



Низкоэнергетические неупругие атомные столкновения кальция и водорода

Родионов Дмитрий Сергеевич,
Д.В. Власов, С.А. Яковлева, А.К. Беляев, Я.В. Воронов

БШФФ «Физические процессы в космосе и околоземной среде»
11-16 сентября 2017 г.

Зачем?

- Существует большая потребность в надежных атомных данных, таких как сечения и константы скоростей [1]. Атомные данные необходимы для моделирования фотосфер звезд, включая Солнце.
- Экспериментальные данные при низких энергиях отсутствуют.
- Недавний анализ показал [2], что широко используемая в астрофизике для оценки сечений формула Дроуина [3] приводит к некорректным оценкам величин сечений.

Кальций является альфа-элементом, производимым сверхновыми, и представляет интерес при изучении звездных атмосфер в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия (неЛТР) [4].

[1] M. Asplund // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. 2005. V.43. Num.1. Pp.481-530.

[2] P.S. Barklem, A.K. Belyaev, M. Guitou, N. Feautrier, F.X. Gadéa and A. Spielfiedel // *Astronomy and Astrophysics*. 2011. V.530. Art.A94.

[3] W. Steenbock, H. Holweger // *Astronomy and Astrophysics*. 1984. V.130. P.319.

H.W.Drawin // *Z. Phys.* 1968. V.211. P.404.

H.W.Drawin, F. Emard // *Phys. Lett. A*. 1973. V.43. P.333.

[4] A. Mitrushchenkov, M. Guitou, A.K. Belyaev, S.A. Yakovleva, A. Spielfiedel and N. Feautrier // *The journal of chemical physics*. 2017. 146. 014304.

Как?

(Σ состояния, адиабатический базис)

[1] A.K. Belyaev
// Physical Review A.
2010. V.82. Art.060701.

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

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta_i}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i + U(\vec{r}, \vec{R})}_{\hat{H}_{el}}$$

[2] J. Grosser, T. Menzel,
A.K. Belyaev // Physical
Review A. 1999. V.59.
Pp.1309-1316.

$$\hat{H}_{el}\phi_j(\vec{r}, \vec{R}) = U_j(R)\phi_j(\vec{r}, \vec{R})$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_j(R) + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{J(J+1)}{R^2} - E_{tot} \right) F_j(R) =$$

$$\frac{\hbar^2}{M} \sum_{k \neq j} \langle j | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle \frac{\partial F_k(R)}{\partial R} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \langle j | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | k \rangle F_k(R) + \overbrace{\sum_{k \neq j} \langle j | \hat{H}_{el} | k \rangle F_k(R)}^{=0}$$

Столкновения Ca + H

Таблица: Молекулярные состояния $CaH(^2\Sigma^+)$, соответствующие асимптотические атомные состояния, асимптотические энергии (из работы [1]) относительно основного состояния.

j	Асимптотические атомные состояния	Асимптотическая энергия, эВ
1	$Ca(4s^2\ ^1S) + H(1s^2\ ^1S)$	0.0
2	$Ca(4s4p\ ^3P) + H(1s^2\ ^1S)$	1.892
3	$Ca(3d4s\ ^3D) + H(1s^2\ ^1S)$	2.524
4	$Ca(3d4s\ ^1D) + H(1s^2\ ^1S)$	2.709
5	$Ca(4s4p\ ^1P) + H(1s^2\ ^1S)$	2.933
6	$Ca(4s5s\ ^3S) + H(1s^2\ ^1S)$	3.910
7	$Ca(4s5s\ ^1S) + H(1s^2\ ^1S)$	4.131
8	$Ca(3d4p\ ^3F) + H(1s^2\ ^1S)$	4.442
9	$Ca(4s5p\ ^3P) + H(1s^2\ ^1S)$	4.534
10	$Ca(4s5p\ ^1P) + H(1s^2\ ^1S)$	4.554
11	$Ca^+(4s^2\ ^1S) + H^-(1s^2\ ^1S)$	5.363

[1] A. Mitrushchenkov, M. Guitou, A.K. Belyaev, S.A. Yakovleva, A. Spielfiedel, and N. Feautrier //The Journal of Chemical Physics. 2017. 146,. 014304.

Диабатизация

$$\frac{\partial C_{ij}}{\partial R} = - \sum_k \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle \frac{\partial C_{kj}}{\partial R}$$

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle = \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle^{LZ} + \langle i | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle^{res}$$

[1] F.T. Smith. //Phys.Rev. A. 1969. 179.

[2] L.D. Landau. //Phys. Z. Sowietunion; C. Zener //Proc. Roy. Soc. 1932.

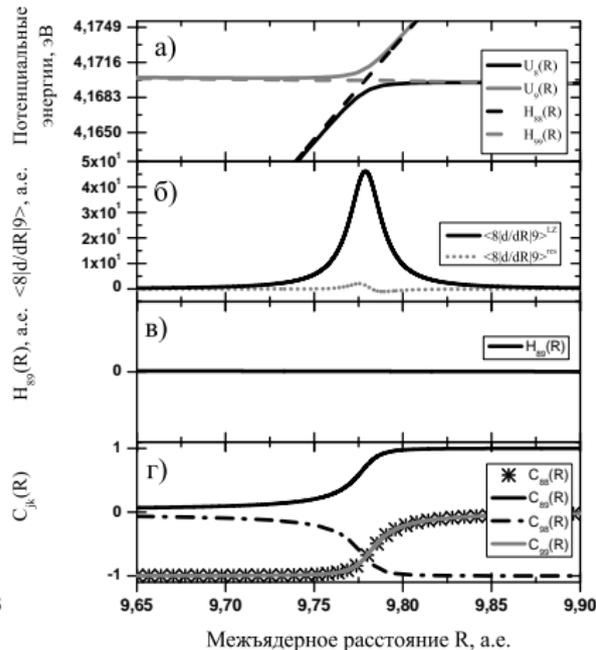
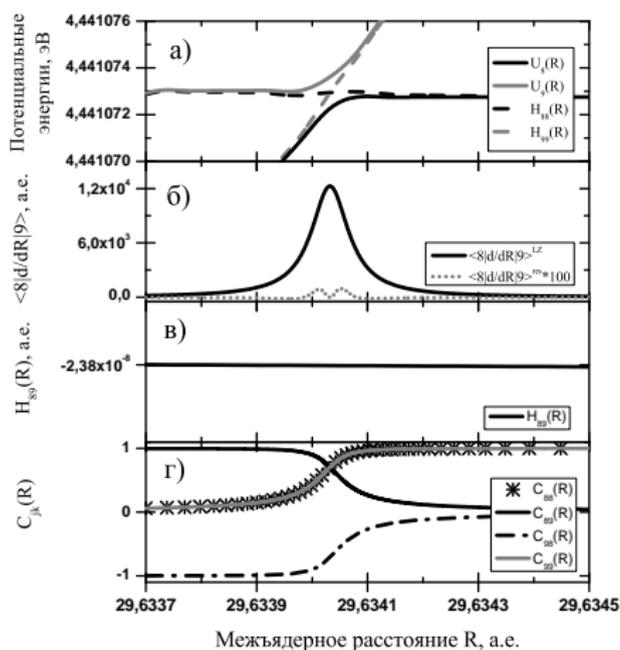
[3] A.K. Belyaev, O.V. Lebedev //Phys.Rev. A. 2011. V.84. Art.014701.

$$\langle i | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle^{LZ} = \frac{\tau}{(R - R_c)^2 + 4\tau^2}$$

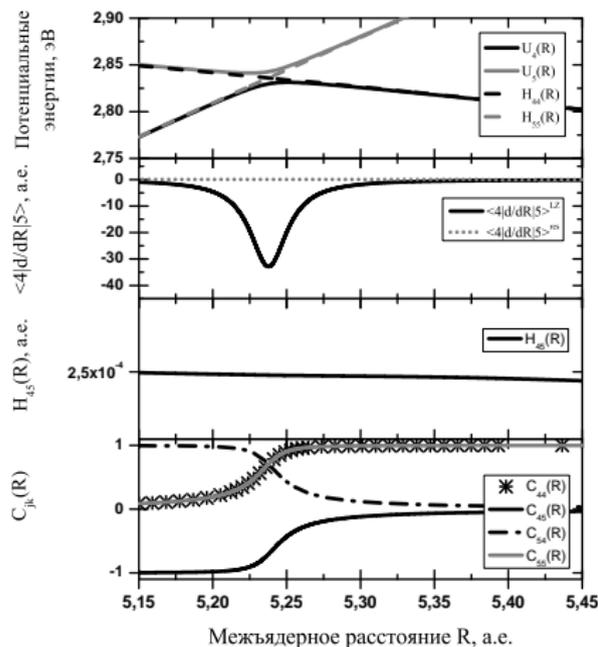
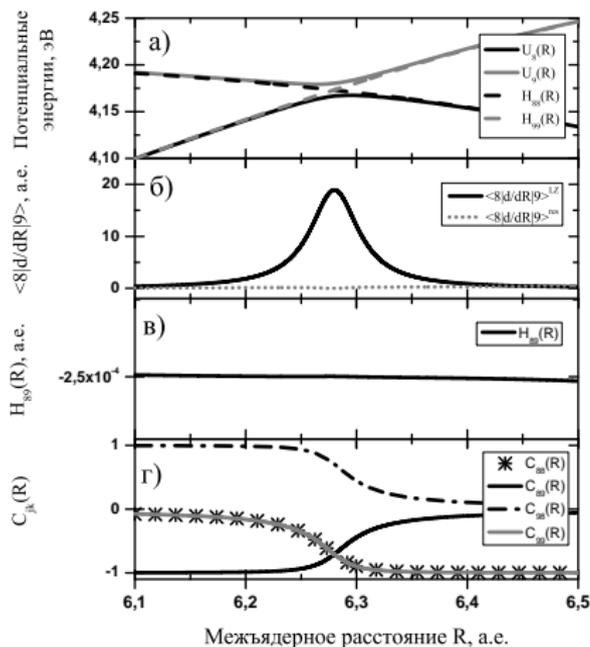
$$\tau = \frac{H_{ik}}{|\partial H_{ii}/\partial R - \partial H_{kk}/\partial R|}$$

$$\left(-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2MR^2} - E_{tot} \right) F_j = \frac{1}{M} \sum_k \langle j | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle^{res} \frac{\partial}{\partial R} F_k + \frac{1}{2M} \sum_k \langle j | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | k \rangle^{res} F_k - \sum_k \langle j | \hat{H}_{el} | k \rangle F_k$$

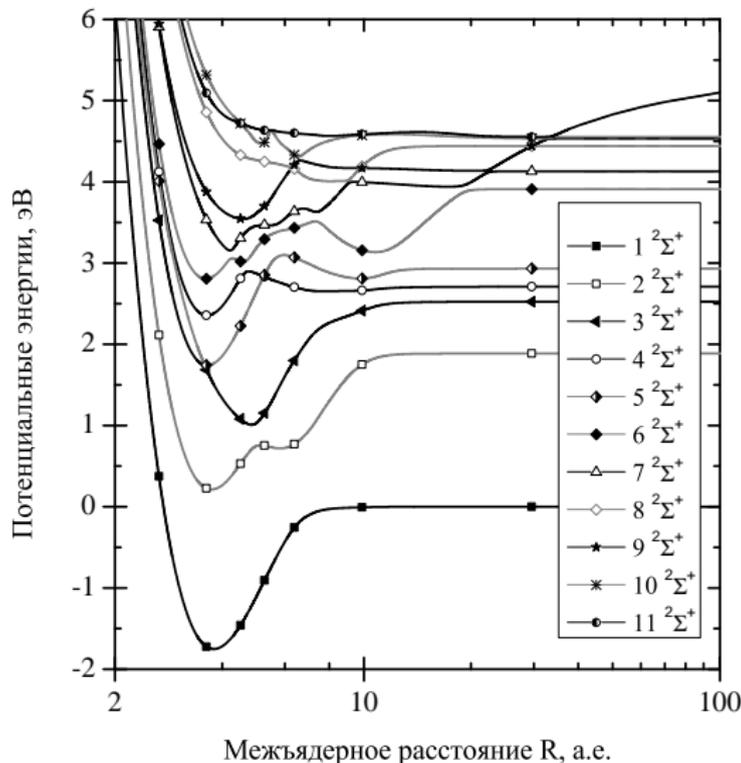
Диабатизация Ca + H



Диабатизация Ca + H



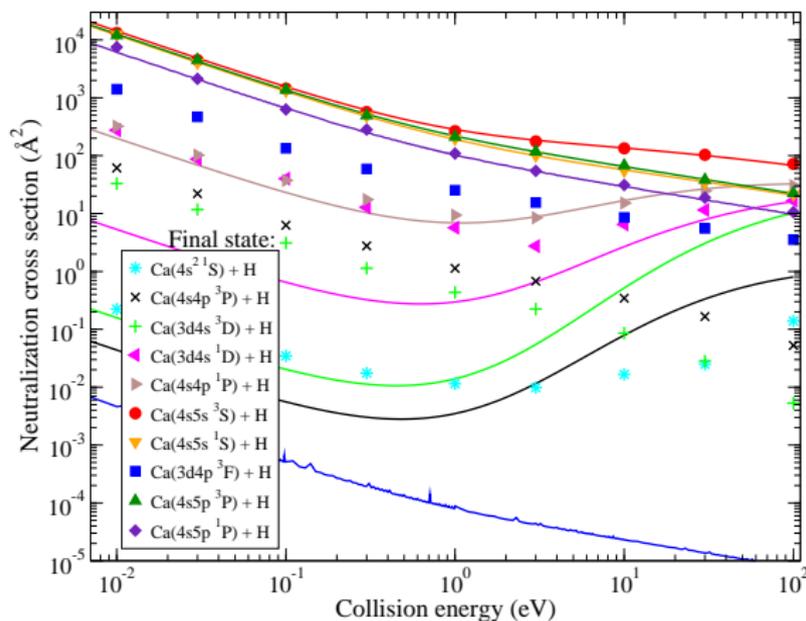
Гибридные потенциальные энергии



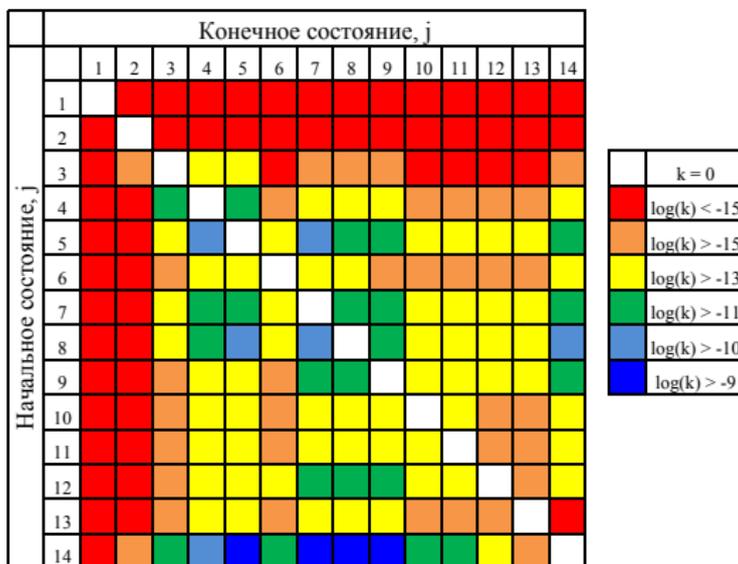
Спасибо за внимание!

Родионов Дмитрий Сергеевич
Email: [dsrodionov@herzen.spb.ru](mailto:dsrodionov@ Herzen.spb.ru)

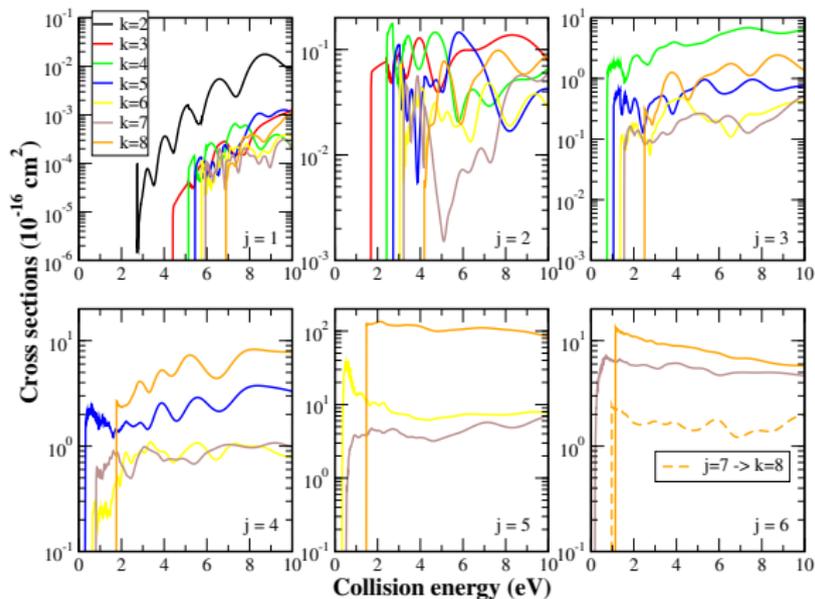
Модельные сечения Ca + H



Константы скоростей $Ve + H$



Неупругие сечения Mg + H



Волновая функция

Полная (электронные и ядерные) волновая функция- сумма парциальных в.ф.:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{J,M} \Psi_{JM}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

Парциальная в.ф. раскладывается по набору базисных электронных в.ф.:

$$\Psi_{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = Y_{JM}(\theta, \Phi) \sum_j \frac{F_j(R)}{R} \varphi_j(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2)$$

$\frac{F_j(R)}{R}$ - описывает радиальное движение ядер в адиабатическом электронном состоянии j . $Y_{JM}(\theta, \Phi)$ - ядерные шаровые функции.

Ядерная динамика

Решение ССДУ выражается через $\underline{\underline{R}}$ матрицу:

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{R}} \underline{\underline{F}}' \quad (3)$$

Матрица рассеяния:

$$\underline{\underline{a}}^+ = (-1)^{J+1} \underline{\underline{S}} \underline{\underline{a}}^- \quad (4)$$

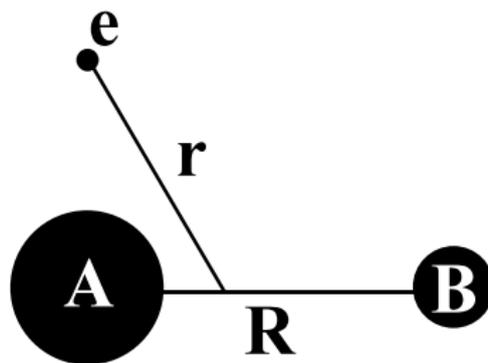
$$\begin{aligned} \underline{\underline{S}}^{stand} = & (-1)^J \exp(-i\underline{\underline{K}}R_0) \underline{\underline{K}}^{\frac{1}{2}} \left(\underline{\underline{I}} - i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{K}} \right)^{-1} \\ & \times \left(\underline{\underline{I}} + i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{K}} \right) \underline{\underline{K}}^{-\frac{1}{2}} \exp(-i\underline{\underline{K}}R_0) \end{aligned} \quad (5)$$

$$P_{jk} = |S_{jk}|^2 \quad (6)$$

$$\sigma_{jk}(E_{col}) = \frac{\pi \hbar^2 p_j^{stat}}{2ME_{col}} \sum_J P_{jk}(J, E_{col}) (2J+1) \quad (7)$$

Координаты

Начало электронных координат в центре масс ядер (CNM).
Гамильтониан был записан в координатах Якоби!



Ад. потенциальные энергии не зависят от выбора точки отсчета электронных координат.

Проблема переноса электрона

При сдвиге начала координат на величину γR от центра масс:

$$\langle j | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle_O = \langle j | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle_{CNM} - \gamma \frac{m}{\hbar^2} [U_j(R) - U_k(R)] \langle j | z' | k \rangle \quad (8)$$

z' - проекция координаты активного электрона на молекулярную ось (начало отсчета в (.)) O).

Радиальные матричные элементы входящие в ССДУ (вычисленные в координатах Якоби с началом в эл. коорд. в центре масс) на асимптотике остаются не нулевыми.

При $R \rightarrow \infty$ эл. базисные функции $\varphi_j(\vec{r}, \vec{R})$ переходят в атомные в.ф.

$$\langle j | \frac{\partial}{\partial R} | k \rangle_{CNM} \Big|_{R \rightarrow \infty} = \gamma k \frac{m}{\hbar^2} [U_j(\infty) - U_k(\infty)] \langle j | z^{at} | k \rangle \quad (9)$$

$\langle j | z^{at} | k \rangle$ - атомный дипольный матричный элемент перехода.

Проблема переноса электрона

$\gamma_k = -\frac{M_A}{M_A+M_B}$ - если электрон связан с ядром А.

$\gamma_k = +\frac{M_A}{M_A+M_B}$ - если с ядром В.

Выбор электронных координат в другой точке не помогает избежать появления ненулевых слагаемых в ССДУ в асимптотической области. Другая точка отсчета \rightarrow новые члены в полном гамильтониане (смешанные производные по электронным и ядерным координатам Якоби) \rightarrow ССДУ оказывается независимыми от выбора начала координат. Матрицу рассеяния необходимо получать из решения ССДУ с ненулевыми асимптотическими матричными элементами неадиабатичности.

Метод перепроецирования

Граничные условия $R \rightarrow 0$: $F_j(R) \rightarrow 0$

$R \rightarrow \infty$:

$$\Psi_{JM}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_j K_j^{\frac{1}{2}} \left(a_j^+ \Psi_j^+ + a_j^- \Psi_j^- \right) \quad (10)$$

$$K_j = \sqrt{\frac{2M}{\hbar} (E_{tot} - U_j(\infty))}$$

$$\Psi_j^\pm = \frac{\exp(\pm i K_j R_j)}{R_j} Y_{JM}(\theta, \Phi) \varphi_j \quad (11)$$

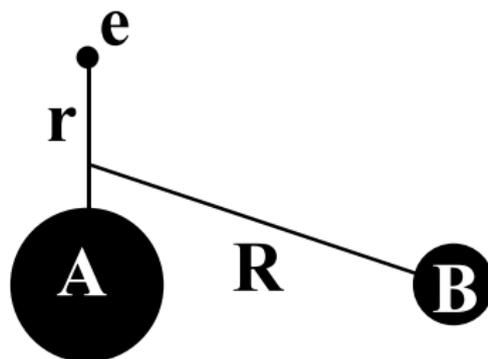
$\vec{R}_j = \vec{R} + \gamma_j \frac{m_j}{M} (\vec{r} - \gamma_j \vec{R})$ - соединяет центры масс атомов!!, m_j - приведенная масса электрона связанного с соответствующим ядром в канале j .

$$m_j = -\frac{m_e M_A}{m_e + M_A} \text{ для ядра A}$$

$$m_j = +\frac{m_e M_B}{m_e + M_A} \text{ для ядра B}$$

Метод перепроецирования

$R_j - R \approx \frac{m_e}{M} \text{Å}$ разница мала но не убывает на бесконечности.
Умноженная на асимптотическое значение волнового числа K_j
и стоящее в показателе экспоненты эта разность приводит к
неисчезающей поправке.



Метод перепроецирования

Проекция численного решения ССДУ на правильные волновые функции (10) приводит к разложению молекулярных в.ф. по падающим и рассеяным атомным волновым функциям:

$$F_j(R) = \sum_k K_k^{-\frac{1}{2}} \left[a_{k \equiv jk}^+ t_{jk}^+ \exp(iK_k R) + a_{k \equiv jk}^- t_{jk}^- \exp(-iK_k R) \right], R \rightarrow \infty \quad (12)$$

$$t^\pm = \langle j | \exp(\pm i \frac{m_j}{M} \gamma_j K_j z^{at}) | k \rangle_\infty \quad (13)$$

$$t^\pm = \delta_{kj} \pm \frac{iK_j \hbar^2}{M(U_k - U_j)} \left\langle k \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| j \right\rangle_{CNM} \Big|_\infty \quad (14)$$

Метод перепроецирования

$$\underline{\underline{S}} = (-1)^J \exp(-i\underline{\underline{K}}R_0) \underline{\underline{K}}^{\frac{1}{2}} (\underline{\underline{t}}^+ - i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{t}}^+ \underline{\underline{K}})^{-1} \times (\underline{\underline{t}}^- + i\underline{\underline{R}}\underline{\underline{t}}^- \underline{\underline{K}}) \underline{\underline{K}}^{-\frac{1}{2}} \exp(-i\underline{\underline{K}}R_0) \quad (15)$$

Численное интегрирование можно сократить используя в асимптотике приближение ВКБ. В этом случае ССДУ решается численно в интервале 0 до достаточно большого, но конечного R_{end} .

В результате численного решения ССДУ получается $\underline{\underline{R}}$ при расстоянии R_{end} , а затем S матрица вычисляется по аналогичной формуле с обычной заменой волновых чисел, фаз, и элементов t-матриц их ВКБ аналогами при расстоянии R_{end}