, соответствующие им каналы рассеяния, асимптотические энергии (в эВ), отсчитанные от основного состояния, и статистические населённости молекулярных состояний в симметрии $^1\Sigma^+$.

j	Канал рассеяния	Асимптотическая энергия (эВ)	p_j^{stat}
1	Li($2s\ ^2S$) + H($1s\ ^2S$)	0.0	0.2500
2	Li($2p\ ^2P$) + H($1s\ ^2S$)	1.8480	0.0833
3	Li($3s\ ^2S$) + H($1s\ ^2S$)	3.3738	0.2500
4	Li($3p\ ^2P$) + H($1s\ ^2S$)	3.8343	0.0833
5	Li($3d\ ^2D$) + H($1s\ ^2S$)	3.8795	0.0500
6	Li($4s\ ^2S$) + H($1s\ ^2S$)	4.3416	0.2500
7	Li($4p\ ^2P$) + H($1s\ ^2S$)	4.5223	0.0833
ionic	Li ⁺ ($1s^2\ ^1S$) + H ⁻ ($1s^2\ ^1S$)	4.6377	1.0

(1.74) и (1.75) для экзотермических и эндотермических процессов соответственно.

На Рисунке 39 представлены сечения процессов взаимной нейтрализации, полученные в данной работе методом прыгающих токов вероятности, в сравнении с результатами расчётов Беляева и Барклема [15]. Из рисунка видно, что для процессов с наибольшими величинами сечений, а именно процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow (\text{Li}(3s), \text{Li}(3p), \text{Li}(3d)) + \text{H}(1s)$, сечения очень хорошо согласуются друг с другом. Также видно хорошее согласие для процесса $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2p) + \text{H}(1s)$. В то же время для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow (\text{Li}(4s), \text{Li}(4p)) + \text{H}(1s)$ величины сечений согласуются несколько хуже, особенно при низких энергиях столкновения, но различие в целом не превышает двух порядков величины в диапазоне [0.01, 10.0] эВ. Стоит отметить, что при повышении энергии столкновения наблюдается всё лучшее согласие сечений. Наихудшее согласие наблюдается для процесса $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$. Тем не менее, именно процессы $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow (\text{Li}(3s), \text{Li}(3p), \text{Li}(3d)) + \text{H}(1s)$ вносят доминирующий вклад

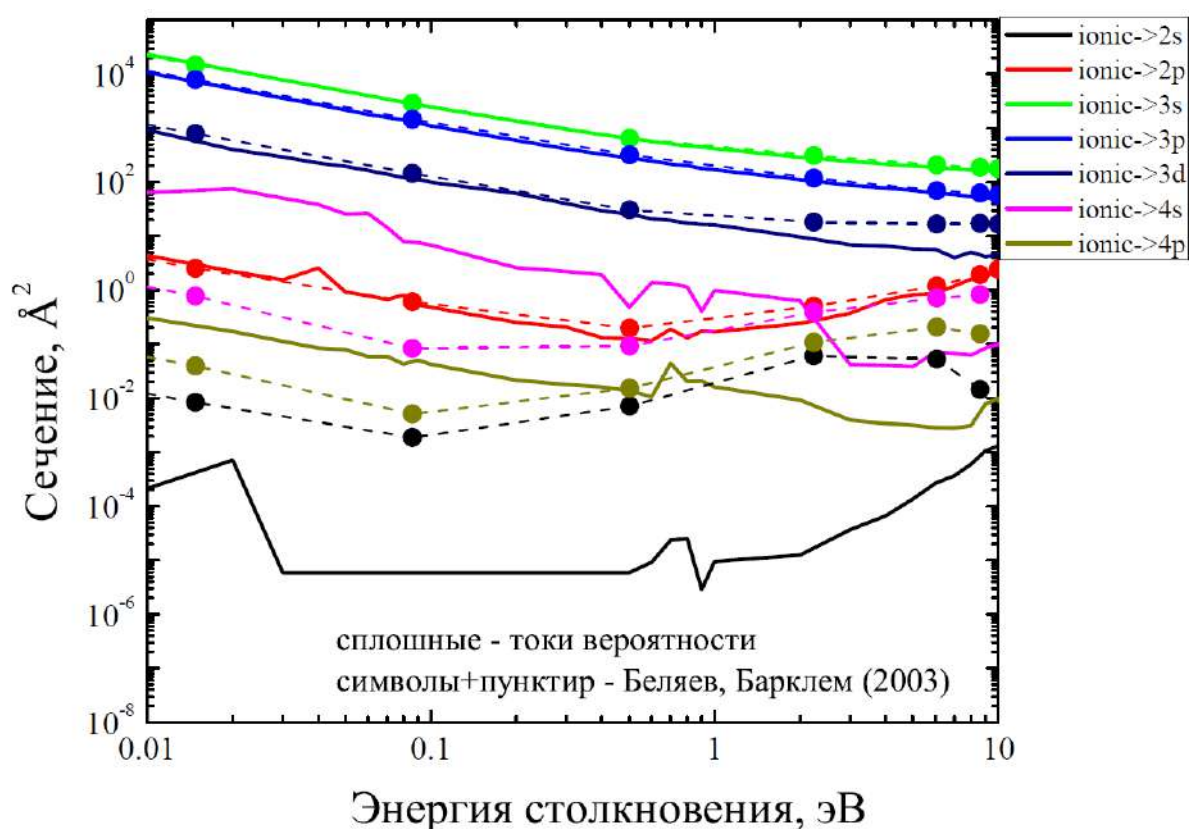


Рисунок 39. Сечения взаимной нейтрализации в зависимости от энергии столкновения. Сплошные линии соответствуют расчётам, проведённым методом токов вероятности, символы и пунктирные линии – расчётам Беляева и Барклема [15].

в полное сечение взаимной нейтрализации, от 99.98% до 98.93% в диапазоне [0.001,10.0] эВ по данным [15] и в пределах от 99.62% до 98.61% по результатам, полученным методом токов вероятности в том же диапазоне энергий столкновений. Это говорит о том, что результаты, получаемые методом токов вероятности, с хорошей точностью воспроизводят результаты, получаемые строгими квантовыми методами для процессов с наибольшими величинами сечений.

Проанализируем теперь величины констант скорости. На Рисунке 40 представлены константы скорости процессов взаимной нейтрализации при температуре $T = 6000 \text{ K}$, полученные различными методами. Константы скорости, полученные методом токов вероятности и многоканальной формулой, были рассчитаны в рамках данного исследования. Из рисунка видно,

что в целом согласие всех трёх наборов данных весьма хорошее для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow (\text{Li}(2p), \text{Li}(3s), \text{Li}(3p), \text{Li}(3d)) + \text{H}(1s)$. Для процесса $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(4s) + \text{H}(1s)$ хорошо согласуются константы, полученные методом токов вероятности и в рамках многоканальной формулы, но обе эти константы примерно на порядок выше величины константы скорости, полученной более строгими квантовыми методами. В то же время, для процесса $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(4p) + \text{H}(1s)$ неплохо согласуются константы, полученные строгим квантовым методом и методом токов вероятности, а константа, полученная по многоканальной формуле имеет величину, более чем на порядок превышающую эти две константы скорости. Этот результат говорит о том, что конечные значения констант скорости, получаемые методом токов вероятности, хорошо воспроизводят результаты более строгих квантовых вычислений для величин с большими и промежуточными значениями констант скорости, то есть в диапазоне $10^{-12} - 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$, с точностью до примерно одного порядка величины. Но, в отличие от квантовых расчётов ядерной динамики из первых принципов, метод токов вероятности не требует знания матричных элементов неадиабатической связи, а также в целом менее ресурсо- и времязатратен.

На Рисунке 41 представлено графическое представление всех рассчитанных констант скорости неупругих процессов методом токов вероятности при температуре $T = 6000 \text{ К}$. Все рассчитанные константы можно разделить на три группы, в соответствии с их величинами:

- I группа: константы скорости со значениями, превышающими $10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$;
- II группа: константы скорости со значениями в интервале $10^{-8} - 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$;
- III группа: константы скорости со значениями, меньшими $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$.

К I группе относятся только процессы взаимной нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow (\text{Li}(3s), \text{Li}(3p)) + \text{H}(1s)$ с величинами констант скорости (9.47,

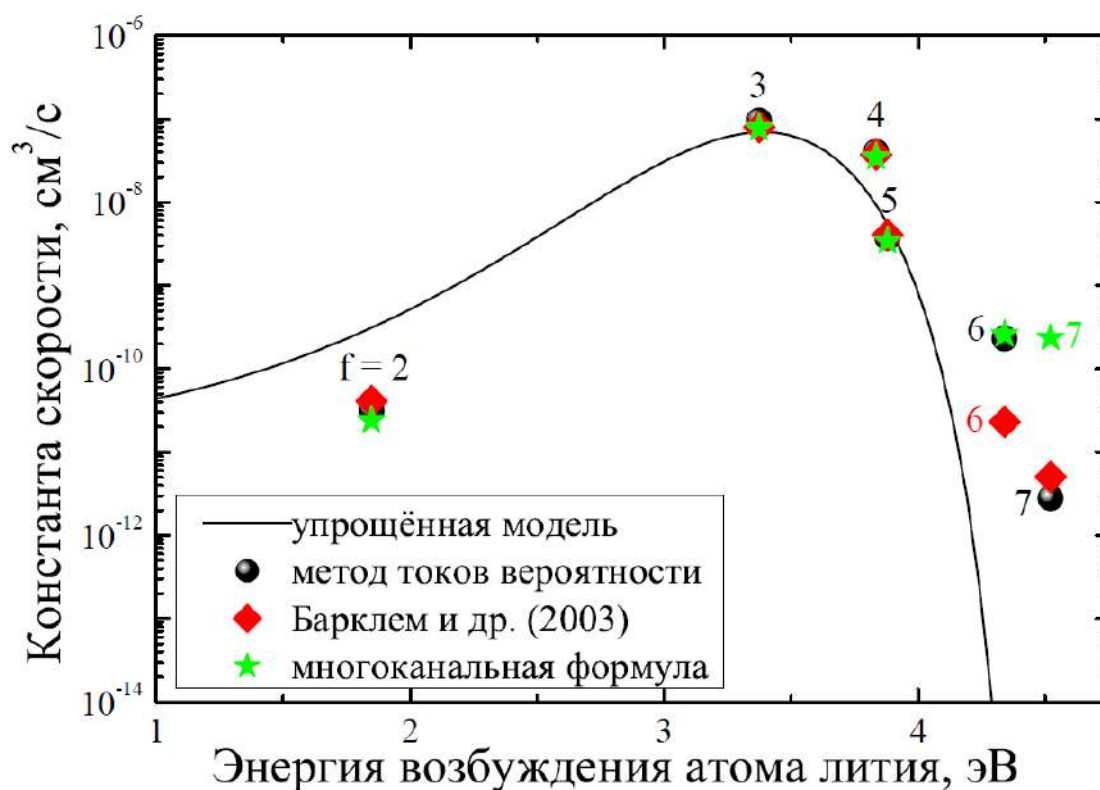


Рисунок 40. Зависимость величин констант скорости процессов взаимной нейтрализации от энергии возбуждения атома лития. Чёрными шариками обозначены константы скорости, полученные методом прыгающих токов вероятности, красными ромбами – константы, представленные в работе [144] (рассчитанные по сечениям, полученным в [15]), зелёными звёздочками – константы, полученные в рамках многоканальной формулы, сплошная линия соответствует кривой упрощённой модели. Обозначения см. в Таблице 10.

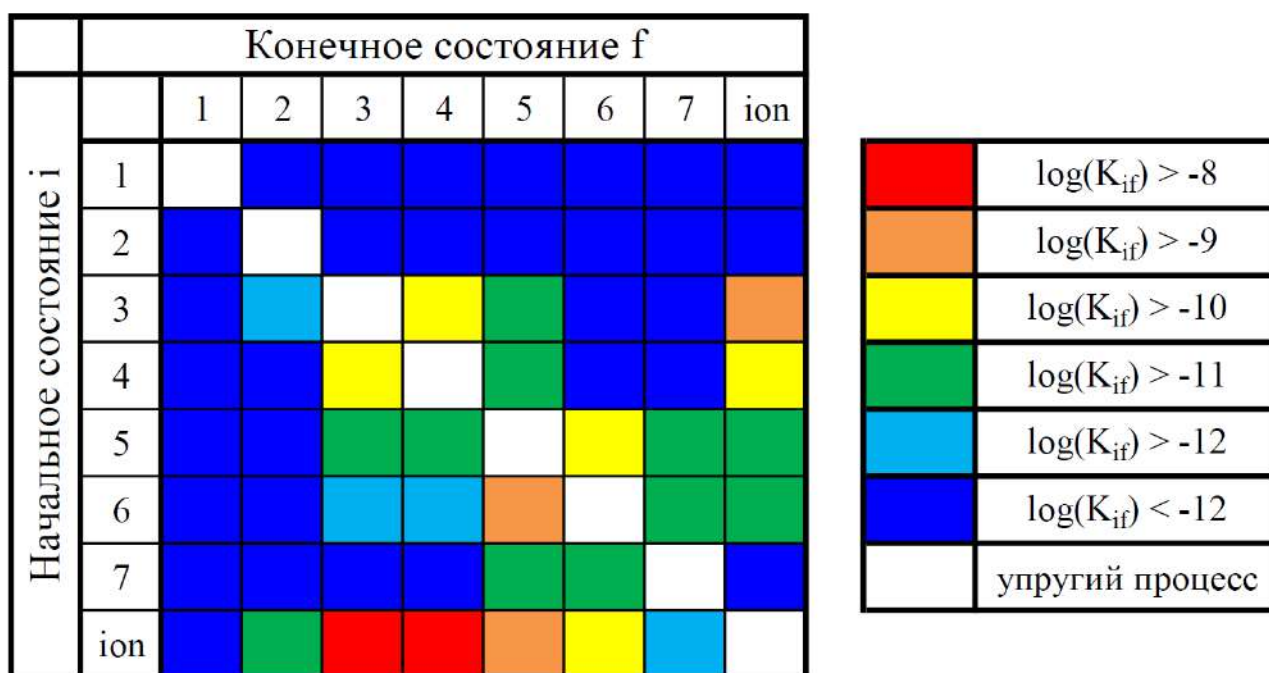


Рисунок 41. Графическое представление констант скорости всех неупругих процессов, полученных методом прыгающих токов вероятности, при температуре $T = 6000$ К. Обозначения см. в Таблице 10.

$4.00) \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ соответственно. Эти процессы обозначены красными квадратами на Рисунке 41.

Ко II группе относятся 23 неупругих процесса (примерно 40% от общего числа), наибольшие же величины констант скорости соответствуют процессу взаимной нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3d) + \text{H}(1s)$, процессу образования ионной пары $\text{Li}(3s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$ и процессу девозбуждения $\text{Li}(4s) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Li}(3d) + \text{H}(1s)$ с величинами $(3.71, 2.05, 1.60) \times 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ соответственно. Эти процессы обозначены оранжевыми квадратами на Рисунке 41. Прочие процессы, принадлежащие ко II группе, на Рисунке 41 обозначены жёлтыми, зелёными и голубыми квадратами.

К III группе принадлежат все процессы с участием основного состояния, почти все процессы с участием первого возбуждённого состояния $\text{Li}(2p)$ (за исключением двух), а также несколько других процессов возбуждения, девозбуждения и образования ионной пары, всего 31 процесс (или $\approx 55\%$ от общего числа рассмотренных неупругих процессов). Учёт процес-

сов, принадлежащих к I и II группам, наиболее важен при моделировании фотосфер звёзд в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия.

§ 5.4 Исследование влияния замены изотопов на величины сечений и констант скорости неупругих процессов при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li}+\text{H/D/T}$

Рассмотрим влияние различной массы изотопов лития и водорода на величины сечений и констант скорости. Данное исследование проведено так же, как и предыдущее, в рамках метода токов вероятности, однако с существенно большей точностью. Во-первых, при расчётах методом прыгающих токов вероятности число токов вероятности, рассчитываемых для каждого значения квантового числа полного углового момента J , увеличено до $N^{tot} = 2\,621\,440\,000$, поскольку был применён алгоритм, использующий параллельные расчёты на GPU. Это привело к минимальной вероятности $\approx 3.8 \times 10^{-10}$ и точности $\frac{1}{\sqrt{N^{tot}}} \approx 2 \times 10^{-5}$. Во-вторых, для отдельных процессов этого оказалось недостаточно, и в этом случае использовался алгоритм ветвящихся токов вероятности с точностью $\approx 10^{-10}$.

Потенциальные энергии были использованы те же, что и в предыдущем исследовании. Это обосновано тем, что потенциальные энергии, рассчитанные в рамках подхода Борна-Оппенгеймера, рассчитываются в предположении покоящихся при каждом значении межъядерного расстояния ядер. Замена масс того или иного ядра повлияет на матричные элементы неадиабатической связи, которые не учитываются в рамках модели Ландау-Зинера, лежащей в основе метода токов вероятности. Таким образом, в рамках выбранного подхода изотопический эффект проявится только при второй части в рамках подхода Борна-Оппенгеймера, то есть при исследовании ядерной динамики.

В рамках оценки вероятности однократного неадиабатического перехода в области неадиабатичности по модели Ландау-Зинера можно сделать

предположения о том, как именно различные массы ядер будут влиять на величины сечений:

- (I) при заданной энергии столкновения E_{col} скорость радиального движения v будет тем меньше, чем больше приведённая масса ядер μ ; при постоянном параметре Ландау-Зинера ξ^{LZ} вероятность неадиабатического перехода при однократном прохождении области неадиабатичности будет уменьшаться (см. формулу (1.53)), что приведёт к уменьшению величин сечений и констант скорости;
- (II) увеличение приведённой массы μ приводит к более медленному росту центробежного члена $\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}$ и эффективного потенциала $U^{eff}(R)$ как функции квантового числа полного углового момента (см. формулу (1.25)); это приводит к тому, что для сечения увеличивается верхний предел суммирования по J (см. формулу (1.70)), что в свою очередь приводит к увеличению сечений и констант скорости.

Отдельно стоит отметить, что первый эффект проявляется сильнее при низких энергиях столкновения, не превышающих ≈ 1 эВ. Получается, что существует два эффекта, приводящих к противоположным результатам. Предсказание влияния обоих эффектов на сечения неупругих процессов является нетривиальной задачей, неопределённой однозначно для произвольной столкновительной системы. Поэтому для каждой пары сталкивающихся частиц необходимо проводить свой расчёт ядерной динамики.

Прежде всего, проведём сравнение полученных результатов с известными экспериментальными и теоретическими данными. На Рисунке 42 представлены доли парциальных сечений взаимной нейтрализации от полного сечения взаимной нейтрализации для процессов ${}^7\text{Li}^+ + \text{D}^- \rightarrow {}^7\text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{D}(1s)$ в зависимости от энергии столкновения. Представлены как экспериментальные данные [7, 8], так и квантовые теоретические расчёты из первых принципов [148]. Из рисунка видно, что согласие теоретических расчётов из первых принципов с модельными расчётами по методу токов вероятности практически идеальное, единственное расхождение

имеет место для процесса ${}^7\text{Li}^+ + \text{D}^- \rightarrow {}^7\text{Li}(3d) + \text{D}(1s)$ для энергий столкновения, превышающих ≈ 4 эВ. Сравнение теоретических расчётов методом токов вероятности с экспериментальными данными также показывает довольно хорошее согласие, особенно в диапазоне энергий столкновения $[0.1, 1.0]$ эВ. При более низких энергиях столкновения наблюдаются расхождения, не превышающие $\approx 10\%$ от величины полного сечения нейтрализации. Стоит также отметить, что расхождение экспериментальных и теоретических расчётов для процесса ${}^7\text{Li}^+ + \text{D}^- \rightarrow {}^7\text{Li}(3d) + \text{D}(1s)$ при низких энергиях столкновения (< 0.02 эВ) довольно значительно: доля сечения этого процесса от полного сечения, полученная по методу токов вероятности, составляет $\approx 3\%$ против $\approx 10\%$ по данным из работы [7]. Тем не менее, вклад этого процесса в полное сечение взаимной нейтрализации не превышает 10% , поэтому можно заключить, что в целом имеется очень хорошее согласие результатов, полученных методом токов вероятности, с экспериментально полученными результатами. Также стоит отметить, что в работе [150] на Рисунке 2 приведено сравнение различных теоретических расчётов и экспериментальных данных, и показано, что результаты, получаемые методом токов вероятности (PC, probability current) имеют наилучшее согласие с экспериментом для процесса ${}^7\text{Li}^+ + \text{D}^- \rightarrow {}^7\text{Li}(3s) + \text{D}(1s)$.

Проанализируем теперь влияние различных масс изотопов на величины сечений неупругих процессов. Рассмотрим для начала влияние масс различных изотопов лития на величины сечений. Поскольку сечения процессов взаимной нейтрализации имеют наибольшие величины среди всех неупругих процессов, рассматривать в основном в дальнейшем будем именно их. Приведём величины приведённых масс для случая, когда разные изотопы лития сталкиваются с одинаковыми изотопами водорода:

- $\mu^{6\text{LiH}} = 0.863197$ а.е.м., $\mu^{7\text{LiH}} = 0.881238$ а.е.м.;
- $\mu^{6\text{LiD}} = 1.508872$ а.е.м., $\mu^{7\text{LiD}} = 1.564870$ а.е.м.;
- $\mu^{6\text{LiT}} = 2.008810$ а.е.м., $\mu^{7\text{LiT}} = 2.109300$ а.е.м.

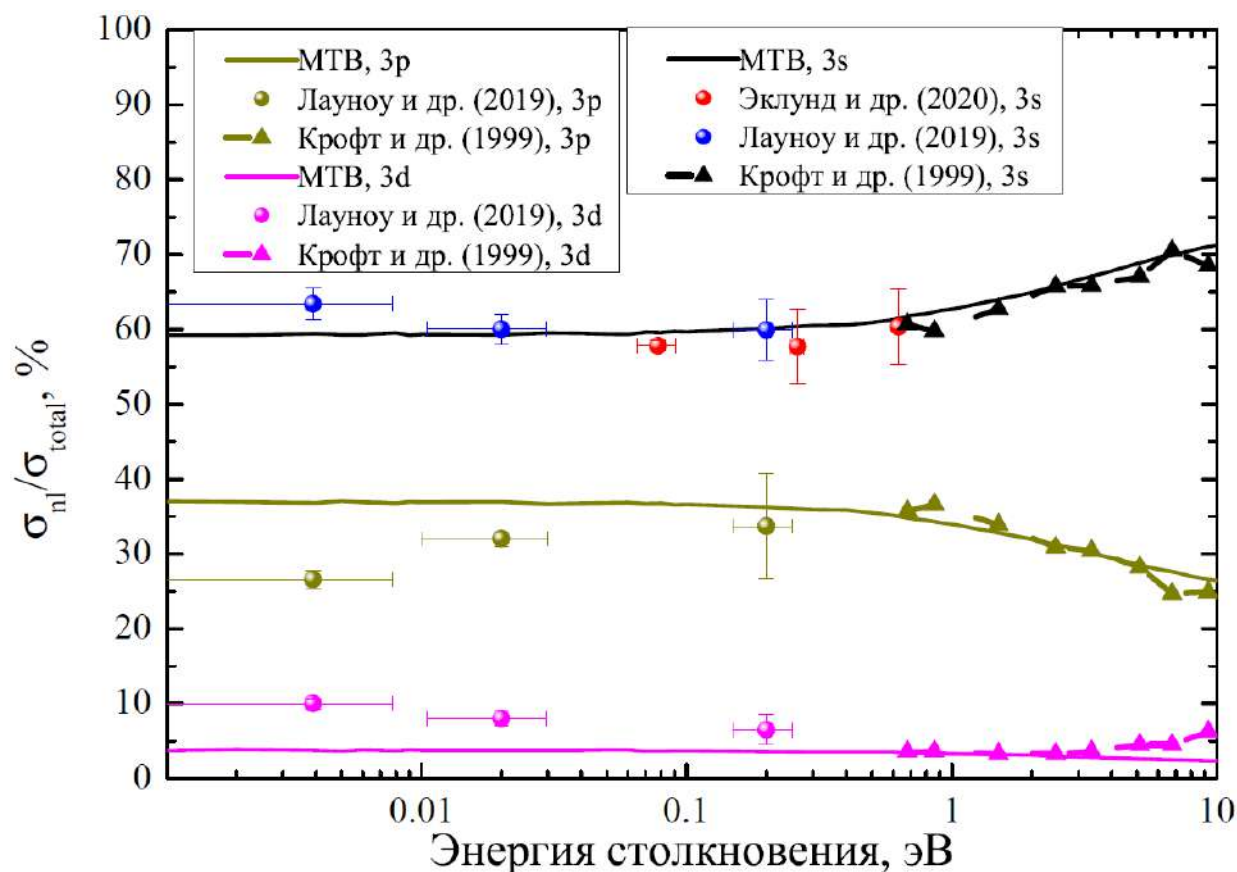


Рисунок 42. Отношение парциальных сечений взаимной нейтрализации σ_{nl} к полному сечению нейтрализации σ_{total} , выраженное в %, в столкновениях ${}^7\text{Li}^+ + \text{D}^- \rightarrow {}^7\text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{D}(1s)$ в зависимости от энергии столкновения. Сплошные линии соответствуют результатам, полученным методом токов вероятности (МТВ), красные кружочки соответствуют экспериментальным данным из работы [8], синие, розовые и коричневые кружочки соответствуют экспериментальным данным из работы [7], треугольники и пунктирные линии соответствуют теоретическим расчётам из работы [148].

Видно, что величины приведённых масс довольно близки друг к другу (в каждой строке), поэтому различие в величинах сечений будет небольшим. Это можно увидеть из Рисунков 43 и 44. Сравнивая пунктирные линии со сплошными одного и того же цвета, можно заметить, что различия для процессов с наибольшими величинами сечений практически нет (Рисунок 43). Для процессов ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} + \text{H}$ и ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li} + \text{D}$ различие в величинах сечений составляет от 1-3% до 25-40%. При низких энергиях столкновения (< 1.0 эВ), различие систематически больше, чем при высоких энергиях столкновения. Например, сечение резонансного процесса ${}^{6,7}\text{Li}(2p) + \text{H}(1s) \rightarrow {}^{6,7}\text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$ при энергии столкновения $E_{col} = 100$ эВ равно $\sigma_{2 \rightarrow 1}^{6\text{LiH}} = 0.2561464 \text{ \AA}^2$ и $\sigma_{2 \rightarrow 1}^{7\text{LiH}} = 0.2508187 \text{ \AA}^2$ соответственно, и различие составляет всего лишь $\approx 2\%$. С другой стороны, для того же самого процесса при энергии столкновения $E_{col} = 0.1$ эВ величины сечений равны $\sigma_{2 \rightarrow 1}^{6\text{LiH}} = 2.74831 \times 10^{-7} \text{ \AA}^2$ и $\sigma_{2 \rightarrow 1}^{7\text{LiH}} = 2.26535 \times 10^{-7} \text{ \AA}^2$, и различие составляет уже $\approx 20\%$.

Из Рисунка 43 также видно, что пунктирные линии чуть ниже либо практически совпадают со сплошными линиями, то есть сечения процессов с участием изотопа лития ${}^7\text{Li}$ систематически не меньше сечений процессов с участием изотопа лития ${}^6\text{Li}$. В то же время, из Рисунка 44 видно, что для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s, 2p) + \text{H}(1s)$ пунктирные линии систематически не меньше, чем сплошные линии, то есть имеет место противоположная ситуация. Это говорит о том, что для процессов взаимной нейтрализации при замене изотопов лития ${}^6\text{Li} \leftrightarrow {}^7\text{Li}$, величины которых не являются самыми большими, большее влияние оказывает эффект (I), в то время как для наибольших по величине сечений эффект (II) имеет небольшое превосходящее над (I) влияние. Тем не менее, для сечений с наибольшими величинами изотопический эффект довольно мал.

Рассмотрим теперь влияние масс различных изотопов водорода на величины сечений. Здесь ситуация иная. Приведём величины приведённых масс для этого случая:

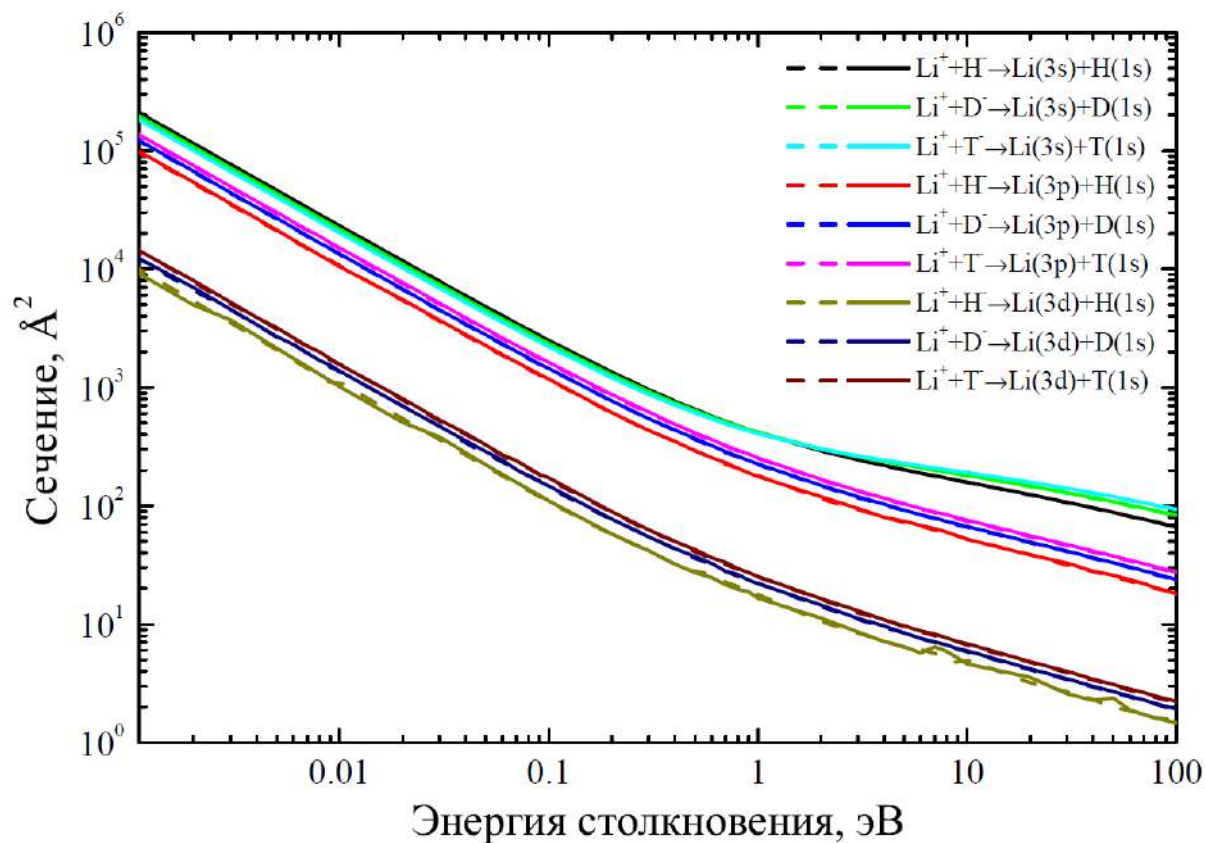


Рисунок 43. Сечения процессов взаимной нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{H}(1s)$ при столкновениях изотопов лития ${}^6/{}^7\text{Li}$ с изотопами водорода H/D/T в зависимости от энергии столкновения. Сплошные линии соответствуют процессам с участием изотопа лития ${}^7\text{Li}$, пунктирные – с участием изотопа лития ${}^6\text{Li}$. Столкновения с изотопами водорода H/D/T обозначены разными цветами.

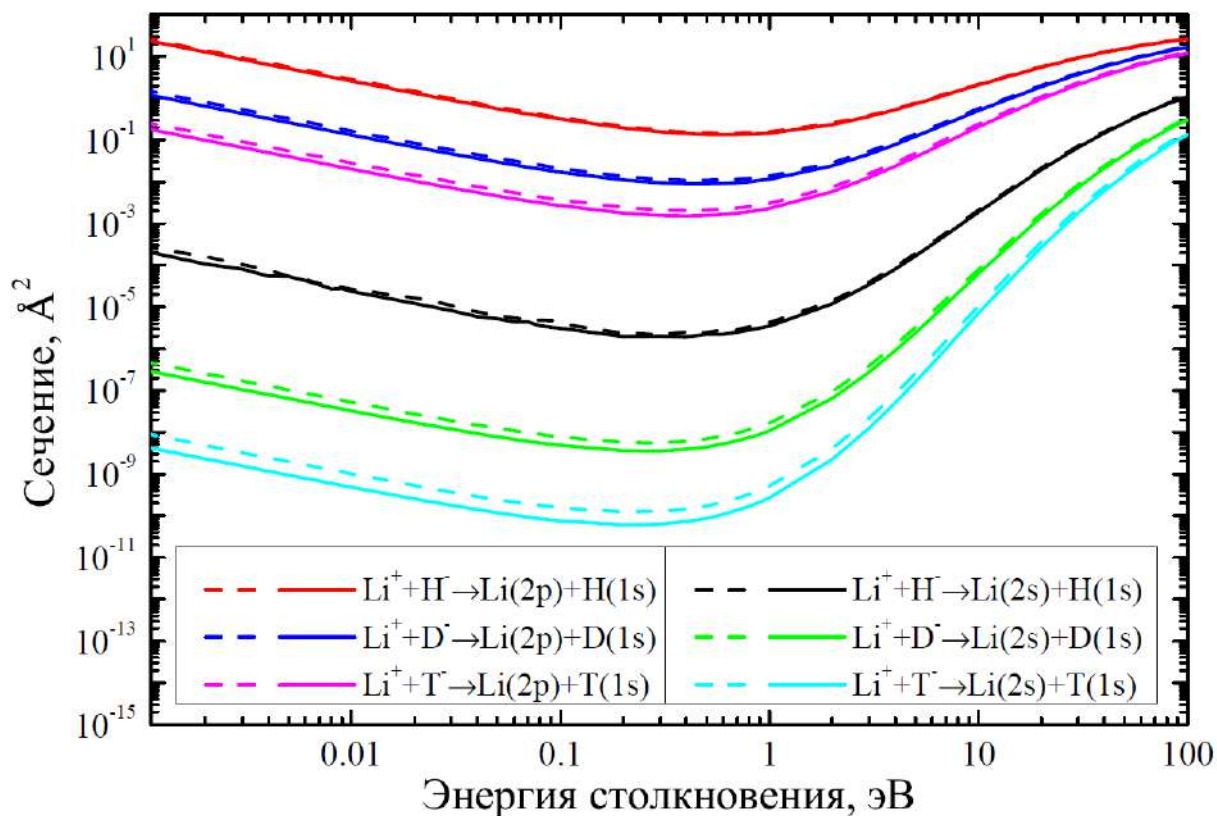


Рисунок 44. Сечения взаимной нейтрализации процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s, 2p) + \text{H}(1s)$ при столкновениях изотопов лития ${}^{6/7}\text{Li}$ с изотопами водорода H/D/T в зависимости от энергии столкновения. Сплошные линии соответствуют процессам с участием изотопа лития ${}^7\text{Li}$, пунктирные – с участием изотопа лития ${}^6\text{Li}$. Столкновения с изотопами водорода H/D/T обозначены разными цветами.

- $\mu^{6LiH} = 0.863197$ а.е.м., $\mu^{6LiD} = 1.508872$ а.е.м., $\mu^{6LiT} = 2.008810$ а.е.м.;
- $\mu^{7LiH} = 0.881238$ а.е.м., $\mu^{7LiD} = 1.564870$ а.е.м., $\mu^{7LiT} = 2.109300$ а.е.м.

Видно, что в этом случае различие в величинах приведённых масс существенное (в каждой строке) и достигает более чем двух раз при замене $H \leftrightarrow T$. Из Рисунка 44 видно, что для процесса $Li^+ + H^- \rightarrow Li(2p) + H(1s)$ при низких энергиях столкновения (<1 эВ) различие в величинах сечений достигает одного порядка величины в столкновениях ${}^{6/7}Li + H$ и ${}^{6/7}Li + D$ и двух порядков величины в столкновениях ${}^{6/7}Li + H$ и ${}^{6/7}Li + T$. Для процесса $Li^+ + H^- \rightarrow Li(2s) + H$ различие в величинах сечений при низких энергия столкновения ещё сильнее: два порядка величины в столкновениях ${}^{6/7}Li + H$ и ${}^{6/7}Li + D$ и четыре порядка величины в столкновениях ${}^{6/7}Li + H$ и ${}^{6/7}Li + T$. Но с другой стороны, из Рисунка 43 видно, что для процессов взаимной нейтрализации $Li^+ + H^- \rightarrow Li(3s, 3p, 3d) + H(1s)$ различие достигает не более чем двух раз. Более того, можно заметить, что, например, для процесса $Li^+ + H^- \rightarrow Li(3p) + H(1s)$, наибольшее по величине сечение соответствует столкновениям ${}^{6/7}Li + T$, чуть меньшее сечение соответствует столкновениям ${}^{6/7}Li + D$ и самое маленькое соответствует столкновениям ${}^{6/7}Li + H$. Исходя из этого, можно заключить, что для процессов с наибольшими величинами сечений эффект (II) вносит существенно больший вклад, чем (I). Для процессов с малыми величинами сечений большее влияние оказывает эффект (I). Стоит также отметить, что для процессов $Li^+ + H^- \rightarrow Li(2s, 2p) + H(1s)$ с ростом энергии столкновения различие в величинах сечений становится всё меньше, в то время как для процессов $Li^+ + H^- \rightarrow Li(3s, 3p, 3d) + H$ подобного сказать нельзя.

Для более ясного понимания того, как именно оба эффекта (I) и (II) влияют на конечные величины сечений, стоит взглянуть на Рисунок 45, где представлены зависимости полных вероятностей неадиабатического перехода процессов взаимной нейтрализации в состояния $Li(2s, 2p, 3s, 3p, 3d) + H(1s)$

для столкновений изотопа лития ${}^7\text{Li}$ с изотопами водорода H/D/T. Из рисунка видно, что процессы $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s, 2p) + \text{H}(1s)$ характеризуются малыми величинами полных вероятностей неадиабатического перехода, не превышающих 0.001. В то же время процессы $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{H}(1s)$ характеризуются величинами полных вероятностей неадиабатического перехода, превышающими значение 0.001 во всём диапазоне J . Эффект (I) заключается в изменении самой полной вероятности неадиабатического перехода при прохождении всех областей неадиабатичности, в то время как эффект (II) заключается в увеличении максимального значения J_{max} , при котором вероятность неадиабатического перехода ещё ненулевая. Из Рисунка 45 хорошо видно, что для процессов с наибольшими полными вероятностями неадиабатического перехода (процессы $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{H}(1s)$) величины полных вероятностей изменяются не очень сильно (в диапазоне $\approx 50\%$ в обе стороны) в зависимости от того, с каким изотопом водорода сталкивается литий. Но чем тяжелее изотоп водорода, тем больше слагаемых в сумме в формуле расчёта сечения (см. формулу (1.70)), и для указанных выше процессов J_{max} увеличивается существенно при столкновениях с более тяжёлыми изотопами водорода, вплоть до $\approx 50\%$ при замене водорода на тритий:

- $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s) + \text{H}(1s) : J_{max}^{7\text{LiH}} = 278, J_{max}^{7\text{LiD}} = 369, J_{max}^{7\text{LiT}} = 428 ;$
- $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3p) + \text{H}(1s) : J_{max}^{7\text{LiH}} = 352, J_{max}^{7\text{LiD}} = 467, J_{max}^{7\text{LiT}} = 542 ;$
- $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3d) + \text{H}(1s) : J_{max}^{7\text{LiH}} = 362, J_{max}^{7\text{LiD}} = 482, J_{max}^{7\text{LiT}} = 560 ;$

Для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s, 2p) + \text{H}(1s)$ ситуация такова, что полная вероятность неадиабатического перехода при увеличении массы изотопа водорода уменьшается на порядок, а то и несколько порядков. В этом случае увеличение количества слагаемых в сумме в формуле расчёта сечения неупругого процесса играет существенно меньшую роль.

Перейдём теперь к рассмотрению влияния замены изотопов в столкновениях лития с водородом на константы скорости неупругих процессов. В

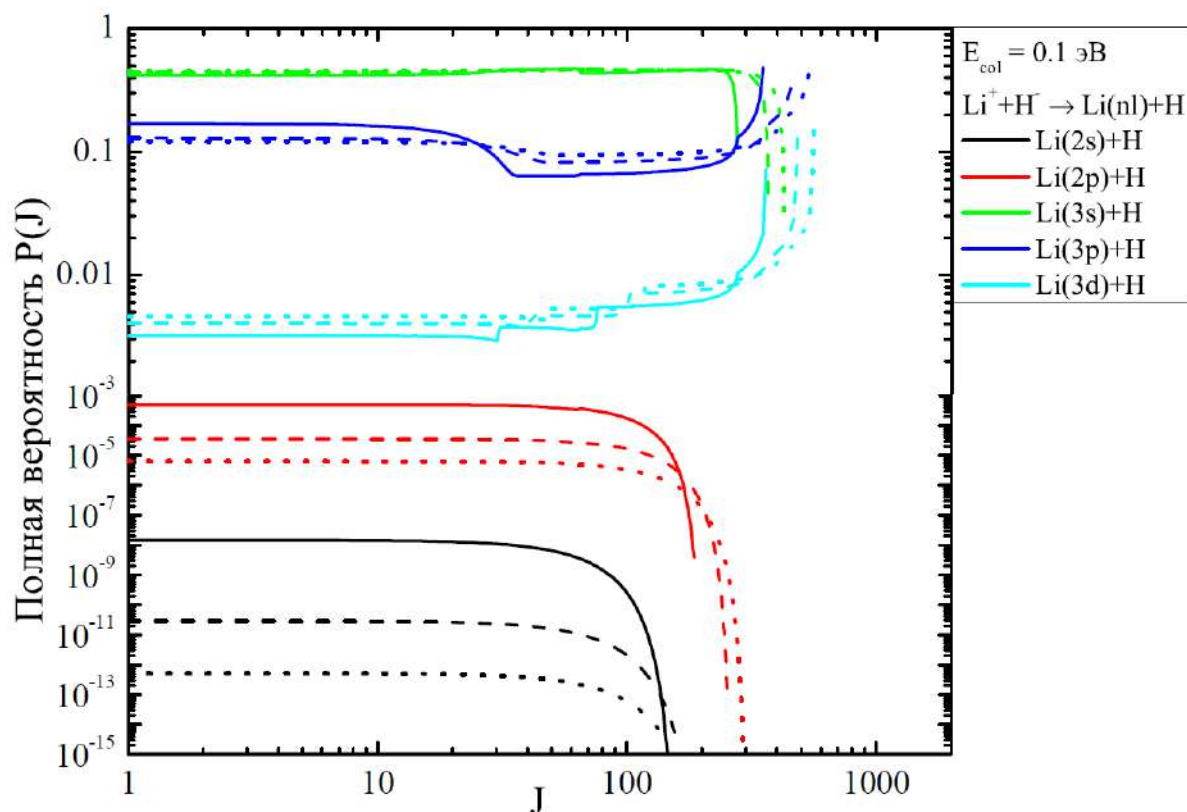


Рисунок 45. Зависимость полной вероятности неадиабатического перехода процессов взаимной нейтрализации

${}^7Li^+ + H^-/D^-/T^- \rightarrow {}^7Li(2s, 2p, 3s, 3p, 3d) + H/D/T$ от квантового числа полного углового момента при энергии столкновения $E_{col} = 0.1$ эВ.

Сплошные линии соответствуют столкновениям ${}^7Li^+ + H^-$, пунктирные – столкновениям ${}^7Li^+ + D^-$, точечные – столкновениям ${}^7Li^+ + T^-$.

Таблица 11. Константы скорости (в см³/с) взаимной нейтрализации при температуре T = 6000 К, рассчитанные в данной работе методом токов вероятности, а также представленные в работах [7, 144, 151]. Число в квадратных скобках обозначает степень десяти.

	партнёры столкновения	Li(3s)	Li(3p)	Li(3d)	полная константа
метод токов вероятности	⁷ Li ⁺ + H ⁻	8.50[-8]	3.74[-8]	3.53[-9]	1.26[-7]
	⁷ Li ⁺ + D ⁻	6.30[-8]	3.54[-8]	3.51[-9]	1.02[-7]
	⁶ Li ⁺ + H ⁻	8.59[-8]	3.74[-8]	3.60[-9]	1.27[-7]
	⁶ Li ⁺ + D ⁻	6.43[-8]	3.54[-8]	3.49[-9]	1.04[-7]
эксперимент [7]	⁷ Li ⁺ + H ⁻	7.43[-8]	2.72[-8]	7.72[-9]	1.10[-7]
	⁷ Li ⁺ + D ⁻	5.54[-8]	2.57[-8]	7.48[-9]	8.90[-8]
Крофт и др. [151]	⁷ Li ⁺ + H ⁻	-	-	-	1.18[-7]
Барклем и др. [144]	⁷ Li ⁺ + H ⁻	7.95[-8]	3.74[-8]	4.05[-9]	1.21[-7]

Таблице 11 приведены значения парциальных констант процессов взаимной нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{H}(1s)$, полученных различными методами. Видно, что сравнение полных констант скорости процесса взаимной нейтрализации показывает хорошее согласие всех имеющихся результатов друг с другом. Как для столкновений ${}^7\text{Li} + \text{H}$, так и для столкновений ${}^7\text{Li} + \text{D}$ полные константы скорости согласуются в пределах $\approx 15\%$. При этом максимальное различие величин парциальных констант скорости составляет примерно 2 раза для процесса $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3d) + \text{H}(1s)$.

Рассмотрим отдельно резонансный процесс $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$, соответствующий крайне важному для астрофизических приложений дублету 670.776/670.791 нм. Сечения данного процесса, а вслед за ними и константы скорости, имеют маленькие значения, см. Рисунок 46. Данные сечения сильно подвержены (I) эффекту, что также видно на Рисунке 46. В целом на величину сечения этого процесса сильнее влияют столкновения с различными изотопами водорода, приводя к различию более чем на два

порядка для столкновений $\text{Li} + \text{H}$ и $\text{Li} + \text{D}$ и более чем на четыре порядка для столкновений $\text{Li} + \text{H}$ и $\text{Li} + \text{T}$ при энергиях столкновения, меньших 0.1 эВ. В то время как столкновения различных изотопов лития с одними и теми же изотопами водорода приводят к максимальному различию для столкновений ${}^6\text{Li} + \text{T}$ и ${}^7\text{Li} + \text{T}$, не превышающему двух раз при низких энергиях столкновения и уменьшающемуся с ростом энергии столкновения.

На Рисунке 47 представлена зависимость величин констант скорости процессов взаимной нейтрализации от энергии возбуждения атома лития при температуре $T = 6000$ К. Из этого рисунка видно, что для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d, 4s, 4p) + \text{H}(1s)$ различие в величинах всех шести различных комбинаций партнёров столкновений невелика и не превышает $\approx 60\%$. Иными словами, для этих процессов эффект от замены изотопов выражен слабо. Для процессов $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(2s, 2p) + \text{H}(1s)$ различие в величинах констант скорости может достигать нескольких порядков при столкновениях одних и тех же изотопов лития с различными изотопами водорода и всего лишь ≈ 2 раз при столкновениях различных изотопов лития с одними и теми же изотопами водорода (сравн. чёрные, красные и синие символы на Рис. 47 и ромбы с кругами, квадраты со звёздочками и треугольники с крестиками).

На Рисунке 48 представлена зависимость величин полных констант скорости процессов взаимной нейтрализации для всех шести комбинаций партнёров столкновения от температуры. Видно, что во всём исследованном диапазоне температур замена изотопов лития в столкновениях с одними и теми же изотопами водорода практически никак не влияет на величину полной константы скорости. Однако для столкновений ${}^6\text{Li}$ величина константы скорости систематически выше (но не более чем на 2.2% в диапазоне температур [1000, 10000] К) по сравнению со столкновениями изотопа ${}^7\text{Li}$. Но замена изотопов водорода приводит к более существенному изменению величин констант скорости:

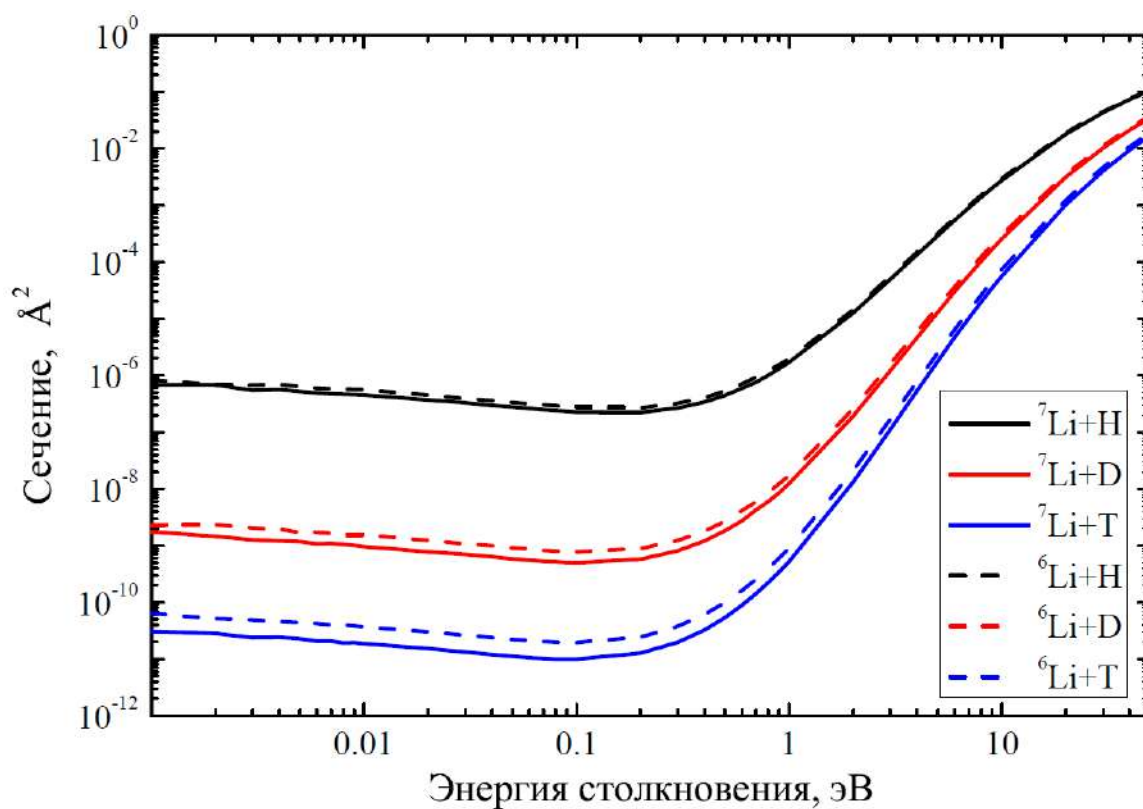


Рисунок 46. Сечение резонансного процесса девозбуждения $\text{Li}(2p) + \text{H} \rightarrow \text{Li}(2s) + \text{H}$ в зависимости от энергии столкновения. Сплошные линии соответствуют столкновениям изотопа лития ${}^7\text{Li}$ с различными изотопами водорода, пунктирные линии – столкновениям изотопа лития ${}^6\text{Li}$ с различными изотопами водорода.

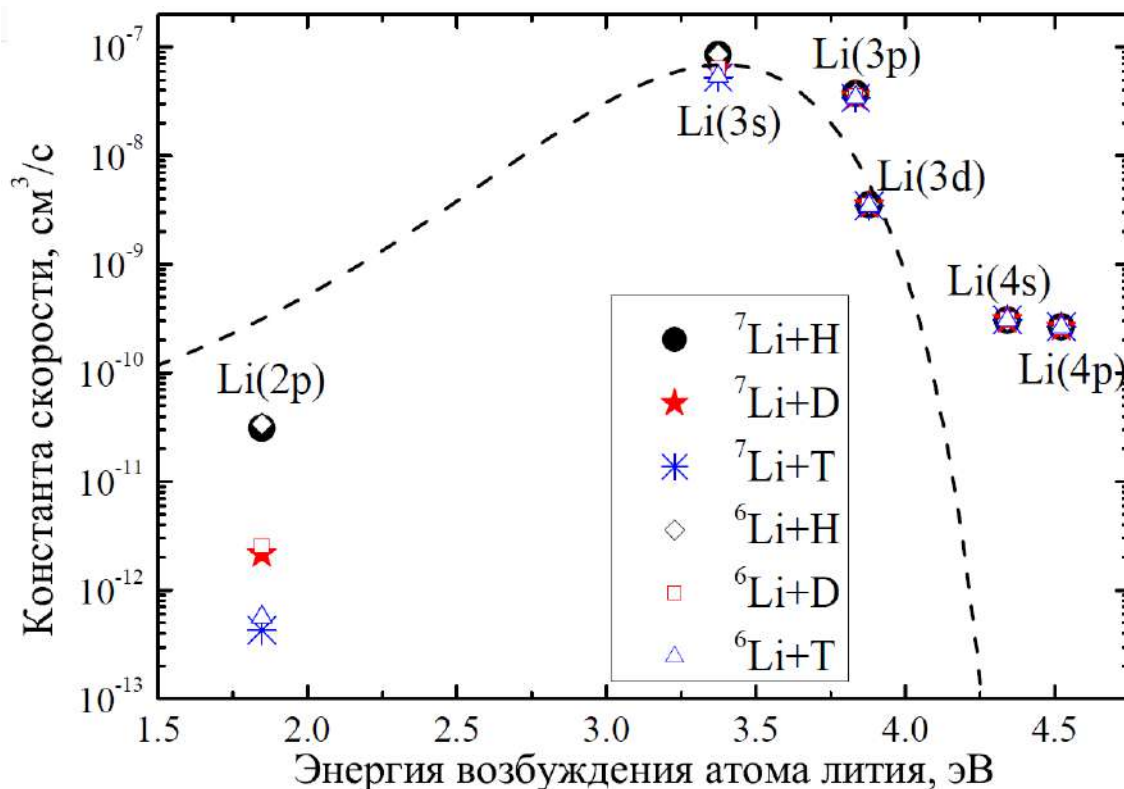


Рисунок 47. Зависимость констант скорости процессов взаимной нейтрализации от энергии возбуждения атома лития при температуре $T = 6000$ К. Чёрными кругами обозначены константы скорости, соответствующие столкновениям ${}^7\text{Li} + \text{H}$, красными звёздочками – столкновениям ${}^7\text{Li} + \text{D}$, синими крестиками – столкновениям ${}^7\text{Li} + \text{T}$, чёрными полыми ромбами – столкновениям ${}^6\text{Li} + \text{H}$, красными полыми квадратами – столкновениям ${}^6\text{Li} + \text{D}$, синими полыми треугольниками – столкновениям ${}^6\text{Li} + \text{T}$.

- при замене $H \rightarrow D$ величины полных констант скорости изменяются в диапазоне от 30 до 20% при температурах 1000 и 10000 К соответственно;
- при замене $D \rightarrow T$ величины полных констант скорости изменяются в диапазоне от 14 до 12% при температурах 1000 и 10000 К соответственно;
- при замене $H \rightarrow T$ величины полных констант скорости изменяются в диапазоне от 46 до 35% при температурах 1000 и 10000 К соответственно;

Из всего вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. В столкновениях лития и водорода практически нет разницы, какой из изотопов лития сталкивается с водородом;
2. Столкновения одних и тех же изотопов лития с различными изотопами водорода могут быть хорошо различены для некоторых процессов;
3. резонансный процесс $Li(2p) + H(1s) \rightarrow Li(2s) + H(1s)$ довольно чувствителен к замене изотопов водорода при низких энергиях столкновения;
4. Полные константы скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^6/7Li + H$ по величине примерно на 25% превышают величины констант скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^6/7Li + D$ в диапазоне температур [1000, 10000] К.

§ 5.5 Заключительные замечания

В данной главе исследованы неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов и катионов лития с атомами и анионами водорода методом токов вероятности. Показано, что результаты, получаемые модельным методом токов вероятности, хорошо согласуются с результатами наиболее точных квантовых расчётов из первых принципов.

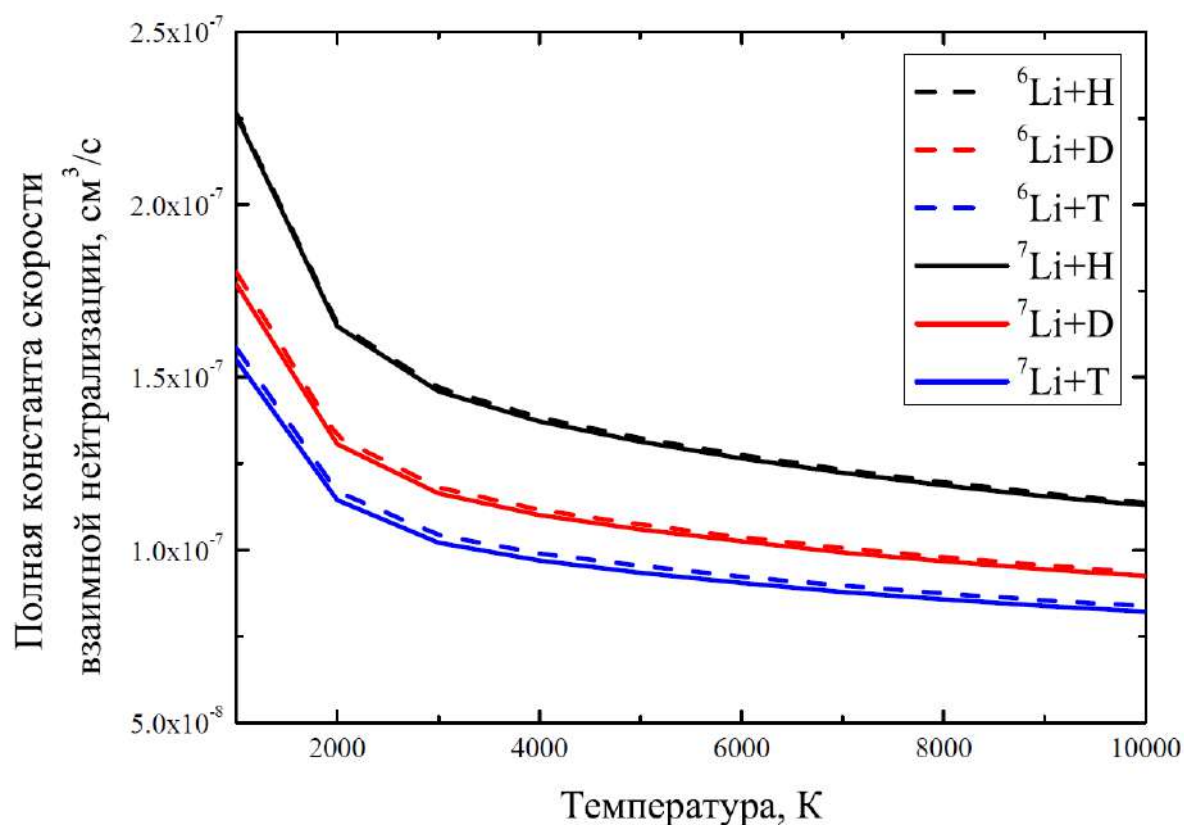


Рисунок 48. Зависимость полных констант скорости процессов взаимной нейтрализации от температуры. Сплошными линиями обозначены столкновения изотопа лития ⁷Li с различными изотопами водорода, пунктирными – столкновения изотопа ⁶Li с различными изотопами водорода. Чёрным цветом обозначены столкновения с водородом H, красным – столкновения с дейтерием D, синим – столкновения с тритием T.

Также исследовано влияние различных масс изотопов лития и водорода на величины сечений и констант скорости неупругих процессов. Показано, что замена изотопов лития в столкновениях с одинаковыми изотопами водорода оказывает слабое влияние на величины сечений и констант скорости, в то время как замена изотопов водорода в столкновениях с одними и теми же изотопами лития приводит к заметным изменениям величин сечений и констант скорости для некоторых процессов, вплоть до нескольких порядков. Сечение резонансного процесса $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$ довольно чувствительно к замене изотопов водорода при низких энергиях столкновения, вплоть до нескольких порядков величины. Показано, что полные константы скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li} + \text{H}$ по величине примерно на 25% превышают величины констант скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li} + \text{D}$ в диапазоне температур [1000, 10000] К. Также показано хорошее согласие получаемых методом токов вероятности результатов с имеющимися экспериментальными данными.

Результаты, полученные в данной Главе, опубликованы в следующих статьях:

- Belyaev A. K., **Voronov Ya. V.** Atomic Data on Inelastic Processes in Low-energy Lithium–Hydrogen Collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov // The Astrophysical Journal. – 2018. – Vol. 868. – №. 2. – P. 86 [31].
- Belyaev A. K., **Voronov Ya. V.** Isotopic effects in low-energy lithium-hydrogen collisions / A. K. Belyaev, Ya. V. Voronov // Physical Review A. – 2021. – Vol. 104. – №. 2. – P. 022812 [26].

Также результаты были представлены на следующих конференциях:

- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, симпозиум "The Periodic Table through Space and Time"(9-13 сентября 2019 года, Санкт-Петербург, Россия). Стендовый доклад "**Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen**".

- Physics of Stars and Planets: atmospheres, activity and magnetic fields (16-20 сентября 2019 года, Шамахинская Астрофизическая Обсерватория им. Н. Туси, Шамахи, Азербайджан). Стендовый доклад "**Application of the probability current method to nuclear dynamical calculations in collisions with hydrogen**".

Данное исследование было поддержано грантами:

- Государственное задание Министерства науки и высшего образования № 3.1738.2017/ПЧ 2017-2019, руководитель проф. Беляев А. К.
- Государственное задание Министерства просвещения № 2020-0026 2020-2022руководитель проф. Беляев А. К.

Заключение

В заключении приведём основные результаты, полученные в данной работе:

1. Модифицированный асимптотический метод, позволяющий учесть тонкую структуру энергетических уровней при столкновениях атомов щелочных металлов и щелочноподобных ионов с водородом, предложенный в работах [23,24], получил дальнейшее обобщение для случая столкновений атомов щелочноземельных металлов с водородом. На примере столкновений ионов кальция с водородом $\text{Ca}^+ + \text{H}$ показано, что учёт тонкой структуры энергетических уровней приводит к нетривиальному перераспределению величин констант скорости, который невозможно воспроизвести с помощью каких-либо простых формул.
2. Исследованы процессы возбуждения, девозбуждения, образования ионной пары и взаимной нейтрализации при столкновениях атомов и ионов кислорода с атомами и ионами водорода. Методом прыгающих токов вероятности (стохастическая версия) исследованы неупругие процессы для 11 ковалентных состояний и двух ионных в шести молекулярных симметриях, всего 240 процессов. С помощью многоканальной формулы исследованы процессы для 16 ковалентных состояний и двух ионных для трёх молекулярных симметрий, всего 292 процесса. При исследовании ядерной динамики использовались молекулярные адиабатические потенциальные энергии, полученные в работе [28] методом MRCI для 11 нижних ковалентных состояний и двух ионных, а также полученные в рамках асимптотического метода для 5 высоколежащих ковалентных состояний. Показано, что наибольшие по величине константы скорости соответствуют процессам взаимной нейтрализации $\text{O}^+(2p^3\ ^4S^o) + \text{H}^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow \text{O}(2p^34s\ ^5S^o) + \text{H}(1s\ ^2S)$, $\text{O}^-(2p^5\ ^2P) + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}(2p^4\ ^3P) + \text{H}(2p\ ^2P)$ и $\text{O}^+(2p^3\ ^4S^o) + \text{H}^-(1s^2\ ^1S) \rightarrow \text{O}(2p^33p\ ^3P) + \text{H}(1s\ ^2S)$. Эти процессы, а также процессы, величины констант скорости которых больше, чем

10^{-12} см³/с, наиболее важны для учёта при моделировании звёздных спектров в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия. Также показано, что учёт неадиабатических переходов в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями, практически не влияет на величины сечений и констант скорости процессов, принадлежащих к I группе, но может существенно влиять на процессы, принадлежащие к II и III группам. В частности, для некоторых процессов величины сечений при низких энергиях столкновения в основном определяются вкладом неадиабатических переходов в молекулярных симметриях, не порождаемых ионными состояниями.

3. Исследованы неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов и ионов кальция с атомами и ионами водорода, а именно процессы возбуждения, девозбуждения и перезарядки. Показано, что для столкновений $\text{Ca} + \text{H}$ и $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$ метод токов вероятности даёт величины сечений и констант скорости, мало отличающиеся от результатов, получаемых в рамках квантовых расчётов из первых принципов методом перепроецирования: для большинства процессов разница величин сечений и констант скорости лежит в пределах 30-50%, для всех процессов разница в величинах констант скорости не превышает двух порядков. Как и в случае кислорода, в случае кальция учёт областей неадиабатичности на малых расстояниях практически не влияет на итоговые величины сечений и констант скорости процессов, имеющих большие значения, в то время как для процессов, характеризующихся малыми величинами сечений и констант скорости, учёт этих областей может повлиять на величины сечений и констант скорости существенно, особенно это характерно для высоковозбуждённых состояний. Для большинства рассмотренных процессов в столкновениях $\text{Ca} + \text{H}$, $\text{Ca}^+ + \text{H}^-$, $\text{Ca}^+ + \text{H}$, $\text{Ca} + \text{H}^+$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{H}^-$ доминирующим механизмом неадиабатических переходов является ионно-ковалентное взаимодействие, формирующее области неадиабатичности на средних и больших межъядерных расстояниях.

4. Исследованы неупругие процессы, происходящие при столкновениях атомов и катионов лития с атомами и анионами водорода методом токов вероятности. Показано, что результаты, получаемые модельным методом токов вероятности, хорошо согласуются с результатами наиболее точных квантовых расчётов из первых принципов. Также исследована зависимость величин сечений и констант скорости неупругих процессов от замены изотопов лития и водорода при их столкновениях. Показано, что замена изотопов лития в столкновениях с одинаковыми изотопами водорода оказывает слабое влияние на величины сечений и констант скорости, в то время как замена изотопов водорода в столкновениях с одними и теми же изотопами лития приводит к заметным изменениям величин сечений и констант скорости для некоторых процессов, вплоть до нескольких порядков. Сечение резонансного процесса $\text{Li}(2p) + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Li}(2s) + \text{H}(1s)$ довольно чувствительно к замене изотопов водорода при низких энергиях столкновения, вплоть до нескольких порядков величины. Показано, что полные константы скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li} + \text{H}$ по величине примерно на 25% выше констант скорости процесса взаимной нейтрализации при столкновениях ${}^{6/7}\text{Li} + \text{D}$ в диапазоне температур [1000, 10000] К. Также показано хорошее согласие получаемых методом токов вероятности результатов с имеющимися экспериментальными данными для процессов нейтрализации $\text{Li}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{Li}(3s, 3p, 3d) + \text{H}(1s)$.

Все поставленные во Введении цели и задачи достигнуты в полной мере. Автор выражает благодарность своему научному руководителю, профессору Андрею Константиновичу Беляеву, за постановку задач, плодотворные обсуждения и консультации, внимательное и чуткое руководство исследовательской деятельностью, а также активное вовлечение автора в научно-исследовательскую деятельность на международном уровне. Также автор выражает благодарность Светлане Анатольевне Яковлевой за активное вовлечение автора в научно-исследовательскую деятельность, за проведение

интересных совместных исследований, за консультации и оказанное содействие в исследованиях, а также за создание творческой атмосферы, способствовавшей плодотворной научной работе. Автор благодарит Дмитрия Сергеевича Родионова за консультации и обсуждения по тематике проведённых исследований, за совместную исследовательскую работу, за техническую помощь по различным вопросам, а также за создание творческой атмосферы, способствовавшей плодотворной научной работе. Автор благодарит коллектив кафедры теоретической физики и астрономии РГПУ им. А. И. Герцена, в особенности профессоров Александра Зурабовича Девдариани, Евгения Дмитриевича Трифонова, Александра Сергеевича Трошина, Андрея Анатольевича Гриба, доцента Игоря Викторовича Рыжова, научного сотрудника НИИ физики Виталия Дмитриевича Вертоградова, а также доцента кафедры методики обучения физике Артемия Николаевича Крушельницкого за полезные обсуждения и проявленный интерес к работе. Автор благодарит фонды РФФИ, РНФ, БАЗИС, а также Министерство науки и высшего образования и Министерство Просвещения за финансирование проведённых исследований. Особую благодарность автор выражает Наталье Сергеевне Шабановой за моральную поддержку в течение всей работы над проведёнными исследованиями и всей научно-исследовательской деятельности автора, а также Галине Петровне Вороновой, в своё время настоявшей на продолжении обучения автора в университете.

Список литературы

1. Korotin S., Kučinskas A. Abundance of beryllium in the Sun and stars: The role of non-local thermodynamic equilibrium effects // *Astronomy & Astrophysics*. 2022. Vol. 657. P. L11.
2. Popa S. A., Hoppe R., Bergemann M. et al. NLTE analysis of the methyldyne radical (CH) molecular lines in metal-poor stellar atmospheres // arXiv preprint arXiv:2212.06517. 2022.
3. Asplund M. New Light on Stellar Abundance Analyses: Departures from LTE and Homogeneity // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. 2005. Vol. 43, no. 1. Pp. 481–530.
4. Proc. IAU Symp. 298, Setting the Scene for Gaia and LAMOST. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2014.
5. Barklem P. S. Accurate abundance analysis of late-type stars: advances in atomic physics // *The Astronomy and Astrophysics Review*. 2016. Vol. 24, no. 1. Pp. 1–54.
6. Ralchenko Yu. Application of large datasets to analysis of spectra from highly-charged high-Z ions // *Book of Abstract of the 9th International Conference on Atomic and Molecular Data and Their Applications (September 21-25, 2014, Jena, Germany)*. 2014.
7. Launoy T., Loreau J., Dochain A. et al. Mutual Neutralization in $\text{Li}^+ - \text{D}^-$ Collisions: A Combined Experimental and Theoretical Study // *The Astrophysical Journal*. 2019.— sep. Vol. 883, no. 1. P. 85. URL: <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ab3346>.
8. Eklund G., Grumer J., Rosén S. et al. Cryogenic merged-ion-beam experiments in DESIREE: Final-state-resolved mutual neutralization of Li^+ and D^- // *Phys. Rev. A*. 2020.— Jul. Vol. 102. P. 012823. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.102.012823>.

9. Grumer J., Eklund G., Amarsi A. M. et al. State-Resolved Mutual Neutralization of Mg^+ and D^- // Phys. Rev. Lett. 2022. — Jan. Vol. 128. P. 033401. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.128.033401>.
10. Eklund G., Grumer J., Barklem P. S. et al. Final-state-resolved mutual neutralization of Na^+ and D^- // Physical Review A. 2021. Vol. 103, no. 3. P. 032814.
11. Drawin H. W. On the analytical expression of the ionization cross section for atom-atom collisions and on the ion-electron recombination in dense neutral gases // Zeitschrift für Physik. 1968. Vol. 211. Pp. 404–417.
12. Drawin H. W. Influence of atom-atom collisions on the collisional-radiative ionization and recombination coefficients of hydrogen plasmas // Zeitschrift für Physik. 1969. Vol. 225. Pp. 483–493.
13. Steenbock W., Holweger H. Statistical equilibrium of lithium in cool stars of different metallicity // Astronomy and Astrophysics. 1984. Vol. 130. Pp. 319–323.
14. Barklem P. S., Belyaev A. K., Guitou M. et al. On inelastic hydrogen atom collisions in stellar atmospheres // Astronomy & Astrophysics. 2011. Vol. 530. P. A94.
15. Belyaev A. K., Barklem P. S. Cross sections for low-energy inelastic $\text{H} + \text{Li}$ collisions // Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics. 2003. Vol. 68, no. 6. P. 062703.
16. Belyaev A. K. Inelastic aluminium-hydrogen collision data for non-LTE applications in stellar atmospheres // Astronomy & Astrophysics. 2013. Vol. 560. P. A60.

17. Guitou M., Spielfiedel A., Rodionov D. S. et al. Quantum chemistry and nuclear dynamics as diagnostic tools for stellar atmosphere modeling // *Chemical Physics*. 2015. Vol. 462. P. 94–103.
18. Belyaev A. K., Vlasov D. V., Mitrushchenkov A., Feautrier N. Quantum study of inelastic processes in low-energy calcium–hydrogen collisions // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2019. Vol. 490, no. 3. Pp. 3384–3391.
19. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // *Annalen der Physik*. 1927. Vol. 389, no. 20. Pp. 457–484.
20. Belyaev A. K., Barklem P. S., Dickinson A. S., Gadéa F. X. Cross sections for low-energy inelastic H + Na collisions // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 2010. Vol. 81. P. 032706.
21. Belyaev A. K., Yakovleva S. A., Barklem P. S. Inelastic silicon-hydrogen collision data for non-LTE applications in stellar atmospheres // *Astronomy & Astrophysics*. 2014. Vol. 572. P. A103.
22. Яковлева С. А. Модельные подходы в исследованиях неупругих процессов при медленных атомных столкновениях: Кандидатская диссертация / РГПУ им. А.И. Герцена. 2015.
23. Яковлева С. А., Воронов Я. В., Беляев А. К. Учет тонкой структуры атомов щелочных металлов при неупругих столкновениях с водородом // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127, № 2.
24. Belyaev A. K., Voronov Ya. V., Yakovleva S. A. Inelastic processes in calcium-hydrogen ionic collisions with account for fine structure // *Physical Review A*. 2019. Vol. 100, no. 6. P. 062710.
25. Voronov Ya. V., Yakovleva S. A., Belyaev A. K. Atomic data on inelastic processes in boron-hydrogen collisions with accounting for fine structure //

- Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 2023. Vol. 520, no. 1. Pp. 107–112.
26. Belyaev Andrey K, Voronov Yaroslav V. Isotopic effects in low-energy lithium-hydrogen collisions // *Physical Review A*. 2021. Vol. 104, no. 2. P. 022812.
 27. Bergemann M., Hoppe R., Semanova E. et al. Solar oxygen abundance // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2021. Vol. 508, no. 2. Pp. 2236–2253.
 28. Mitrushchenkov A., Guitou M., Belyaev A. K. et al. Inelastic excitation and charge transfer processes for oxygen in collision with H atoms // *Journal of Chemical Physics*. 2019. Vol. 150. P. 064312.
 29. Belyaev A. K., Voronov Ya. V., Mitrushchenkov A. et al. Inelastic processes in oxygen–hydrogen collisions // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2019. Vol. 487, no. 4. Pp. 5097–5105.
 30. Belyaev A. K., Voronov Ya. V., Gadéa F. X. Data on Inelastic Processes in Low-energy Calcium–Hydrogen Ionic Collisions // *The Astrophysical Journal*. 2018. Vol. 867, no. 2. P. 87.
 31. Belyaev Andrey K, Voronov Yaroslav V. Atomic Data on Inelastic Processes in Low-energy Lithium–Hydrogen Collisions // *The Astrophysical Journal*. 2018. Vol. 868, no. 2. P. 86.
 32. Belyaev A. K., Voronov Ya. V., Yakovleva A., S. A. Mitrushchenkov et al. Atomic Data on Inelastic Processes in Calcium–Hydrogen Collisions // *The Astrophysical Journal*. 2017. Vol. 851.
 33. Родионов Д. С. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях: Кандидатская диссертация / РГПУ им. А.И. Герцена. 2014.

34. Belyaev A. K., Egorova D., Grosser J., Menzel T. Electron translation and asymptotic couplings in low - energy atomic collisions // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 2001. Vol. 64. P. 052701.
35. Hartree D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society / Cambridge University Press*. Vol. 24. 1928. Pp. 111–132.
36. Fock V. „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium // *Zeitschrift für Physik*. 1930. Vol. 62. Pp. 795–805.
37. Townsend J., Kirkland J. K., Vogiatzis K. D. Chapter 3 - Post-Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory // *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry / Ed. by S. M. Blinder, J. E. House. Elsevier, 2019. Developments in Physical & Theoretical Chemistry*. Pp. 63–117.
38. Тихонов Д. С. Современная теоретическая химия в современном изложении: Важнейшие концепции квантовой химии под одной обложкой. URSS, 2022. С. 512.
39. Dreizler R., Gross E. *Density Functional Theory*. Plenum Press, New York, 1995. P. 676.
40. Koch W., Holthausen M. C. *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015. P. 294.
41. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. Атомиздат, 1973. С. 296.
42. Yakovleva S., Voronov Ya., Belyaev A. Atomic data on inelastic processes in low-energy beryllium-hydrogen collisions // *Astronomy & Astrophysics*. 2016. Vol. 593. P. A27.

43. Olson R. E., Smith F. T., Bauer E. Estimation of the Coupling Matrix Elements for One-Electron Transfer Systems // *Appl. Optics*. 1971. Vol. 10. P. 1848.
44. Olson R. E. Absorbing-Sphere Model for Calculating Ion–Ion Recombination Total Cross Sections // *The Journal of Chemical Physics*. 1972. Vol. 56, no. 6. Pp. 2979–2984.
45. Hedberg H. M., Nkambule S., Larson Å. Landau-Zener studies of mutual neutralization in collisions of $H^+ + H^-$ and $Be^+ + H^-$ // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2014. Vol. 47.
46. Smirnov B. M. Formation and decay of negative ions // *Soviet Physics Doklady*. Vol. 10. 1965. P. 218.
47. Smirnov B. M. Negative-Ion Gas Laser // *Soviet Physics Doklady*. Vol. 12. 1967. P. 242.
48. Janev R. K. Nonadiabatic transitions between ionic and covalent states // *Advances in atomic and molecular physics*. Elsevier, 1976. Vol. 12. Pp. 1–37.
49. Belyaev A. K., Voronov Ya. V. Atomic Data on Inelastic Processes in Low-Energy Manganese-Hydrogen Collisions // *Astronomy & Astrophysics*. 2017. Vol. 606. P. A106.
50. Barklem P. S. Excitation and charge transfer in low-energy hydrogen-atom collisions with neutral atoms: Theory, comparisons, and application to Ca // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 2016. Vol. 93. P. 042705.
51. Barklem P. S. Erratum: Excitation and charge transfer in low-energy hydrogen-atom collisions with neutral atoms: Theory, comparisons, and application to Ca [*Phys. Rev. A* 93, 042705 (2016)] // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 2017. Vol. 95. P. 069906.

52. Grice R., Herschbach D. R. Long-range configuration interaction of ionic and covalent states // *Molecular Physics*. 1974. Vol. 27, no. 1. Pp. 159–175.
53. Adelman S. A., Herschbach D. R. Asymptotic approximation for ionic-covalent configuration mixing in hydrogen and alkali hydrides // *Molecular Physics*. 1977. Vol. 33, no. 3. Pp. 793–809.
54. Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. Атомиздат, 1979. С. 272.
55. Yakovleva S. A., Belyaev A. K., Kraemer W. P. Inelastic processes in low-energy iron-hydrogen collisions // *Chemical Physics*. 2018. Vol. 515. Pp. 369–374.
56. Yakovleva S. A., Belyaev A. K., Bergemann M. Cobalt-hydrogen atomic and ionic collisional data // *Atoms*. 2020. Vol. 8, no. 3. P. 34.
57. Ситнова Т. М., Яковлева С. А., Беляев А. К., Машонкина Л. И. Влияние столкновений с водородом на определение содержания титана в холодных звездах // *Письма в Астрономический журнал: Астрономия и космическая астрофизика*. 2020. Т. 46, № 2. С. 122–132.
58. Voronov Ya. V., Yakovleva S. A., Belyaev A. K. Inelastic Processes in Nickel–Hydrogen Collisions // *The Astrophysical Journal*. 2022. Vol. 926, no. 2. P. 173.
59. Grosser J. Angular momentum coupling in atom-atom collisions // *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1986. Vol. 3, no. 1. Pp. 39–58.
60. Grosser J., Menzel T., Belyaev A. K. Approach to electron translation in low - energy atomic collisions // *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 1999. Vol. 59. Pp. 1309–1316.

61. Беляев А. К., Власов Д. В., Касьянова А. М. К вопросу о неадиабатических переходах при атомных столкновениях // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103. С. 956–960.
62. Яковлев С. Л., Яревский Е. А., Эландер Н., Беляев А. К. Об асимптотическом решении многоканальной задачи рассеяния с неадиабатической связью каналов // Теоретическая и математическая физика. 2018. Т. 195, № 3. С. 437–450.
63. Bates D. R., McCarroll R. Electron Capture in Slow Collisions // Proceedings of The Royal Society A. 1958. Vol. 245. Pp. 175–183.
64. Landau L. D. Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. 1932. Vol. 1, no. 2. Pp. 46–51.
65. Landau L. D. Zur Theorie der Energieübertragung bei Stößen // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. 1932. Vol. 1, no. 1. Pp. 88–98.
66. Zener C. Non-adiabatic crossing of energy levels // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. 1932. Vol. 137, no. 833. Pp. 696–702.
67. Никитин Е. Е. Вероятность неадиабатических переходов в случае нерасходящихся термов // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13, № 6. С. 761–765.
68. Nikitin E. E. Resonance and non-resonance intermolecular energy exchange in molecular collisions // Discussions of the Faraday Society. 1962. Vol. 33. Pp. 14–21.
69. Демков Ю. Н. Перезарядка при малом дефекте резонанса // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1963. Т. 45, № 2. С. 195–201.
70. Stüeckelberg E. C. G. Theorie der unelastischen Stößen zwischen Atomen // Helvetica Physica Acta. 1932. Vol. 5. Pp. 369–422.

71. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных реакций. Часть I. – Методы. Изд-во Новосибирского гос. ун-та, 1971.
72. Child M. S. Molecular collision theory. Courier Corporation, 1996. P. 300.
73. Nikitin E. E. Theory of non-adiabatic transitions. recent developement of the Landau-Zener (Linear) model. 1968.
74. Belyaev A. K., Lebedev O. V. Nonadiabatic nuclear dynamics of atomic collisions based on branching classical trajectories // Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics. 2011. Vol. 84, no. 1. P. 014701.
75. Belyaev A. K. Model approach for low-energy inelastic atomic collisions and application to $Al + H$ and $Al^+ + H^-$ // Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics. 2013. Vol. 88, no. 5. P. 052704.
76. Tully J. C. Molecular dynamics with electronic transitions // The Journal of Chemical Physics. 1990. Vol. 93, no. 2. Pp. 1061–1071.
77. Bjerre A., Nikitin E. E. Energy transfer in collisions of an excited sodium atom with a nitrogen molecule // Chemical Physics Letters. 1967. Vol. 1, no. 5. Pp. 179–181.
78. Tully J. C., Preston R. K. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: the reaction of H^+ with D_2 // The Journal of Chemical Physics. 1971. Vol. 55, no. 2. Pp. 562–572.
79. Fermanian Kammerer C., Lasser C. Single switch surface hopping for molecular dynamics with transitions // The Journal of Chemical Physics. 2008. Vol. 128, no. 14. P. 144102.
80. Demkov Yu. N., Osherov V. I. Stationary and nonstationary problems in quantum mechanics that can be solved by means of contour integration // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1968. Vol. 26, no. 5. Pp. 916–921.

81. Википедия. CUDA — Википедия, свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/CUDA>.
82. Википедия. OpenCL — Википедия, свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. 2023. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/OpenCL>.
83. Беляев А. К. Передача возбуждения в случае трех взаимодействующих термов // Химическая физика. 1985. Т. 4. С. 750–758.
84. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Курс теоретической физики. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). ФИЗМАТЛИТ, 2002. С. 808.
85. Neretina M. D., Mashonkina L. I., Sitnova T. M. et al. Influence of Collisions with Hydrogen Atoms on Non-LTE Effects for K I and Ca II in Stellar Atmospheres // Astronomy Letters. 2020. Vol. 46, no. 9. Pp. 621–629.
86. Belyaev A. K., Voronov Ya. V. Atomic Data on Inelastic Processes in Boron–Hydrogen Collisions // Astronomy Letters. 2022. Vol. 48, no. 3. Pp. 178–184.
87. Steffen M., Prakaпavičius D., Caffau E. et al. The photospheric solar oxygen project. IV. 3D-NLTE investigation of the 777 nm triplet lines // Astronomy & Astrophysics. 2015. Vol. 583. P. A57.
88. Berg D. A., Skillman E. D., Henry R. B. C. et al. Carbon and Oxygen Abundances in Low Metallicity Dwarf Galaxies // Astrophysical Journal. 2016. Vol. 827. P. 126.
89. Bertran de Lis S., Allende Prieto C., Majewski S. R. et al. Cosmic variance in [O/Fe] in the Galactic disk // Astronomy & Astrophysics. 2016. Vol. 590. P. A74.

90. Brewer J. M., Fischer D. A. C/O and Mg/Si Ratios of Stars in the Solar Neighborhood // *Astrophysical Journal*. 2016. Vol. 831. P. 20.
91. Wilson D. J., Gänsicke B. T., Farihi J., Koester D. Carbon to oxygen ratios in extrasolar planetesimals // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2016. Vol. 459. Pp. 3282–3286.
92. Sitnova T. M., Mashonkina L. I. Influence of Inelastic Collisions with Hydrogen Atoms on Non-LTE Oxygen Abundance Determinations // *Astronomy Letters*. 2018. Vol. 44, Issue 6. Pp. 411–419.
93. Matteucci F., Francois P. Oxygen abundances in halo stars as tests of galaxy formation // *Astronomy & Astrophysics*. 1992. Vol. 262. Pp. L1–L4.
94. Gratton R. G., Carretta E., Matteucci F., Sneden C. Abundances of light elements in metal-poor stars. IV. [Fe/O] and [Fe/Mg] ratios and the history of star formation in the solar neighborhood // *Astronomy & Astrophysics*. 2000. Vol. 358. Pp. 671–681.
95. Barklem P. S. Electron-impact excitation of neutral oxygen // *Astronomy & Astrophysics*. 2007. Vol. 462, no. 2. Pp. 781–788.
96. Israelian G., López R. J. G., Rebolo R. Oxygen abundances in unevolved metal-poor stars from near-ultraviolet OH lines // *The Astrophysical Journal*. 1998. Vol. 507, no. 2. P. 805.
97. Boesgaard A. M., King J. R., Deliyannis C. P., Vogt S. S. Oxygen in unevolved metal-poor stars from keck ultraviolet hires spectra // *The Astronomical Journal*. 1999. Vol. 117, no. 1. P. 492.
98. Nissen P. E., Primas F., Asplund M., Lambert D. L. O/Fe in metal-poor main sequence and subgiant stars // *Astronomy & Astrophysics*. 2002. Vol. 390, no. 1. Pp. 235–251.

99. Pérez A. E. G., Asplund M., Primas F. et al. Oxygen abundances in metal-poor subgiants as determined from [O i], O i and OH lines // *Astronomy & Astrophysics*. 2006. Vol. 451, no. 2. Pp. 621–642.
100. Pazira H., Kiselman D., Leenaarts J. Solar off-limb emission of the O I 7772 Å line // *Astronomy & Astrophysics*. 2017. Vol. 604. P. A49.
101. Amarsi A. M., Barklem P. S., Asplund M. et al. Inelastic O+H collisions and the O I 777 nm solar centre-to-limb variation // *Astronomy & Astrophysics*. 2018. Vol. 616. P. A89.
102. Qin X., Zhang S. D. Low-lying electronic states of the OH radical: Potential energy curves, dipole moment functions, and transition probabilities // *Journal of the Korean Physical Society*. 2014. Vol. 65, no. 12. Pp. 2017–2022.
103. van Dishoeck E. F., Langhoff S. R., Dalgarno A. The low-lying $2\Sigma^-$ states of OH // *The Journal of Chemical Physics*. 1983. Vol. 78, no. 7. Pp. 4552–4561.
104. van der Loo M. P. J., Groenenboom G. C. Ab initio calculation of $(2+1)$ resonance enhanced multiphoton ionization spectra and lifetimes of the $(D, 3) \Sigma^-$ states of OH and OD // *The Journal of chemical physics*. 2005. Vol. 123, no. 7. P. 074310.
105. Li L., Nikiforov A., Xiong Q. et al. Measurement of OH radicals at state X 2Π in an atmospheric-pressure micro-flow dc plasma with liquid electrodes in He, Ar and N₂ by means of laser-induced fluorescence spectroscopy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012. Vol. 45, no. 12. P. 125201.
106. Barklem P. S. Excitation and charge transfer in low-energy hydrogen atom collisions with neutral oxygen // *Astronomy & Astrophysics*. 2018. Vol. 610. P. A57.

107. Belyaev A. K., Yakovleva S. A. Estimating Inelastic Heavy-Particle-Hydrogen Collision Data. I. Simplified Model and Application to Potassium-Hydrogen Collisions // *A&A*. 2017. Vol. 606. P. A147.
108. Belyaev A. K., Yakovleva S. A. Estimating Inelastic Heavy-Particle-Hydrogen Collision Data. II. Simplified model for ionic collisions and application to barium-hydrogen ionic collisions // *A&A*. 2017. Vol. 608. P. A33.
109. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., Team NIST ASD. NIST Atomic Spectra Database (version 5.10), [Online]. 2022. URL: <https://physics.nist.gov/asd>.
110. Hörnquist J., Hedvall P., Larson Å., Orel A. E. Mutual neutralization in $H^+ + H^-$ collisions: An improved theoretical model // *Phys. Rev. A*. 2022.—Dec. Vol. 106. P. 062821. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.106.062821>.
111. Drake J. J. A non-LTE study of neutral calcium in late-type stars with special reference to Pollux // *MNRAS*. 1991. Vol. 251. Pp. 369–378.
112. Korn A. J., Richard O., Mashonkina L. et al. HE 1327–2326, an unevolved star with $[Fe/H] < -5.0$. III. Does its atmosphere reflect its natal composition? // *The Astrophysical Journal*. 2009. Vol. 698, no. 1. P. 410.
113. Mashonkina L., Sitnova T., Belyaev A. K. Influence of inelastic collisions with hydrogen atoms on the non-LTE modelling of Ca I and Ca II lines in late-type stars // *Astronomy & Astrophysics*. 2017. Vol. 605. P. A53.
114. Habli H., Dardouri R., Oujia B., Gadéa F. X. Ab Initio Adiabatic and Diabatic Energies and Dipole Moments of the CaH^+ Molecular Ion // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 115. Pp. 14045–14053.

115. Habli H., Ghalla H., Oujia B., Gadéa F. X. Ab initio study of spectroscopic properties of the calcium hydride molecular ion // *The European Physical Journal D*. 2011. Vol. 64. Pp. 5–19.
116. Mashonkina L., Korn A. J., Przybilla N. A non-LTE study of neutral and singly-ionized calcium in late-type stars // *Astronomy & Astrophysics*. 2007. Vol. 461, no. 1. Pp. 261–275.
117. Sitnova T. M., Mashonkina L. I., Ryabchikova T. A. A NLTE line formation for neutral and singly ionized calcium in model atmospheres of BF stars // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2018. Vol. 477, no. 3. Pp. 3343–3352.
118. Nissen P. E., Schuster W. J. Two distinct halo populations in the solar neighborhood-Evidence from stellar abundance ratios and kinematics // *Astronomy & Astrophysics*. 2010. Vol. 511. P. L10.
119. Bensby T., Yee J. C., Feltzing S. et al. Chemical evolution of the Galactic bulge as traced by microlensed dwarf and subgiant stars-V. Evidence for a wide age distribution and a complex MDF // *Astronomy & Astrophysics*. 2013. Vol. 549. P. A147.
120. Nomoto K., Kobayashi C., Tominaga N. Nucleosynthesis in stars and the chemical enrichment of galaxies // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. 2013. Vol. 51. Pp. 457–509.
121. Keller S. C., Bessell M. S., Frebel A. et al. A single low-energy, iron-poor supernova as the source of metals in the star SMSS J031300.36-670839.3 // *Nature*. 2014. Vol. 506, no. 7489. Pp. 463–466.
122. Starkenburg E., Hill V., Tolstoy E. et al. The NIR Ca ii triplet at low metallicity-Searching for extremely low-metallicity stars in classical dwarf galaxies // *Astronomy & Astrophysics*. 2010. Vol. 513. P. A34.

123. Merle T., Thévenin F., Pichon B., Bigot L. A grid of non-local thermodynamic equilibrium corrections for magnesium and calcium in late-type giant and supergiant stars: application to Gaia // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2011. Vol. 418, no. 2. Pp. 863–887.
124. Zhao G., Mashonkina L., Yan H. L. et al. Systematic non-LTE study of the 2.6 σ [Fe/H] 0.2 F and G dwarfs in the solar neighborhood. II. Abundance patterns from Li to Eu // *The Astrophysical Journal*. 2016. Vol. 833, no. 2. P. 225.
125. Belyaev A. K., Yakovleva S. A., Guitou M. et al. Model estimates of inelastic calcium-hydrogen collision data for non-LTE stellar atmospheres modeling // *Astronomy & Astrophysics*. 2016. Vol. 587. P. A114.
126. Mitrushchenkov A., Guitou M., Belyaev A. K. et al. Calcium-hydrogen interactions for collisional excitation and charge transfer // *Journal of Chemical Physics*. 2017. Vol. 146. P. 014304.
127. Randich S., Magrini L. Light Elements in the Universe // *Front. Astron. Space Sci*. 2021. Vol. 8. P. 6.
128. Fields B. D. The Primordial Lithium Problem // *Annual Review of Nuclear and Particle Science*. 2011.—Nov. Vol. 61, no. 1. Pp. 47–68. URL: <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-nucl-102010-130445>.
129. Spite Fr., Spite M. Abundance of lithium in unevolved halo stars and old disk stars-Interpretation and consequences // *Astronomy and Astrophysics*. 1982. Vol. 115. Pp. 357–366.
130. Steffen M., Cayrel R., Caffau E. et al. ${}^6\text{Li}$ detection in metal-poor stars: can 3D model atmospheres solve the second lithium problem? // *Memorie della Società Astronomica Italiana (Mem. S.A.It.)*. 2008. Vol. 75. Pp. 282–293.

131. Wang E. X., Nordlander T., Asplund M. et al. 3D NLTE spectral line formation of lithium in late-type stars // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2021. Vol. 500, no. 2. Pp. 2159–2176.
132. Varshalovich D. A., Ivanchik A. V., Balashev S. A., Petitjean P. Big Bang nucleosynthesis of deuterium and HD/H₂ molecular abundances in interstellar clouds of 12 Gyr ago // *Physics-Uspekhi*. 2010. — jul. Vol. 53, no. 4. Pp. 397–401.
133. Pitrou C., Coc A., Uzan J.-P., Vangioni E. Precision Big Bang nucleosynthesis with improved Helium-4 predictions // *Physics Reports*. 2018. Vol. 754. Pp. 1–66.
134. Hernández J. I. G., Bonifacio P., Caffau E. et al. The ⁶Li/⁷Li isotopic ratio in the metal-poor binary CS22876–032 // *Astronomy & Astrophysics*. 2019. Vol. 628. P. A111.
135. Fields B. D. A deeper look at a cosmic nuclear reaction // *Nature*. 2020. Vol. 587. Pp. 203–204.
136. Fields B. D., Olive K. A., Yeh T.-H., Young C. Big-Bang Nucleosynthesis after Planck // *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics*. 2020. Vol. 2020, no. 3. P. 010.
137. Gai M., Kading E. E., Hass M. et al. The Interaction of Neutrons with ⁷Be at BBN Temperatures: Lack of Standard Nuclear Solution to the “Primordial ⁷Li Problem” // *European Physical Journal Web of Conferences*. Vol. 227 of European Physical Journal Web of Conferences. 2020. P. 01007.
138. Molaro P., Cescutti G., Fu X. Lithium and beryllium in the Gaia-Enceladus galaxy // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 2020. Vol. 496, no. 3. Pp. 2902–2909.

139. Starrfield S., Bose M., Iliadis C. et al. Carbon-Oxygen Classical Novae Are Galactic ${}^7\text{Li}$ Producers as well as Potential Supernova Ia Progenitors // *Astrophysical Journal*. 2020. Vol. 895, no. 1. P. 70.
140. Carlsson M., Rutten R. J., Bruls J. H. M. J, Shchukina N. G. The non-LTE formation of Li I lines in cool stars // *Astronomy & Astrophysics*. 1994. Vol. 288. Pp. 860–882.
141. de La Reza R., da Silva L. Lithium abundances in strong lithium K giant stars: LTE and non-LTE analyses // *The Astrophysical Journal*. 1995. Vol. 439. Pp. 917–927.
142. Lind K., Asplund M., Barklem P. S. Departures from LTE for neutral Li in late-type stars // *Astronomy & Astrophysics*. 2009. Vol. 503, no. 2. Pp. 541–544.
143. Lind K., Melendez J., Asplund M. et al. The lithium isotopic ratio in very metal-poor stars // *Astronomy & Astrophysics*. 2013. Vol. 554. P. A96.
144. Barklem P. S., Belyaev A. K., Asplund M. Inelastic $\text{H} + \text{Li}$ and $\text{H}^- + \text{Li}^+$ collisions and non-LTE Li in line formation in stellar atmospheres // *Astronomy & Astrophysics*. 2003. Vol. 409, no. 2. Pp. L1–L4.
145. Peart B., Foster S. J. Measurements of mutual neutralisation of Li^+ with H-ions and of Na^+ with O-ions // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. 1987. Vol. 20, no. 21. P. L691.
146. Peart B., Hayton D. A. Merged beam measurements of the mutual neutralization of He^+/H - and Li^+/D -ions // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1994. Vol. 27, no. 12. P. 2551.
147. Boutalib A., Gadéa F. X. Ab initio adiabatic and diabatic potential-energy curves of the LiH molecule // *The Journal of chemical physics*. 1992. Vol. 97, no. 2. Pp. 1144–1156.

148. Croft H., Dickinson A. S., Gadéa F. X. A theoretical study of mutual neutralization in $\text{Li}^+ + \text{H}^-$ collisions // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1999. Vol. 32, no. 1. Pp. 81–94.
149. Gadéa F. X., Boutalib A. Computation and assignment of radial couplings using accurate diabatic data for the LiH molecule // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 1993. Vol. 26, no. 1. P. 61.
150. Schmidt-May A. F., Eklund G., Rosén S. et al. Experimental confirmation of the isotope effect on the branching in mutual neutralization // *Proceedings of the DESIREE Symposium*. 2022. P. 23.
151. Croft H., Dickinson A. S., Gadéa F. X. Rate coefficients for the Li^+/H^- and Li^-/H^+ mutual neutralization reactions // *MNRAS*. 1999. Vol. 304. Pp. 327–329.