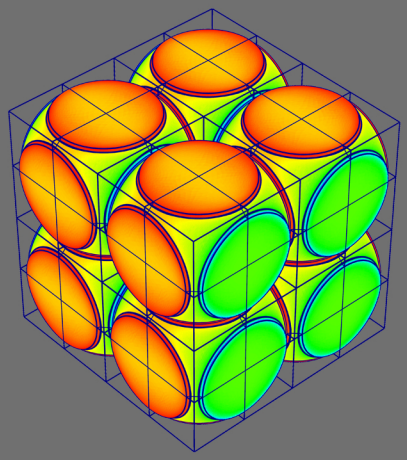
ISSN 2309-3684



Математическое моделирование и численные методы

Pozdneev S. Simulating atomic and molecular physics processes based on the quantum scattering theory. Mathematical Modeling and Computational Methods, 2017, №1 (13), pp. 3-21

Источник: https://mmcm.bmstu.ru/articles/124/

Параметры загрузки:
IP: 3.41.188.32
17.11.2026 08:08:35

УДК 533.95:539.17 DOI 10.18698/2309-3684-2017-1-321

Моделирование процессов атомной и молекулярной физики на основе квантовой теории рассеяния

© С.А. Позднеев

ФИАН, Москва, 119991, Россия

Представлены методы и средства моделирования различных характеристик (таких как сечения, скорости реакций и др.) элементарных процессов атомной и молекулярной физики, основанные на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц. Проанализированы результаты моделирования процессов рассеяния электронов и атомов двухатомными и многоатомными молекулами, находящимися в определенных возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Рассмотрены различные приближения, необходимые для построения адекватных моделей реальных физических систем, состоящих из нескольких тел, которые применимы для моделирования как прямых реакций, так и реакций, происходящих с образованием промежуточного переходного комплекса. Результаты моделирования сечений столкновений электронов и атомов с молекулами и молекул между собой сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

Ключевые слова: *математическое моделирование, квантовая теория рассеяния, элементарные процессы, уравнения Фаддеева*

Введение. Для удовлетворения потребностей практики, связанных с разработкой новых химических лазеров на электронных переходах атомов и молекул [1, 2], средствами диагностики плазмы [1–3], лазерным термоядерным синтезом [1–4], астрофизическими исследованиями [1–5], развитием новых нанотехнологий [4], созданием новых химических соединений с заданными свойствами и целенаправленным поиском оптимальных путей их синтеза [1–12], с разработкой ЭВМ новых поколений, в частности оптических и нейроЭВМ [8], с исследованием структуры атомного ядра и элементарных частиц и другими задачами, необходимы новые методы и основанные на них средства для расчетов основных характеристик разных элементарных процессов, таких как взаимодействия излучения с веществом, столкновения электронов и атомов с атомами и молекулами, молекул и нуклонов между собой и многие другие. К примеру, для расширения спектрального диапазона и повышения мощности подобных химических лазеров [1, 2] необходимо проводить целенаправленный поиск химических реакций, обладающих заданными свойствами, экспериментальное изучение которых не позволяет в конкретных приложениях получить данные необходимой точности и полноты. По этим причинам в насто-

ящее время большое внимание уделяется методам математического моделирования подобных процессов [13–19].

Основные трудности при моделировании ключевых характеристик элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики связаны с многомерностью задачи и тем, что для наиболее типичных реакций не выполняются приближения теории возмущений [6–8]. В настоящее время можно выделить несколько направлений, по которым проводится построение подобных математических моделей: математические модели, основанные на классических уравнениях Гамильтона — Якоби, полуклассических, квазиклассических представлениях, а также модели, основанные на адиабатическом приближении, квантово-механические модели.

Принципиальные трудности при решении задачи рассеяния связаны со сложностью формулировки асимптотических граничных условий для состояний рассеяния. Это обстоятельство особенно ярко проявляется в расчетах сечений при энергиях налетающих частиц выше порога развала на свободно движущие частицы (диссоциация). Именно поэтому при решении подобных задач во многих работах [5–8] существенное внимание уделяется разработке упомянутых выше методов и различных модификаций адиабатического, борновского и других приближений. Главная особенность этих методов состоит в том, что реальная многочастичная система приводится к двухчастичной, в рамках которой и определяют все динамические характеристики процессов рассеяния (амплитуды, фазы и сечения рассеяния, константы скоростей реакций и т. п.). В результате таких приближений существенно сужается спектр исследуемых свойств реальной многочастичной системы, поскольку она в отличие от двухчастичной обладает качественно новыми свойствами.

Следующим естественным приближением для последовательных квантово-механических расчетов сечений элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики является метод квантовой задачи рассеяния в системе нескольких частиц.

Наиболее последовательным и математически корректным методом моделирования элементарных процессов в области низких и средних энергий является метод, основанный на интегральных уравнениях, сформулированных Л.Д. Фаддеевым и О.А. Якубовским [7], которые описывают нерелятивистское движение нескольких частиц, взаимодействующих с помощью парных потенциалов.

Корректная формулировка задачи рассеяния для системы нескольких частиц, описанная в этих работах, позволила реализовать новые численные методы для моделирования различных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики, математически строго обосновать приведенные выше приближенные методы решения много-

частичных задач и корректно определить границы их применения, а также взаимосвязь между ними.

Первые попытки применить интегральные уравнения квантовой теории рассеяния для расчетов различных элементарных процессов были предприняты в работах [5–8]. Однако основное внимание в них было уделено постановке задачи, выбору основных приближений и численных методов решения. В результате было установлено, что построенные модели этих работ эквивалентны моделям с применением приближения Борна. Численное решение уравнений Фаддеева — достаточно трудоемкая задача, связанная с большими вычислительными трудностями прямого численного решения систем интегральных уравнений (СИУ), определяемых в основном их нелокальной природой.

По этим причинам в работах [6–8] было предложено использовать дифференциальные уравнения, полученные путем дифференцирования интегральных уравнений в конфигурационном пространстве. Основные достоинства дифференциальной формулировки:

- локальность дифференциальных уравнений значительно сокращает вычислительные ресурсы, необходимые для обращения матриц, возникающих после дискретизации СИУ;
- асимптотика каждой отдельной компоненты волновой функции (ВФ) для пары частиц описывается в терминах соответствующих якобиевых координат и содержит лишь один член, порожденный собственной функцией данной связанной пары, а не сумму по всем парам, как в случае решения уравнения Шредингера;
- позволяет получить модифицированные дифференциальные уравнения для задачи рассеяния в системе заряженных частиц на основе прямых асимптотических методов;
- появилась возможность исследовать низкоэнергетические и угловые особенности в амплитудах рассеяния систем нескольких заряженных частиц и получить обширную информацию об особенностях протекания элементарных процессов и методов управления этими процессами;
- позволяет создать методы и средства решения задачи рассеяния в системе нескольких тел в модели граничных условий [6, 7].

Системы интегральных уравнений (СИУ) и системы дифференциальных уравнений (СДУ) квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц, полученные в работах [6–8], являются основой для решения многочисленных теоретических и прикладных задач квантовой механики, математической физики, гидродинамики, теории упругости и других научных областей.

Аналитическое решение СИУ и СДУ в общем случае — скорее исключение [6, 7], чем правило. Значительный интерес представляют методы численного решения таких уравнений, ставших особенно ак-

туальными в связи с их широким применением для моделирования разных характеристик элементарных процессов ядерной, атомной и молекулярной физики. Исследование и разработка разных численных методов решения этих уравнений и их реализация в виде соответствующих пакетов прикладных программ (ППП) [8–12] являются актуальными задачами для исследования и разработки новых математических моделей теории столкновений в системах нескольких частиц.

При проведении серийных расчетов разных характеристик элементарных процессов и функционировании этих ППП в автоматизированных системах, обслуживающих базы данных моделей, и основных характеристик элементарных процессов особую важность приобретает качество программного обеспечения (ПО) ППП. Под качеством здесь следует понимать эффективность использования ресурсов (времени центрального процессора, оперативной и внешней памяти, каналов ввода–вывода и т. д.) как однопроцессорных, так и многопроцессорных вычислительных комплексов, возможность применения этого ПО на любых ЭВМ (мобильность), надежность и т. д. [12].

Для обеспечения эффективности использования ресурсов были разработаны методы и средства статического и динамического анализа ПО [8–12], позволяющие реализовать статическую и динамическую оптимизацию ресурсов применяемых вычислительных систем, в том числе и специализированных, которые состоят из векторных и матричных процессоров.

Надежность работы ПО прогнозировалась с помощью специально разработанной системы моделей надежности [12], основанной на методе группового учета аргументов.

Мобильность обеспечивалась посредством последовательно применяемого принципа модульности, который определяет локализацию зависимости от конкретной ЭВМ только внутри отдельных модулей и позволяет разрабатывать хорошо структурированное и документированное ПО.

В области атомной физики на основе метода квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц как в интегральной, так и в дифференциальных формах с использованием разработанных численных методов и реализованного на их основе ПО в виде ППП построены адекватные модели различных процессов связанных состояний и состояний рассеяния (упругого рассеяния, возбуждения, перестройки и диссоциации), происходящих при столкновении протонов с атомами и ионами, электронов с двухатомными молекулами, находящихся как в основных, так и возбужденных колебательно-вращательных состояниях [7, 8].

В области молекулярной физики построены модели элементарных процессов, происходящих при столкновении атомов с двухатомными и трехатомными молекулами, а также процессов с участием

трех атомов, первоначально находящихся в свободном состоянии, и двухатомных молекул между собой.

В области ядерной физики на основе предлагаемого метода выполнены расчеты процессов, происходящих при столкновении нейтронов и протонов с дейтонами, альфа-частиц с ядрами ^{8}Be, а также связанных состояний иона позитрония, ядер трития и гелия-3 [5, 8–12, 14].

Математические основы построения моделей. Интегральные уравнения квантовой теории рассеяния в системе трех тел [6, 7] формулируются для трех частей, на которые разбивается полная ВФ системы трех тел $\Psi = \sum_{i=1}^{3} \Psi_i$, каждая из которых соответствует всевозможным разбиениям системы трех частиц на невзаимодействующие подгруппы. Эти уравнения в импульсном пространстве в случае рассеяния частицы 1 на связанной паре (2,3) имеют вид [6, 7]:

$$\Psi_i = \Phi_i \delta_{i1} - G_0(Z) T_i (\Psi_j + \Psi_k), \tag{1}$$

где $i,\ j,\ k = 1,\ 2,\ 3;\ 3,1,\ 2;\ 2,1,\ 3$.

Здесь Φ_i описывает исходное состояние системы трех тел, т. е. свободное движение частицы 1 и связанное состояние пары (2,3); δ_{i1} — функция Хевисайда; $G_0(Z) = (H_0 - Z)^{-1}$ $(Z = E + i0,\quad E$ — полная энергия системы трех тел, равная сумме кинетической энергии налетающей частицы 1 и энергии связи пары (2,3), H_0 — оператор свободного движения трех частиц); Ψ_j и Ψ_k — компоненты полной волновой функции системы трех тел; T_i — парная T-матрица, определяемая однозначно через парные потенциалы взаимодействия V с помощью уравнений Лимпана — Швингера [6–8]:

$$T_i = V_i + V_i G_i T_i. \tag{2}$$

Для описания движения трех частиц в системе центра инерции воспользуемся общепринятыми координатами Якоби, которые определяются по формуле

$$\vec{k}_1 = \frac{\left(m_3 \vec{q}_2 - m_2 \vec{q}_3\right)}{(m_2 + m_3)},\quad \vec{p}_1 = \frac{\left(m_3 (\vec{q}_1 + \vec{q}_2) - (m_1 + m_2)\vec{q}_3\right)}{(m_1 + m_2 + m_3)},$$

где $m_i,\quad \vec{q}_i$ — массы и импульсы каждой частицы. Аналогично определяются координаты $\vec{k}_2, \vec{p}_2, \vec{k}_3, \vec{p}_3$. Используя эти переменные, получим

$$\Phi_1(\vec{k}_1, \vec{p}_1) = \varphi(\vec{k}_1)\delta(\vec{p}_1 - \vec{p}_1^{\,0}).$$

Здесь φ — волновая функция начального состояния системы (2,3) с энергией связи κ_1^2; p_1^0 — импульс налетающей частицы 1. Энергия системы в комплексной плоскости

$$Z = p_1^{02} / 2n_1 + \kappa_1^2 / 2m_{23} + i0, \;\; n_1 = \frac{m_1(m_2+m_3)}{(m_1+m_2+m_3)}, \;\; m_{23} = \frac{m_2 m_3}{(m_2+m_3)}.$$

Операторы G_0, T_i являются интегральными и имеют ядра вида

$$T_i(\vec{k}_i, \vec{k}_i', \vec{p}_i, \vec{p}_i'; Z) = t_i(\vec{k}_i, \vec{k}_i'; Z - p_i^2)\delta(\vec{p}_i - \vec{p}_i'),$$

$$G_0(\vec{k}_i, \vec{k}_i', \vec{p}_i, \vec{p}_i'; Z) = \frac{\delta(\vec{k}_i - \vec{k}_i')\delta(\vec{p}_i - \vec{p}_i')}{(k_i^2 / 2m_{jk} + p_i^2 / 2n_i - Z)}.$$

Парные T-матрицы $t_i(\vec{k}, \vec{k}_i; Z)$, входящие в ядра уравнений (1), имеют особенности по переменной Z — полюса, соответствующие дискретному спектру парных подсистем, и разрез по положительной части вещественной оси, порождаемой спектром задачи двух тел. Причем явный вид этих особенностей дает спектральное представление T-матрицы [7]:

$$t(\vec{k}, \vec{k}_i'; Z) = V(\vec{k} - \vec{k}') + \sum_i \psi_i(\vec{k})\psi_i(\vec{k}^i) / (\kappa_i^2 + Z) +$$

$$+ \int t(\vec{k}, \vec{x}, x^{2+}_{-} i0) t(\vec{k}', \vec{x}, x^{2+}_{-} i0) dx / (Z - x^2).$$

Здесь $\psi_i(\vec{k}) = (\kappa_i^2 + k^2)\varphi_i(\vec{k})$, κ_i^2, $\varphi_i(\vec{k})$ — энергия и компоненты ВФ связанного состояния двух частиц в импульсном представлении. Полюса T-матрицы, соответствующие дискретному спектру, порождают особенности в компонентах волновых функций Ψ_i, выделяя их, получим представление

$$\Psi_i(\vec{k}_i, \vec{p}; \vec{p}_i^{\,0}) = \frac{\varphi(\vec{k}_i)\delta(\vec{p}_i - \vec{p}_i^{\,0}) - B_i(\vec{k}_i, \vec{p}_i; \vec{p}_i^{\,0}; Z)}{(p_i^2 / 2n_i + \kappa_i^2 / 2m_{jk} - Z)},$$

$$B_i(\vec{k}_i, \vec{p}_i; p_i^0; Z) = \frac{-\sum_{j=1}^{3} \left[Q_j\left(\vec{k}_i, \vec{p}_i; \vec{p}_i^{\,0}; Z\right) - \varphi_j(\vec{p}_j) R_{ij}\left(\vec{k}_j; \vec{p}_i^{\,0}; Z\right) \right.}{\left. \left(p_j^2 / 2n_j - \kappa_j - Z\right) \right]}, \qquad (3)$$

где B_i — амплитуда рассеяния; Q_j, R_{ij} — гладкие функции своих переменных; φ_j — ВФ связанного состояния двух тел.

Такое разделение особенностей возникает само по себе при численном решении интегральных уравнений (1). Для однозначного

определения функций Q_j, R_{ij} можно подставить Ψ_i в виде представления (3) в уравнение (1) и приравнять коэффициенты при одинаковых особенностях. В результате получим уравнения для этих функций, через которые в явном виде выражаются все основные характеристики задачи трех тел: компонента ВФ, элементы матрицы S, амплитуды и сечения различных процессов, происходящих в системе трех тел [6–8]:

$$1+(2,3)\rightarrow\begin{cases}1+(2,3) & \text{— процессы упругого рассеяния;}\\ 1+(2,3)^* & \text{— процессы возбуждения;}\\ \left.\begin{matrix}2+(1,3)^*\\ 3+(1,2)^*\end{matrix}\right\} & \text{— процессы перестройки с возбуждением;}\\ 1+2+3 & \text{— процессы ионизации.}\end{cases} \tag{4}$$

Здесь звездочкой (*) обозначены возбужденные состояния.

Сечение процесса упругого рассеяния $d\sigma_{11}/d\Theta=(2\pi)^4 n_1\left|R_{11}\right|$, процессов перестройки $d\sigma_{1i}/d\Theta=(2\pi)^4 n_i p_f\left|R_{11}\right|$, процесса развала $d\sigma_{1\to 3}/d\Theta dp=(2\pi)^4 n_i p_f\left|B_i\right|/p_1^0$, где σ — сечение; $p_f=2n_i\times$ $\times\left(p_i^{02}/\left(2n_i-\kappa_1^2-k_i^2\right)\right)$.

Аналогичные формулы можно получить для сечений рассеяния процессов, в которых в начальном состоянии находятся три свободные частицы:

$$1+2+3\rightarrow\begin{cases}1+(2,3) & \text{— процессы упругого рассеяния;}\\ 1+(2,3)^* & \text{— процессы возбуждения;}\\ \left.\begin{matrix}2+(1,3)^*\\ 3+(1,2)^*\end{matrix}\right\} & \text{— процессы перестройки с возбуждением;}\\ 1+2+3 & \text{— процессы ионизации.}\end{cases} \tag{5}$$

Отметим, что в явном виде потенциалы не участвуют в уравнениях (1), в них содержится более общая характеристика *T*-матриц, связанных с потенциалами уравнений (2), поэтому, хотя в данном методе формально и используются потенциалы, по существу моделируются *T*-матрицы, для построения которых применяется метод Бейтмана [5–8]. Данный метод в некоторых случаях позволяет получить и аналитическое решение [7, 8].

Интегральные уравнения (1) обладают хорошими с математической точки зрения свойствами (фредгольмовостью, однозначной раз-

решимостью и др.) только при определенных условиях на двухчастичные данные [6, 7]:

- парные потенциалы, в общем случае нелокальные, $V_i(k,k')$ являются гладкими функциями k, k' и удовлетворяют условию $\left|V_i(k,k')\right| \le \left(1-\left|k-k'\right|\right)^{1-\varepsilon}$, $\varepsilon \triangleright 0$;
- точка $Z=0$ не является особой точкой для уравнений (1), т. е. все три длины рассеяния в парных каналах конечны;
- положительный двухчастичный спектр непрерывен (условие существенно для нелокальных потенциалов, поскольку только в этом случае могут появляться положительные собственные значения, и оно выполняется практически для всех реальных физических потенциалов).

Кулоновские потенциалы и потенциалы твердого кора не удовлетворяют первому условию, причем кулоновские потенциалы приводят к особенности в *T*-матрицах типа $\left|k-k'\right|^2$, а потенциалы жесткого кора к медленному убыванию *T*-матрицы при больших импульсах. При нарушении второго условия теряется фредгольмовость уравнений (1) при $Z=0$, что приводит к эффекту Ефимова [14]: при критическом значении константы связи, когда длина рассеяния впервые обращается в бесконечность, в системе трех частиц при определенных условиях может возникнуть бесконечный дискретный спектр.

В случае кулоновских потенциалов необходима модификация этих уравнений, причем в этом случае наиболее удобной является дифференциальная формулировка [6–8]

$$\left(-\Delta_{x_i}-\Delta_{y_i}+V_i(x_i)-E\right)\Psi_i=-V_i\sum_{j\neq i}\Psi_j. \qquad (6)$$

где $V_i=n_i/x_i+V_{st}(x_i)$, $n_i=q_kq_j/\sqrt{2m_{kj}}$, $x_i=\sqrt{(2m_j}m_k/(m_j+m_k))(\vec{r}_j+\vec{r}_k)$,

$$\vec{x}_i=c_{ij}\vec{x}_j+s_{ij}\vec{y}_j,\ \vec{y}_i=s_{ij}\vec{x}_j+c_{ij}\vec{y}_j,\ s_{ij}^2+c_{ij}^2=1;$$

$$\vec{y}_i=\sqrt{((2m_i}(m_j+m_k)/(m_i+m_j+m_k)))\vec{r}_i-(m_j\vec{r}_j+m_k\vec{r}_k)/(m_j+m_k),$$

$$\vec{x}_i=\sqrt{((2m_j}m_k)/(m_j+m_k))(\vec{r}_j-\vec{r}_k),$$

где $V_{st}(x_i)$ — парные короткодействующие потенциалы взаимодействия.

Связь между импульсным и координатным представлениями определяется преобразованием Фурье

$$\Psi(\vec{k}_i,\vec{p}_i)=(2\pi)^{-3}\int\exp\left(-i(\vec{k}_i\vec{x}_i+\vec{p}_i\vec{x}_i)\right)\Psi(\vec{x}_i,\vec{y}_i)d\vec{x}_i d\vec{y}_i.$$

Для однозначного решения этих уравнений необходимо добавить граничные условия [6–8]:

$$\Psi_i(\vec{x}_i,\vec{y}_i)_{x_i y_i\to\infty}\to 0; \tag{7}$$

$$\begin{aligned}\Psi_i(\vec{x}_i,\vec{y}_i)_{\rho=\sqrt{x_i^2+y_i^2}\to\infty} &\to \varphi_i(x_i)\exp(i\vec{k}_i\vec{y}_i-iw_i^0)+\\ &+\sum_j A_{ij}(\hat{y}_j,\hat{k}_i)\varphi_i(x_j)\exp\left(i\vec{k}\left|\vec{y}_j\right|+iw_{ij}\right)+\\ &+A_{0i}(\hat{X},\hat{k}_i)\exp(i\sqrt{E}\left|X\right|+iw_0)/\left|X\right|^{5/2},\end{aligned} \tag{8}$$

где

$$w_i^0=n_i\ln\left(\left(\left|\hat{k}_i\right|\left|\hat{x}_i\right|-(k_i,x_i)\right)/2\left|\vec{k}\right|\right);\quad w_{ij}=\sum_{k\neq j}n_k\ln\left(2\sqrt{E_k}\left|\vec{y}_k\right|\right)/2\left|s_{jk}\sqrt{E_k}\right|;$$

$$w_0=-\left|\vec{X}\right|\sum_i n_i\ln 2\sqrt{E}\left|\vec{X}\right|/\left|\vec{x}_i\right|2\sqrt{\left|E\right|,E_k}=E-\kappa_j.$$

Уравнения Фаддеева (1), (6)–(8) — это точные уравнения для описания динамики трех попарно взаимодействующих бесструктурных частиц. Предположение о парном взаимодействии между частицами трехчастичной системы является естественным, поскольку все характеристики процессов в такой системе в первую очередь будут определяться парным взаимодействием, что полностью подтверждают результаты экспериментов в прямых реакциях ядерной и атомной физики, при которых столкновения близких и парных потенциалов определяют всю динамику реакции [5–12, 14].

Здесь особо следует заметить, что метод классических траекторий к расчету столкновения атома с двухатомной молекулой на основе поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в общем случае неприменим, т. е. ППЭ могут возникнуть лишь в случае, когда химическая реакция происходит с образованием промежуточного комплекса. Метод же квантовой задачи рассеяния применим к любым химическим реакциям, для которых выполняются условия, перечисленные выше.

Методы численного решения уравнений. В работах [6, 7] подробно рассмотрены методы численного решения как интегральных (1), так и дифференциальных (6)–(8) уравнений, основанные на конечно-разностной аппроксимации. Причем для уравнений (1)–(6) применяется неравномерная сетка (N_ρ,N_Θ) в полярной системе координат (ρ,Θ). Точность решения определяется плотностью узлов сетки и величиной радиуса обрезания ρ_{N_ρ}, причем ошибка за счет фиксирова-

ния асимптотического поведения функций при $\rho \geq \rho_{N_\rho}$ имеет порядок величины $O(\rho_{N_\rho}^{-3/2})$.

Анализ ошибок, возникающих за счет дискретизации, достаточно сложен и требует специального рассмотрения [6–8].

При вычислениях на неоднородной сетке особенно важно соблюдать условие самосогласованности, заключающееся в следующем: ошибка за счет введения радиуса обрезания должна быть намного меньше ошибки дискретизации в окрестности границы ρ_{N_ρ}. Введем минимальный шаг h в окрестности границы, т. е. $|\Delta h|^2 \rhd\rhd \rho^{-3/2}{}_{N_\rho}$. Проверка стабильности и самосогласованности расчетов может быть проведена с помощью определения сетки, радиуса обрезания и амплитуды рассеяния. Анализ расчетов, проведенных на основании разработанного метода и реализованных пакетов прикладных программ, показал, что при расчете состояний рассеяния в системе трех частиц результаты стабилизируются при $\rho_{N_\rho} \approx 20R$, $N_\rho \approx N_\Theta \approx 2\rho_{N_\rho}$, где R — характерное расстояние, которое в случае ядерных сил пропорционально 1 Фм, атомных — 1 Å, молекулярных — характерному расстоянию между кластерами. К примеру, точность расчетов амплитуды упругого рассеяния протона на дейтоне с параметрами сетки $\rho_{N_\rho} = 20$ Фм, $N_\Theta = 40$ составляет не более 15 %.

Отметим, что рассмотренный выше подход к численному решению задачи рассеяния сочетает в себе преимущества интегральных уравнений (существование и единственность решения) с простотой вычислительной схемы. Кроме того, он обладает достоинством, заключающемся в том, что в качестве неизвестных двухчастичных величин здесь нужно задавать не T-матрицы, а потенциалы и собственные функции, отвечающие связанным состояниям. Простота вычислительного алгоритма позволяет рассматривать задачи рассеяния в реальных системах, состоящих из трех и более тел.

Для реализации проведенных выше численных методов решения как интегральных (1), так и дифференциальных уравнений (6) с асимптотическими условиями (7), (8) разработан ППП на языке программирования Fortran [8–12]. Этот пакет успешно прошел испытания на однопроцессорных, многопроцессорных, специализированных ЭВМ и введен эксплуатацию [8–12].

Результаты численного моделирования. В настоящее время моделирование различных процессов столкновений электронов с молекулами необходимы для практических исследований спектров полярных сияний и свечения ночного неба в полярной ионосфере, активных сред электроионизационных, газоразрядных и химических

лазеров, различных плазмохимических установок и т. д. [1–5]. В связи с этим особую важность приобретают разработка и применение универсальных методов и соответствующих программных средств для моделирования сечений этих процессов, основой которых является квантовая теория рассеяния в системе нескольких частиц [6–8]. Причем именно в этом случае с единых методологических позиций исследуются существенно отличающиеся процессы (4,5), происходящие в системах нескольких частиц.

Результаты моделирования сечений процессов, происходящих при столкновении электронов с двухатомными молекулами

$$e + AB(v_1, J_1) \rightarrow \begin{cases} e + AB(v_1, J_1) & \text{— процессы упругого рассеяния;} \\ e + AB(v_2, J_2)^* & \text{— процессы возбуждения;} \\ \left.\begin{matrix} A^-(eA) + B \\ B^-(eB) + A \end{matrix}\right\} & \text{— процессы перестройки с возбуждением;} \\ e + A + B & \text{— процессы диссоциации,} \end{cases}$$

которые находятся как в основном, так и возбужденных колебательно-вращательных состояниях, выполненных на основе квантовой теории рассеяния в системах нескольких частиц как в интегральной, так и в дифференциальной формах, представлены в работах [8–12].

В качестве конкретных двухатомных молекул были рассмотрены молекулы H_2, HD, D_2, F_2, Cl_2, Br_2, J_2, HF, DF, HCl, DCl, HBr, DBr, HJ, DJ, RbCl, RbBr, CsCl, CsBr, KJ, Li_2. Основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодей ствием налетающего электрона с каждым из атомов в целом, при этом атом считается силовым центром. Таким образом, сложная многочастичная задача по расчетам сечений рассеяния электрона двухатомными молекулами сводится к задаче столкновения в системе трех тел, для решения которой применяется метод квантовой задачи рассеяния в системе нескольких тел. Данное приближение представляется разумным при энергиях налетающего электрона, меньших, чем энергия электронного возбуждения молекулы.

В качестве исходных данных в подобной постановке задачи использованы парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц.

В этом же приближении проявляется изотопический эффект, впервые предсказанный Ю.Н. Демковым [6], а также эффект Ефимова [14], который проявляется в немонотонности зависимости сечения рассеяния от энергии в окрестности порога развала на три свободные частицы. Примеры подобных расчетов представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными [15–19].

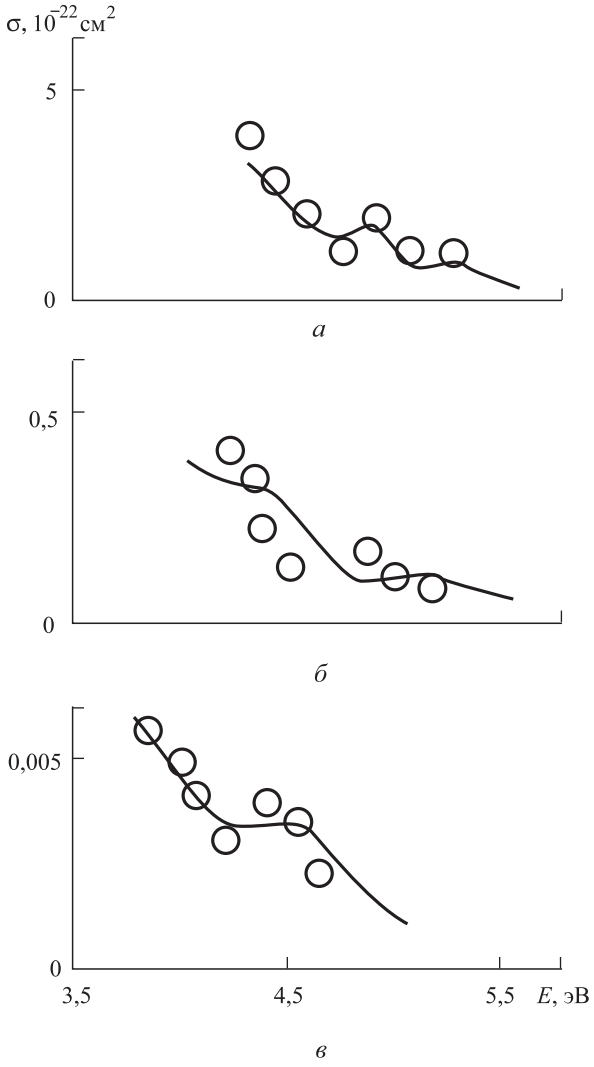


Рис. 1. Зависимость сечения реакции диссоциативного прилипания электронов к молекулам водорода H^-/H_2 (*а*) и их изотопозамещенным аналогам D^-/HD (*б*) и D^-/D_2 (*в*) от энергии:
○ — экспериментальные данные [15–19];
—— — результаты расчетов настоящей работы

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы с помощью локальных и нелокальных потенциалов, приведенных выше в рамках многократного рассеяния, основанного на квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел, позволяет получить удовлетворительное согласие с эксперимен-

том (совпадение порядков сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности). Это подтверждает адекватность предлагаемых моделей реальным физическим системам.

Рассмотрим применение квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц для расчетов молекулярных реакций типа:

$$A + BC(v_1, J_1) \rightarrow \begin{cases} A + BC(v_1, J_1) & \text{— процессы упругого рассеяния;} \\ A + BC(v_2, J_2)^* & \text{— колебательно-вращательное возбуждение;} \\ \left.\begin{matrix} B + AC(v_3, J_3)^* \\ C + AB(v_4, J_4)^* \end{matrix}\right\} & \text{— процессы перестройки с колебательно-вращательным возбуждением;} \\ A + B + C & \text{— процессы диссоциации молекулы} \end{cases}$$

как один из примеров конкретных расчетов следующих молекулярных систем. Рассмотрим моделирование колебательного возбуждения продуктов в реакции

$$O(^3P) + \mathrm{CS}(X\,^1\Sigma^+) \rightarrow \mathrm{CO}(X\,^1\Sigma^+,\ v = n) + \mathrm{S}(^3P)$$

Отметим основные особенности этой реакции: происходит без образования промежуточного комплекса, основная доля поступательной энергии переходит в колебательную энергию молекулы CO, причем приближенная оценка этого состояния, полученная на основе модели столкновения в системе трех твердых шаров [15], дает следующую величину $E_v / E_t \sim 8/9$. Исходя из этого, основные характеристики такой реакции определяются динамикой столкновения, которая достаточно последовательно описывается приближением квантовой задачи трех тел на основе уравнений (1). Применение же классических, квазиклассических и приближенных квантово-механических методов расчета затруднено в связи с отмеченными выше недостатками этих приближений. Результаты расчета этой реакции вместе с экспериментальными данными [2–12] представлены на рис. 2.

Зависимости сечений реакций $\mathrm{CsBr} + \mathrm{Xe} \rightarrow \mathrm{Cs}^+ + \mathrm{Br}^- + \mathrm{Xe}$ и $\mathrm{CsBr} + \mathrm{Hg} \rightarrow \mathrm{Cs}^+ + \mathrm{Br}^- + \mathrm{Hg}$ от энергии вместе с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов [15] представлены на рис. 3, 4.

Универсальность описанного метода для расчета сечений химических реакций с участием трех атомов, первоначально находящихся в свободном состоянии

$$A+B+C\rightarrow\begin{cases} A+BC(v_1,J_1) & \text{— процессы упругого рассеяния;}\\ A+BC(v_2,J_2)^* & \text{— колебательно-вращательное возбуждение;}\\ \left.\begin{matrix}B+AC(v_3,J_3)^*\\ C+AB(v_4,J_4)^*\end{matrix}\right\} & \text{— процессы перестройки с колебательно-вращательным возбуждением;}\\ A+B+C & \text{— процессы диссоциации молекулы,}\end{cases}$$

подтверждают результаты расчета колебательного возбуждения продуктов в реакции $\mathrm{H+H+H\rightarrow H_2}(v=n)+\mathrm{H}$ (рис. 5). На рис. 6 представлены расчеты скорости реакции $\mathrm{He+He+He\rightarrow He_2+He}$ вместе с экспериментальными данными и расчетами других авторов [15].

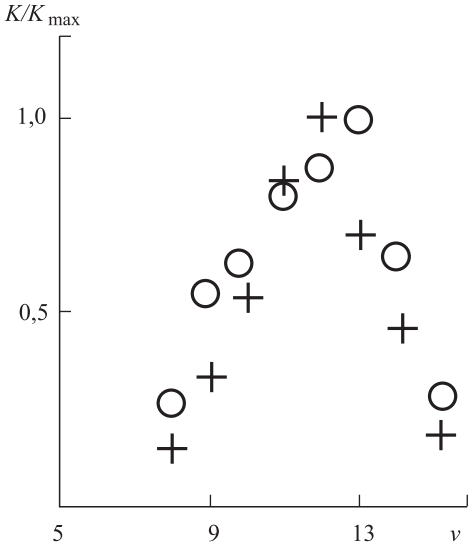


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $O(^3P)+\mathrm{CS}(X\,^1\Sigma^+)\rightarrow\mathrm{CO}(X\,^1\Sigma^+,\ v=n)+\mathrm{S}(^3P)$ от колебательного квантового числа $v=13$: ○ — результаты расчетов работы [15]; + — результаты расчетов данной работы

В предлагаемом методе исходными данными являются парные потенциалы взаимодействия энергии и массы сталкивающихся частиц, а не ППЭ, которые необходимы при проведении расчетов сечений химических реакций классическими, полуклассическими и квазиклассическими методами, причем именно в получении достаточно точного расчета ППЭ заключается основная трудность применения

перечисленных выше методов [2, 5, 15]. В рассматриваемом методе ППЭ может быть получена непосредственно в процессе решения системы уравнений, как это показано в работах [4–11].

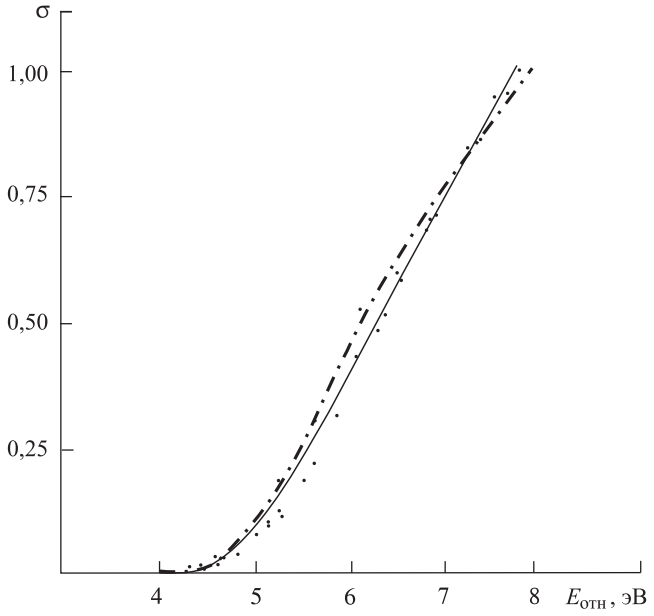


Рис. 3. Зависимость сечений реакции $CsBr + Xe \rightarrow Cs^+ + Br^- + Xe$ от относительной энергии:
— — — экспериментальные данные [15]; · – · – — результаты расчетов данной работы

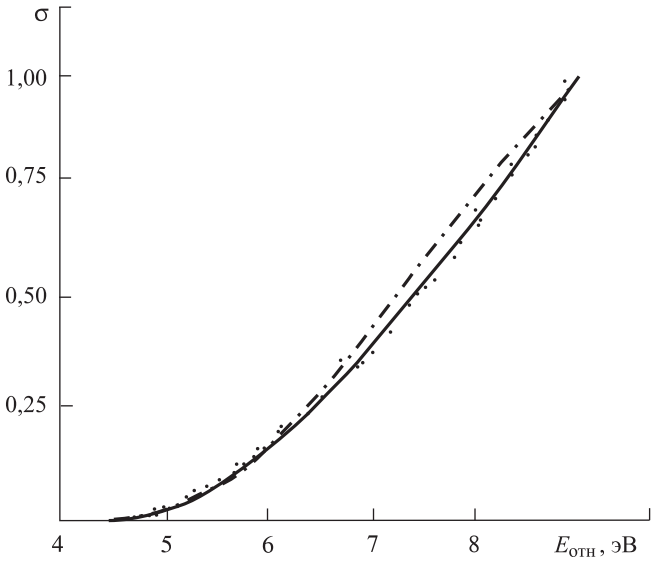


Рис. 4. Зависимость сечений реакции $CsBr + Hg \rightarrow Cs^+ + Br^- + Hg$ от относительной энергии:
— — — экспериментальные данные [15]; ——— — результаты расчетов настоящей работы; · – · – — расчеты, проведенные на основе классической механики [15]

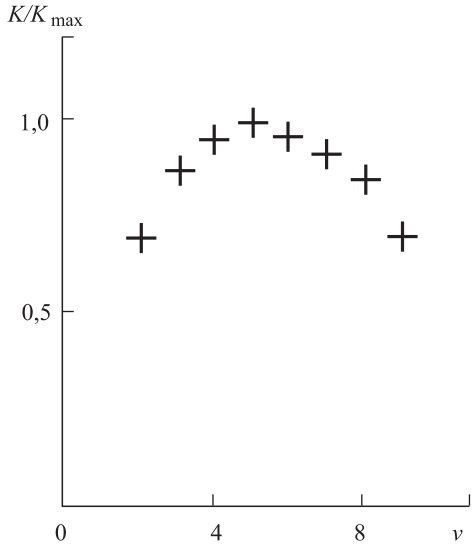


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции $H + H + H \rightarrow H_2(v = n) + H$ от колебательного квантового числа v:

+ — результаты расчетов данной работы

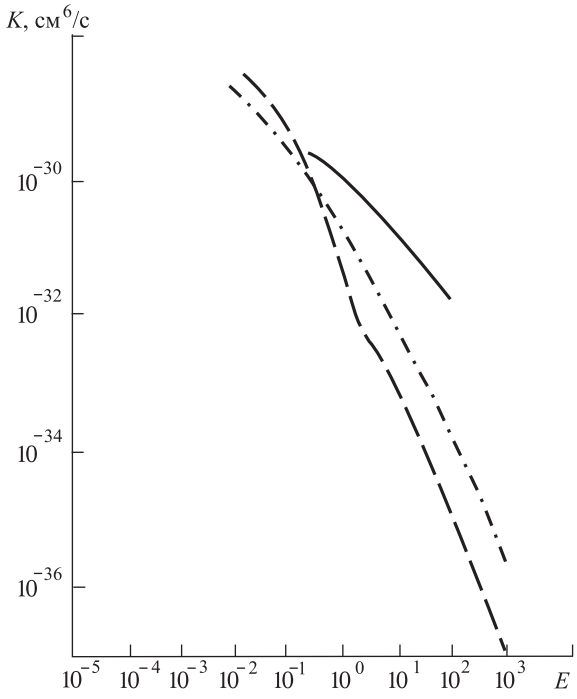


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции $He + He + He \rightarrow He_2 + He$ от энергии:

— — — экспериментальные данные [15]; ——— расчеты работы [15], проведенные на основе классической механики; · – · – — результаты расчетов настоящей работы

Выводы. Проанализированы методы и численные алгоритмы для моделирования различных характеристик (таких как сечения, скорости реакций и т. д.) элементарных процессов атомной и молекулярной физики, основанные на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц. Проведено моделирование процессов рассеяния электронов и атомов двухатомными и многоатомными молекулами, находящимися в определенных возбужденных колебательно-вращательных состояниях. Результаты моделирования сечений столкновений электронов и атомов с молекулами и молекул между собой согласуются с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов, проведенных другими авторами.

Посвящается выдающемуся физику и математику Л.Д. Фаддееву

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 98-002-17266 и 01-02-16075), Академии наук Тайваня (проект NCS-85-2112-M-007-009) и Академии наук Китая (проект NSF 19734030).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Басов Н.Г., Гавриков В.Ф., Позднеев С.А., Щеглов В.А. О новом типе химических лазеров на электронных переходах с цепным механизмом возбуждения. *Квантовая электроника*, 1987, т. 14, № 9, с. 1772–1786.

[2] Басов Н.Г., Гавриков В.Ф., Позднеев С.А., Щеглов В.А. О возможном расширении спектрального диапазона излучения химических лазеров на электронных переходах. *Квантовая электроника*, 1987, т. 14, № 9, с. 1787–1806.

[3] Christophorou L.G., ed. *Electron molecule interaction and their application*. New York, Academic Press, 1984, 681 p.

[4] Андрианов А.С., Виноградов А.П., Дорофеенко А.В., Зябловский А.А., Лисянский А.А., Пухов А.А. *Квантовая наноплазмоника*. Долгопрудный, Интеллект, 2015, 368 с.

[5] Смирнов Б.М. *Физика слабоионизованного газа*. Москва, Наука, 1972, 416 с.

[6] Демков Ю.Н., Островский В.Н. *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике.* Ленинград, Изд-во ЛГУ, 1975, 240 с.

[7] Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д. *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц*. Москва, Наука, 1985, 398 с.

[8] Позднеев С.А. *Применение квантовой теории рассеяния для расчетов процессов ядерной, атомной и молекулярной физики*. Москва, Янус-К, 2001, 412 с.

[9] Позднеев С.А. Столкновения электронов с молекулами, находящимися в возбужденных колебательно-вращательных состояниях. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2000, т. 117, № 1, с. 35–50.

[10] Позднеев С.А. Резонансы в рассеянии электронов молекулами. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2004, т. 126, № 5, с. 1051–1072.

[11] Pozdneev S. The Efimov effect in neutron-deuteron elastic scattering near deuteron breakup threshold. *Physics Letters B*, 1983, vol. 125, no. 5, pp. 355–358.

[12] Позднеев С.А. *ППП для решения систем интегральных и интегродифференциальных уравнений квантовой задачи трех тел. Пакеты прикладных программ: Функциональное наполнение*. Москва, Наука, 1986, с. 48–62.

[13] Александров А.А., Димитриенко Ю.И. Математическое и компьютерное моделирование — основа современных инженерных наук. *Математическое моделирование и численные методы*, 2014, № 1 (1), с. 3–4.

[14] Ефимов В.М. *Низкоэнергетические свойства трех резонансно взаимодействующих частиц*. Ленинград, ЛИЯФ, 1978, 24 с., препринт ЛИЯФ № 436.
[15] Никитин Е.Е. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Москва, Химия, 1970, 455 с.
[16] Азриель В.М., Колесникова Л.И., Русин Л.Ю. Статистическая динамика прямой трехтельной рекомбинации тяжелых ионов в присутствии атомов аргона и ксенона. *Химическая физика*, 2016, т. 35, № 8, с. 3–10.
[17] Perez-Rios J., Ragole S., Wang J., Greene C. Comparison of classical and quantal calculations of helium three-body recombination. *The Journal of chemical physics*, 2003, vol. 140, no. 4, pp. 044307-1–044307-12.
[18] Huber K.P., Gerzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. New Jersey, Academic Press, 1979, 727 p.
[19] Schultz G.J. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 1973 vol. 45, no. 3, pp. 423–486. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.423

Статья поступила в редакцию 12.02.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:
Позднеев С.А. Моделирование процессов атомной и молекулярной физики на основе квантовой теории рассеяния. *Математическое моделирование и численные методы*, 2017, № 1, с. 3–21.

Позднеев Сергей Алексеевич окончил физический факультет ЛГУ по специальности теоретическая физика (квантовая механика), д-р техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории фотохимических процессов ФИАН. Автор более 200 публикаций. Область научных интересов: математическая физика, квантовая механика, математическое моделирование. e-mail: sp46@mail.ru

Simulating atomic and molecular physics processes based on the quantum scattering theory

© S.A. Pozdneev

The Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991, Russia

The article introduces the methods and techniques of simulating various characteristics (such as cross-section, reaction rate etc.) of atomic and molecular physics elementary processes based on the quantum scattering theory within the system of several particles. We have analyzed the results of simulating the electrons and atoms processes of scattering by the diatomic and polyatomic molecules being in specific excited rovibrational states. The article considers different approximations necessary for constructing adequate models of the real physical systems consisting of several bodies which are applicable for both forward reactions and the reactions accompanied by the formation of the intermediate transition complex. We have compared the results of simulating the cross sections of the collisions between the electrons, atoms and molecules as well as between the molecules to the existing experimental data and calculations results of other researchers.

Keywords: *mathematical simulation, quantum scattering theory, elementary processes, Faddeyev's equations*

REFERENCES

[1] Basov N.G., Gavrikov V.F., Pozdneev S.A., Scheglov V.A. *Kvantovaya elektronika — Quantum Electronics,* 1987, vol. 14, no. 9, pp. 1772–1786.

[2] Basov N.G., Gavrikov V.F., Pozdneev S.A., Scheglov V.A. *Kvantovaya elektronika — Quantum Electronics,* 1987, vol. 14, no. 9, pp. 1787–1806.
[3] Christophorou L.G., ed. *Electron molecule interaction and their application*. New York, Academic Press, 1984, 681 p.
[4] Andrianov A.S., Vinogradov A.P., Dorofeyenko A.V., Zyablovskiy A.A., Lisyanskiy A.A., Pukhov A.A. *Kvantovaya nanoplazmonika* [Quantum nanoplasmonics]. Dolgoprudny, Intellekt Publ., 2015, 368 p.
[5] Smirnov B.M. *Fizika slaboionizovannogo gaza* [Physics of weakly ionized gas]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 416 p.
[6] Demkov Yu.N., Ostrovskiy V.N. *Metod potentsialov nulevogo radiusa v atomnoy fizike* [Zero radius potential method in atomic physics]. Leningrad, Leningrad State University Publ., 1975, 240 p.
[7] Merkuryev S.P., Faddeev L.D. *Kvantovaya teoriya rasseyaniya dlya sistem neskolkikh chastits* [Quantum scattering theory for the systems of several particles]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 398 p.
[8] Pozdneev S.A. *Primeneniye kvantovoy teorii rasseyaniya dlya raschetov protsessov yadernoy, atomnoy i molekulyarnoy fiziki* [Quantum scattering theory application for calculating the processes of nuclear, atomic and molecular physics]. Moscow, Yanus-K Publ., 2001, 412 p.
[9] Pozdneev S.A. *Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki — Journal of Experimental and Theoretical Physics,* 2000, vol. 117, no. 1, pp. 35–50.
[10] Pozdneev S.A. *Zhurnal eksperimentalnoy i teoreticheskoy fiziki — Journal of Experimental and Theoretical Physics,* 2004, vol. 126, no. 5, pp. 1051–1072.
[11] Pozdneev S. *Physics Letters B*, 1983, vol. 125, no. 5, pp. 355–358.
[12] Pozdneev S.A. *PPP dlya resheniya sistem integralnykh i integrodifferentsialnykh uravneniy kvantovoy zadachi trekh tel. Pakety prikladnykh programm: Funktsionalnoe napolneniye* [Application program package for solving the system of integral and integro-differential equations of quantum three-body problem. Application program packages: functionality]. Moscow, Nauka Publ., 1986, pp. 48–62.
[13] Aleksandrov A.A., Dimitrienko Yu.I. *Matematicheskoye modelirovanie i chislennye metody — Mathematical Modeling and Computational Methods*, 2014, no. 1 (1), pp. 3–4.
[14] Efimov V.M. *Preprinty LIYaF — PNPI Preprints,* 1978, no. 436, 24 p.
[15] Nikitin E.E. *Teoriya elementarnykh atomno-molekulyarnykh protsessov v gazakh* [The theory of elementary atomic-molecular processes in gases]. Moscow, Khimiya Publ., 1970, 455 p.
[16] Azriyel V.M., Kolesnikova L.I., Rusin L.Yu. *Khimicheskaya fizika — Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 35, no. 8, pp. 3–10.
[17] Perez-Rios J., Ragole S., Wang J., Greene C. *The Journal of chemical physics*, 2003, vol. 140, no. 4, pp. 044307-1–044307-12.
[18] Huber K.P., Gerzberg G. *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*. New Jersey, Academic Press, 1979, 727 p.
[19] Schultz G.J. *Reviews of Modern Physics*, 1973 vol. 45, no. 3, pp. 423–486. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.423

Pozdneev S.A. graduated from the Physics Department of Leningrad State University with a degree in Theoretical Physics (Quantum Mechanics). Dr. Sc. (Eng.), Professor, Leading Research Scientist, Laboratory of Photochemical Processes, The Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Author of over 200 papers. Science research interests include: mathematical physics, quantum mechanics and mathematical simulation. e-mail: sp46@mail.ru