

01

Учет тонкой структуры атомов щелочных металлов при неупругих столкновениях с водородом

© С.А. Яковлева, Я.В. Воронов, А.К. Беляев

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: cvetaja@gmail.com; akbelyaev@herzen.sbp.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

В окончательной редакции 11.03.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Предложен метод расчёта констант скоростей неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов щелочных металлов и их положительных ионов с атомами и отрицательными ионами водорода, с учетом подуровней тонкой структуры уровней щелочного металла. Результаты применения предложенного метода представлены в настоящей работе на примере столкновительных систем KH и RbH .

Ключевые слова: неупругие столкновения, константы скоростей.

DOI: 10.21883/OS.2019.08.48030.378-18

Введение

Знание характеристик неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, необходимо для проведения моделирования атмосфер звезд в условиях отклонения от локального термодинамического равновесия [1]. При этом модели атомов, используемые в астрофизических исследованиях, включают в себя состояния тонкой структуры, в то время как данные существующих исследований столкновений с водородом определяют константы скоростей процессов, связанных с переходами в атомные состояния, усредненные по квантовому числу полного углового момента.

В работе [2] проведены исследования неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов калия и рубидия с атомами и ионами водорода в рамках многоканального квантового модельного подхода. В рамках данного модельного подхода, предложенного в работе [3], расчет характеристик неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и ионов различных химических элементов с атомами и ионами водорода, проводится в рамках подхода Борна-Оппенгеймера [4] с использованием асимптотического подхода для построения электронной структуры квазимолекулы и многоканальной модели Ландау-Зинера для расчета вероятностей неадиабатических переходов. Для моделирования электронной структуры квазимолекулы в рамках асимптотического модельного подхода составляется матрица электронного гамильтониана, в которую в качестве диагональных матричных элементов входят адиабатические потенциалы, а недиагональные матричные элементы описывают взаимодействие между адиабатическими состояниями. Поведение ионного термина в асимптотической области описывается кулоновским потенциалом, ковалентных термов — константа-

ми, соответствующими атомным пределам. Для расчета недиагональных матричных элементов используется полуэмпирическая формула Олсона-Смита-Байера для одноэлектронной перезарядки [5]. С ее помощью описывается только взаимодействие ионной и ковалентной конфигураций, которое имеет дальнедействующий характер. Предыдущие расчеты [6] показали, что именно ионно-ковалентное взаимодействие вносит определяющий вклад в сечения и константы скоростей неупругих процессов, обладающих большими значениями, данные процессы наиболее важны при моделировании атмосфер звезд.

Целью настоящей работы является модификация квантового модельного подхода, применяемого для расчетов характеристик неупругих процессов, происходящих при столкновениях щелочных металлов с водородом, для учета подуровней тонкой структуры, а также применение разработанного подхода к исследованию столкновений калия и рубидия с водородом.

1. Учет тонкой структуры

Моделирование адиабатических потенциалов в работе [2] производится в представлении $L-S$ -связи. Для случая столкновений атомов и ионов щелочных металлов с атомами и ионами водорода в $L-S$ -представлении ионный терм $A^+(^1S) + H^-(^1S)$ обладает $^1\Sigma^+$ -молекулярной симметрией, поэтому только матричные элементы, соответствующие переходам в ковалентные состояния $A(^2L) + H(^2S)$, обладающие $^1\Sigma^+$ -симметрией, будут иметь ненулевые значения. Взаимодействие ионной и ковалентной конфигураций в $L-S$ -представлении описывается матричным элементом H_{LS}^{OIs} , который зависит от энергий связи электрона в рассматриваемом состоянии

атома А и в ионе Н⁻:

$$H_{LS}^{\text{Olson}}(R) = \beta_{jk} \sqrt{I_{A^*} I_{H^-}} R \exp(0.86\beta_{jk}R),$$

где $\beta_{jk} = (I_{A^*} + I_{H^-})/\sqrt{2}$, I_{A^*} и I_{H^-} — энергии связи электрона в возбужденном состоянии атома А* и в ионе Н⁻ соответственно.

Этот матричный элемент можно записать через двухэлектронные волновые функции $|L\tilde{\Lambda}S m_S\rangle_{LS}$ в представлении L–S-связи:

$$H_{LS}^{\text{Olson}} = \langle 0000 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | L000 \rangle_{LS},$$

где $|0000\rangle_{LS}$ — двухэлектронная волновая функция ионного состояния $A^+(^1S) + H^-(^1S)$, $|L000\rangle_{LS}$ — двухэлектронная волновая функция ковалентного состояния $A(^2L) + H(^2S)$, обладающего $^1\Sigma^+$ -симметрией, а \hat{H}_e^{nr} — нерелятивистский электронный гамильтониан.

В настоящей работе произведен переход из представления L–S-связи в представление J–J-связи. Для учета тонкой структуры необходимо учесть релятивистские эффекты, в частности включить в электронный гамильтониан соответствующий оператор \hat{V}^{rel} , в том числе содержащий оператор спин-орбитального взаимодействия:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^{\text{nr}} + \hat{V}^{\text{rel}}.$$

При вычислении матричных элементов релятивистского гамильтониана \hat{H}_e возникают матричные элементы, рассчитанные на нерелятивистском гамильтониане \hat{H}_e^{nr} , и матричные элементы, связанные с релятивистскими эффектами. Для учета тонкой структуры при вычислении диагональных матричных элементов необходимо учитывать вклад как от \hat{H}_e^{nr} , так и от \hat{V}^{rel} , что и определяет уровни тонкой структуры. Таким образом, ковалентные адиабатические потенциалы определяются атомными пределами с учетом тонкой структуры. В противоположность диагональным матричным элементам при вычислении недиагональных матричных элементов достаточно учитывать только матричные элементы нерелятивистского гамильтониана \hat{H}_e^{nr} .

Ионное состояние для случая столкновений иона щелочного металла с ионом водорода $A^+(^1S_0) + H^-(^1S_0)$ обладает симметрией 0^+ , и только матричные элементы, соответствующие переходам в ковалентные состояния $A(^2L_j) + H(^2S_{1/2})$, обладающие симметрией 0^+ , будут отличны от нуля. Запишем этот матричный элемент через двухэлектронные волновые функции $|j_1, j_2; J\tilde{\Omega}\rangle_{JJ}$ в представлении J–J-связи:

$$\hat{H}_{JJ} = \langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | j, 1/2; J0 \rangle_{JJ},$$

где $|0, 0; 00\rangle_{JJ}$ — двухэлектронная волновая функция ионного состояния $A^+(^1S_0) + H^-(^1S_0)$, $|j, 1/2; J0\rangle_{JJ}$ — двухэлектронная волновая функция ковалентного состояния $A(^2L_j) + H(^2S_{1/2})$, обладающего симметрией 0 .

Для того, чтобы выразить матричный элемент ионно-ковалентного взаимодействия \hat{H}_{JJ} , учитывающий состояния тонкой структуры, через матричный элемент

H_{LS}^{Olson} , запишем их через одни и те же одноэлектронные волновые функции $|lm\rangle$:

$$\begin{aligned} \langle 0000 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | L000 \rangle_{LS} &= \sqrt{2} \langle 00 |_{H^-} \langle 00 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | l0 \rangle_A \langle 00 |_{H^+}, \\ \langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | j, 1/2; J0 \rangle_{JJ} &= \left(\begin{bmatrix} j & 1/2 & J \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \right. \\ &\quad \left. - \begin{bmatrix} j & 1/2 & J \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ 0 & -1/2 & -1/2 \end{bmatrix} \right) \times \\ &\quad \times \langle 00 |_{H^-} \langle 00 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | l0 \rangle_A \langle 00 |_{H^+}, \end{aligned}$$

где $|00\rangle_{H^-}$ и $|00\rangle_{H^+}$ — координатные волновые функции электрона в состоянии $1s$, центрированного на ионе или атоме водорода соответственно, $|l0\rangle_A$ — координатная волновая функция электрона в состоянии nl , центрированного на атоме А, в квадратных скобках приведены коэффициенты Клебша-Гордана $\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & \tilde{\Omega} \end{bmatrix}$, возникшие при построении молекулярных волновых функций через атомные, и $\begin{bmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & m_j \end{bmatrix}$, возникшие при построении атомных волновых функций [7].

Свяжем недиагональный матричный элемент ионно-ковалентного взаимодействия, определяющий процесс перезарядки $A^+(^1S_0) + H^-(^1S_0) \leftrightarrow A(^2L_j) + H(^2S_{1/2})$, в J–J-представлении с H_{LS}^{Olson} :

$$\begin{aligned} \langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e^{\text{nr}} | j, 1/2; J0 \rangle_{JJ} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\begin{bmatrix} j & 1/2 & J \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \right. \\ &\quad \left. - \begin{bmatrix} j & 1/2 & J \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ 0 & -1/2 & -1/2 \end{bmatrix} \right) H_{LS}^{\text{Olson}}. \end{aligned}$$

Выразим матричные элементы гамильтониана, отвечающие за перезарядку в различные состояния тонкой структуры атома А, через матричный элемент H_{LS}^{Olson} , используя конкретные значения коэффициентов Клебша-Гордана:

- $A(^2S_{1/2}) + H(^2S_{1/2})$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 1/2, 1/2; 00 \rangle_{JJ} = H_{LS}^{\text{Olson}}, \quad (1)$$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 1/2, 1/2; 10 \rangle_{JJ} = 0,$$

- $A(^2P_{1/2}) + H(^2S_{1/2})$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 1/2, 1/2; 00 \rangle_{JJ} = 0,$$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 1/2, 1/2; 10 \rangle_{JJ} = -\frac{1}{\sqrt{3}} H_{LS}^{\text{Olson}}, \quad (2)$$

- $A(^2P_{3/2}) + H(^2S_{1/2})$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 3/2, 1/2; 10 \rangle_{JJ} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} H_{LS}^{Olson}, \quad (3)$$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 3/2, 1/2; 20 \rangle_{JJ} = 0,$$

- $A(^2D_{3/2}) + H(^2S_{1/2})$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 3/2, 1/2; 10 \rangle_{JJ} = 0,$$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 3/2, 1/2; 20 \rangle_{JJ} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}} H_{LS}^{Olson}, \quad (4)$$

- $A(^2D_{5/2}) + H(^2S_{1/2})$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 5/2, 1/2; 20 \rangle_{JJ} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} H_{LS}^{Olson}, \quad (5)$$

$$\langle 0, 0; 00 | \hat{H}_e | 5/2, 1/2; 30 \rangle_{JJ} = 0.$$

Стоит отметить, что нулевые значения имеют матричные элементы, соответствующие переходам из ионного состояния, обладающего молекулярной симметрией 0^+ , в ковалентные состояния с молекулярной симметрией 0^- .

2. Расчет атомных данных

Моделирование электронной структуры заключается в построении диабатической матрицы гамильтониана. Диагональными элементами этой матрицы являются один ионный диабатический терм и несколько ковалентных, недиагональные матричные элементы определяются через матричные элементы H_{LS}^{Olson} по формулам (1)–(5). Адиабатические потенциальные энергии рассчитываются при диагонализации этой матрицы. Для исследования неадиабатической ядерной динамики используется многоканальная модель Ландау-Зинера. Вероятности переходов при однократном прохождении области неадиабатичности определяются с помощью формулы, базирующейся на адиабатическом потенциале [8], а для расчета вероятности перехода из выделенного начального состояния в выделенное конечное применяются многоканальные формулы [9,10].

2.1. Столкновения калия и водорода

Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и положительных ионов калия с атомами и отрицательными ионами водорода, включает 9 молекулярных состояний, включая подуровни тонкой структуры. Рассматриваемые состояния приведены в табл. 1. На рис. 1 приведен пример адиабатических потенциалов, рассчитанных в $L-S$ -связи (пунктирные линии) и в $J-J$ -связи (сплошные линии). Видно, что учет тонкой структуры приводит не только к расщеплению ковалентных термов в асимптотической

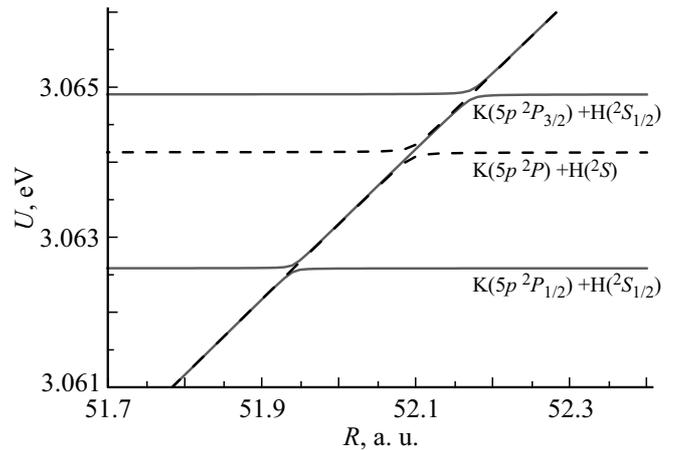


Рис. 1. Адиабатические потенциальные энергии U квази-молекулы КН в зависимости от межъядерного расстояния R , рассчитанные в представлении $L-S$ -связи (пунктирные линии) и $J-J$ -связи (сплошные линии).

Таблица 1. Молекулярные состояния КН(0^+), их статистические заселенности p_j^{stat} , асимптотические энергии возбуждения E_j относительно энергии основного состояния [11]

j	Молекулярное состояние	E_j , eV	p_j^{stat}
1	$K(3p^6 4s^2 S_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	0.00000	0.25
2	$K(3p^6 4p^2 P_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	1.60996	0.25
3	$K(3p^6 4p^2 P_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	1.61711	0.125
4	$K(3p^6 5s^2 S_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.60696	0.25
5	$K(3p^6 3d^2 D_{5/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.66996	0.08333
6	$K(3p^6 3d^2 D_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.67025	0.125
7	$K(3p^6 5p^2 P_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	3.06258	0.25
8	$K(3p^6 5p^2 P_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	3.06491	0.125
i	$K^+(3p^6^1 S_0) + H^-(1s^2^1 S_0)$	3.58666	1.00

области на подуровни тонкой структуры, но и к появлению дополнительных областей неадиабатичности за счет взаимодействия каждого подуровня тонкой структуры ковалентного состояния с ионным диабатическим термом. Области неадиабатичности, приведенные на рис. 1, хорошо изолированы друг от друга, однако при уменьшении межъядерного расстояния расщепление между адиабатическими термами увеличивается, и области начинают перекрываться. Тем не менее учет подуровней тонкой структуры приводит к увеличению областей неадиабатичности, в которых происходят неадиабатические переходы.

Как указано выше, рассчитанные адиабатические термы позволяют определить вероятности неадиабатических переходов, сечения и константы скоростей неупругих процессов, происходящих при столкновениях. На рис. 2 приведен пример рассчитанных констант скоростей процессов нейтрализации в различные конечные каналы, как функция от энергии возбуждения для температуры $T = 6000$ К. Значения энергий воз-

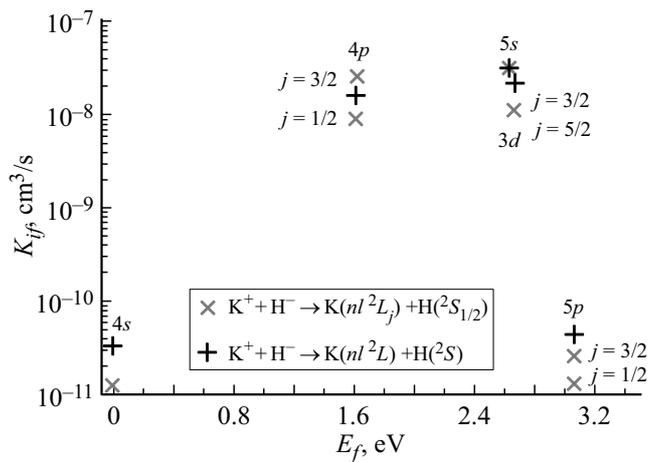


Рис. 2. Константы скоростей K_{if} процесса нейтрализации, происходящего при столкновениях $K^+ + H^-$, в зависимости от энергии возбуждения конечного состояния E_f для температуры $T = 6000$ К. Плюсиками приведены значения констант скоростей, рассчитанных в представлении $L-S$ -связи [2], крестиками — значения констант скоростей в представлении $J-J$ -связи, рассчитанные в настоящей работе.

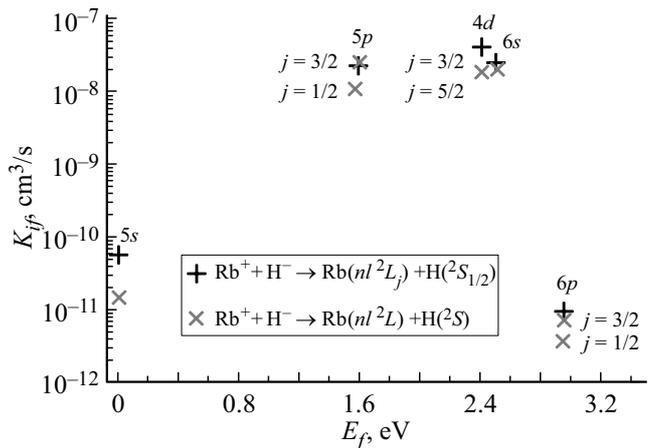


Рис. 3. Константы скоростей K_{if} процесса нейтрализации, происходящего при столкновениях $Rb^+ + H^-$, в зависимости от энергии возбуждения конечного состояния E_f для температуры $T = 6000$ К. Плюсиками приведены значения констант скоростей, рассчитанных в представлении $L-S$ -связи [2], крестиками — значения констант скоростей в представлении $J-J$ -связи, рассчитанные в настоящей работе.

буднения приведены в табл. 1. На том же рисунке приведены значения констант скоростей, рассчитанные без учета тонкой структуры. Видно, что учет тонкой структуры меняет значения констант скоростей, при этом эти изменения не сводятся к перераспределению значений констант скоростей в соответствии со статистическими заселенностями каналов. Тот же вывод относится и к процессам возбуждения и девозбуждения.

Таблица 2. Молекулярные состояния $RbH(0^+)$, их статистические заселенности p_j^{stat} , асимптотические энергии возбуждения E_j относительно энергии основного состояния [11]

j	Молекулярное состояние	E_j , eV	p_j^{stat}
1	$Rb(4p^6 5s^2 S_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	0.00000	0.25
2	$Rb(4p^6 5p^2 P_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	1.55959	0.25
3	$Rb(4p^6 5p^2 P_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	1.58905	0.125
4	$Rb(4p^6 4d^2 D_{5/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.39974	0.08333
5	$Rb(4p^6 4d^2 D_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.39979	0.125
6	$Rb(4p^6 6s^2 S_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.49611	0.25
7	$Rb(4p^6 6p^2 P_{1/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.94029	0.25
8	$Rb(4p^6 6p^2 P_{3/2}) + H(1s^2 S_{1/2})$	2.94991	0.125
i	$Rb^+(4p^6 1S_0) + H^-(1s^2 1S_0)$	3.42313	1.00

2.2. Столкновения рубидия и водорода

Исследование неупругих процессов, происходящих при столкновениях атомов и положительных ионов рубидия с атомами и отрицательными ионами водорода, включает 9 молекулярных состояний, включая подуровни тонкой структуры. Рассматриваемые состояния приведены в табл. 2. Характер адиабатических потенциалов столкновительной системы RbH в значительной степени повторяет поведение адиабатических термов системы KH , что позволяет рассчитать сечения и константы скоростей неупругих столкновительных процессов. Пример рассчитанных констант скоростей процессов нейтрализации в различные конечные каналы в зависимости от энергии возбуждения для температуры $T = 6000$ К приведен на рис. 3. Видно, что учет тонкой структуры меняет константы скорости нетривиальным образом.

Заключение

Предложен асимптотический метод учета тонкой структуры атомов щелочных металлов в неупругих процессах столкновений с атомами водорода в рамках асимптотического полуэмпирического подхода с учетом многоканальности задачи. Учет тонкой структуры производится путем расчета недиагональных матричных элементов ионно-ковалентного взаимодействия, определенных на молекулярных волновых функциях в $J-J$ -связи, через полуэмпирические матричные элементы того же взаимодействия, вычисленные на молекулярных волновых функциях в $L-S$ -связи. Показано, что упомянутые матричные элементы связаны между собой посредством коэффициентов Клебша-Гордана. Диагональные матричные элементы определяются релятивистскими эффектами и задают подуровни тонкой структуры атомов щелочных металлов. В конечном счете определены дальнедействующие области неадиабатичности, которые определяются новыми параметрами Ландау-Зинера, что приводит к нетривиальному изменению сечений и констант скоростей неупругих процессов рассматривае-

мых столкновений. Предложенный метод применен к столкновениям атомов и положительных ионов калия и рубидия с атомами и отрицательными ионами водорода. Сечения и константы скоростей рассматриваемых неупругих столкновительных процессов рассчитаны с помощью многоканального подхода. Рассчитанные данные доступны по запросу.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант № 16-03-00149.

Список литературы

- [1] *Barklem P.S.* // *Astron. Astrophys. Rev.* 2016. V. 24. P. 9. doi 10.1007/s00159-016-0095-9
- [2] *Yakovleva S.A., Barklem P.S., Belyaev A.K.* // *MNRAS.* 2018. V. 473. P. 3810. doi 10.1093/mnras/stx2580
- [3] *Belyaev A.K.* // *Phys. Rev. A.* 2013. V. 88. P. 052704. doi 110.1103/PhysRevA.88.052704
- [4] *Born M., Oppenheimer J.R.* // *Annals of Physics.* 1927. V. 84. P. 457.
- [5] *Olson R.E., Smith F.T., Bauer E.* // *Appl. Optics.* 1971. V. 10. P. 1848.
- [6] *Belyaev A.K., Barklem P.S., Spielfiedel A., Guitou M., Feautrier N., Rodionov D.S., Vlasov D.V.* // *Phys. Rev. A.* 2012. V. 85. P. 032704. doi 10.1103/PhysRevA.85.032704
- [7] *Никитин Е.Е., Уманский С.Я.* Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях. М.: Атомиздат, 1979. 272 с.; *Nikitin E.E., Umanskii S.Y.* Theory of Slow Atomic Collisions. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 444 p.
- [8] *Belyaev A.K., Lebedev O.V.* // *Phys. Rev. A.* 2011. V. 84. P. 014701. doi 10.1103/PhysRevA.84.014701
- [9] *Belyaev A.K., Yakovleva S.A., Barklem P.S.* // *Astron. Astrophys.* 2014. V. 572. P. A103. doi 10.1051/0004-6361/201424714
- [10] *Yakovleva S.A., Voronov Y.V., Belyaev A.K.* // *Astron. Astrophys.* 2016. V. 593. P. A27. doi 10.1051/0004-6361/201628659
- [11] *Kramida A., Ralchenko Y., Reader J. and NIST ASD Team.* NIST Atomic Spectroscopy Database, Version 5.0. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://physics.nist.gov/asd>