

На правах рукописи
УДК 539.186

Тюканов Алексей Станиславович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ
С МОЛЕКУЛАМИ

01.04.02 – теоретическая физика

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2002

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и астрономии
Российского государственного педагогического университета
имени А.И.Герцена.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук,
доцент Беляев Андрей
Константинович

Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук,
профессор Островский Валентин
Николаевич

– кандидат физико-математических наук
Оболенский Олег Игоревич

Ведущая организация – Институт химической физики РАН
имени Н.Н.Семенова

Защита состоится "___" ____ 2002 года в ___ часов на за-
седании диссертационного совета Д 212.199.21 по присуждению степе-
ни доктора физико-математических наук в Российском государствен-
ном педагогическом университете им. А.И.Герцена по адресу: 191186,
Санкт-Петербург, наб.р. Мойки, д.48, корпус 3, ауд.20.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
университета.

Автотреферат разослан "___" ____ 2002 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Н.И.Анисимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Теоретические исследования взаимодействия отрицательных ионов с молекулами, определяющих элементарные процессы, происходящие при медленных столкновениях ионов и молекул, представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Элементарные процессы определяют свойства газовых сред, например, в газовых лазерах, в атмосфере Земли, в фотосферах звезд, в низкотемпературной плазме и так далее. В связи с этим существует постоянная потребность в разработке и использовании надежных и наиболее точных методов определения параметров различных процессов, происходящих при атомных и молекулярных столкновениях, а также в проведении систематических расчетов таких характеристик процессов, как вероятностей переходов, сечений и констант скорости. Проведение систематических расчетов поверхностей потенциальной энергии отрицательно заряженных многоатомных ионов и вероятностей переходов также является актуальным.

Цель работы. Целью настоящей работы является систематическое исследование всех возможных процессов, происходящих при медленных столкновениях отрицательных ионов с молекулами, на примере столкновений отрицательных ионов водорода с молекулами водорода. В частности ставились следующие цели:

1. Рассчитать трехмерные поверхности потенциальной энергии и матричные элементы неадиабатического взаимодействия для нижних состояний столкновительного комплекса H_3^- во всем конфигурационном пространстве.

2. Определить возможные механизмы процесса отрыва электрона от отрицательного иона водорода при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами водорода, а также исследовать зависимость вероятности рассматриваемых переходов от относительной энергии столкновений и от начального колебательного квантового числа молекулы водорода.

3. Разработать и применить обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле для расчета поверхностей локальной комплексной потенциальной энергии для нижних синглетных состояний аниона H_3^- .

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Столкновительный отрицательно заряженный комплекс H_3^- обладает четырьмя взаимопересекающимися швами конических пересечений между поверхностями потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояний. Существование двух точек, в которых пересекаются все четыре шва, обусловлено симметрией столкновительного комплекса.

2. Динамика элементарных процессов, происходящих при столкновении отрицательных ионов водорода с молекулами водорода, обусловлена поверхностями потенциальной энергии основного и первого возбужденного синглетных состояний. Механизм отрыва электрона от отрицательного иона водорода при столкновении с молекулой водорода обусловлен неадиабатическими переходами между основным и первым возбужденным состояниями, а также квазистационарностью первого возбужденного состояния в широкой области конфигурационного пространства.

3. Вероятность разрушения отрицательного иона водорода при столкновении с молекулами водорода возрастает с увеличением колебательного квантового числа молекулы водорода в начальном состоянии.

4. Предложенный обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле, сочетающий проекционно-операторный формализм с фрагментацией электронного гамильтониана многоатомных молекул, позволяет рассчитать поверхности локальных и нелокальных комплексных потенциальных энергий как для связанных, так и для квазистационарных состояний отрицательных многоатомных ионов.

Научная новизна полученных результатов. Все результаты, включенные в диссертацию, являются новыми. В отличии от предыдущих работ, где рассчитывалась поверхность потенциальной энергии только для основного состояния комплекса H_3^- , в диссертации впервые проведены систематические расчеты трехмерных поверхностей потенциальной энергии и матричных элементов неадиабатичности как для основного, так и для электронно-возбужденных состояний комплекса H_3^- во всем конфигурационном пространстве, что позволило впер-

вые обнаружить четыре взаимопересекающиеся шва конических пересечений и предложить новые механизмы процессов, происходящих при столкновениях $H^- + H_2$. В отличии от предыдущих работ, где динамика коллинеарных столкновений $H^- + H_2$ рассматривалась на одной поверхности потенциальной энергии, в диссертации проведены динамические расчеты с учетом неадиабатических переходов. В результате в работе впервые исследована зависимость вероятности разрушения отрицательных ионов водорода при столкновении с молекулами водорода от энергии столкновений и от начального колебательного квантового числа молекулы H_2 . Полуэмпирический метод двухатомных комплексов в молекуле, развитый ранее для расчета поверхностей потенциальной энергии нейтральных и положительно заряженных многоатомных комплексов, обобщен на случай отрицательно заряженных многоатомных систем. Обобщенным методом впервые рассчитаны локальные комплексные потенциальные энергии аниона H_3^- .

Достоверность и научная обоснованность результатов диссертации обеспечивается четкой формулировкой изучаемых проблем, последовательным применением строгих математических методов, тщательным тестированием вычислительных программ, сопоставлением полученных результатов с результатами других теоретических исследований и с экспериментальными данными.

Практическая ценность работы. Результаты диссертации могут быть использованы в ряде прикладных областей физики и химии, таких как физика и химия низкотемпературной плазмы, астрофизика, физика атмосферы.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на научных семинарах кафедры теоретической физики и астрономии РГПУ им. А.И. Герцена, Института химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Физико-технического института РАН им. А.Ф. Иоффе, Технического университета Мюнхена (Германия), на международной конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 1997), на Европейской конференции по атомной и молекулярной физике (Сиена, 1998), на международной конференции по физике атомных

столкновений (Сендай, 1999), на международном конгрессе по квантовой химии (Аркашон, 2000).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 8 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка и 143 библиографические ссылки на литературу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы выбор темы и актуальность диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна полученных результатов, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена постановке задачи о взаимодействии отрицательных ионов с молекулами, а также расчетам поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и матричных элементов неадиабатического взаимодействия аниона H_3^- методом двухатомных комплексов в молекуле.

В первом параграфе сформулировано фундаментальное упрощение, используемое в подавляющем большинстве теоретических подходов теории столкновений, а именно, адиабатическое приближение о разделении электронного и ядерного движения, которое является базисом для теоретических рассмотрений процессов, происходящих при атомно-молекулярных столкновениях. Универсальность указанного разделения основывается на малом отношении массы электрона к массе ядра, позволяющем построить общий формализм теоретического исследования процессов столкновений, базирующийся на адиабатическом приближении. Используя идею о разделении движений электронов и ядер, задача решается в два этапа: 1) квантово-механическое рассмотрение движения электронов при фиксированных в пространстве положениях ядер образующейся квазимолекулы (так называемая квантово-химическая часть); 2) рассмотрение динамики ядер, используя характеристики ква-

зимолекулы, рассчитанные на первом этапе. Результатом решения квантово-химического этапа являются в общем случае многомерные поверхности потенциальной энергии различных квазимолекулярных состояний и ряд матричных элементов неадиабатических взаимодействий, определяющих неадиабатические переходы. Квантово-химическая часть практически всегда решается квантовыми методами. Динамическая часть решается различными методами: полностью квантово-механически, полуклассически или классически. В результате решения динамической части определяются вероятности переходов, дифференциальные и интегральные сечения, константы скорости процессов.

Во втором параграфе описан полуэмпирический метод двухатомных комплексов в молекуле (ДКМ), позволяющий рассчитывать поверхности потенциальной энергии и неадиабатические взаимодействия многоатомных систем на основе информации о двухатомных и одноатомных фрагментах. При этом расчет ППЭ многоатомных молекул сводится к диагонализации матрицы представления электронного гамильтониана следующего вида

$$\underline{\underline{H}} = \sum_{\alpha\beta} \underline{\underline{T}}^{\alpha\beta\dagger} \underline{\underline{V}}^{\alpha\beta} \underline{\underline{T}}^{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\gamma} \underline{\underline{V}}^{\gamma}, \quad (1)$$

где N – число ядер. Фрагментные матрицы $\underline{\underline{V}}^{\alpha\beta}$ и $\underline{\underline{V}}^{\gamma}$ являются диагональными и содержат собственные значения соответствующих фрагментных гамильтонианов. Матрицы $\underline{\underline{T}}^{\alpha\beta}$ содержат матричные элементы операторов унитарного преобразования от исходного многоатомного базиса к специальным фрагментным базисам, элементы которых построены из волновых функций, близких в некотором приближении, к собственным волновым функциям фрагментных гамильтонианов.

Метод ДКМ применен для расчета трехмерных ППЭ и матричных элементов неадиабатичности для нижних синглетных состояний комплекса H_3^- во всем конфигурационном пространстве. В качестве примера рассматриваемых поверхностей на рис. 1 приведены двумерные ППЭ основного и первого электронно-возбужденного состояний аниона H_3^- для коллинеарной конфигурации (группа симметрии $C_{\infty v}$).

Поверхность основного состояния имеет в общем случае три (на рис. 1 изображены только две) долины, асимптотически соответствую-

ющие взаимодействию $\text{H}^- + \text{H}_2(X^1\Sigma_g)$, неглубокую яму, которая имеет наибольшую глубину 0.055 эВ при коллинеарной геометрии квазимолекулы $r_{ab} = 1.4$ а.е., $r_{bc} = 4.38$ а.е., и точку перевала, величина которого минимальна также при коллинеарной геометрии и равна 0.624 эВ при $r_{ab} = r_{bc} = 1.74$ а.е. ППЭ основного состояния расположена, в основном, ниже поверхности нейтральной квазимолекулы H_3 , пересекая ее лишь при малых межъядерных расстояниях.

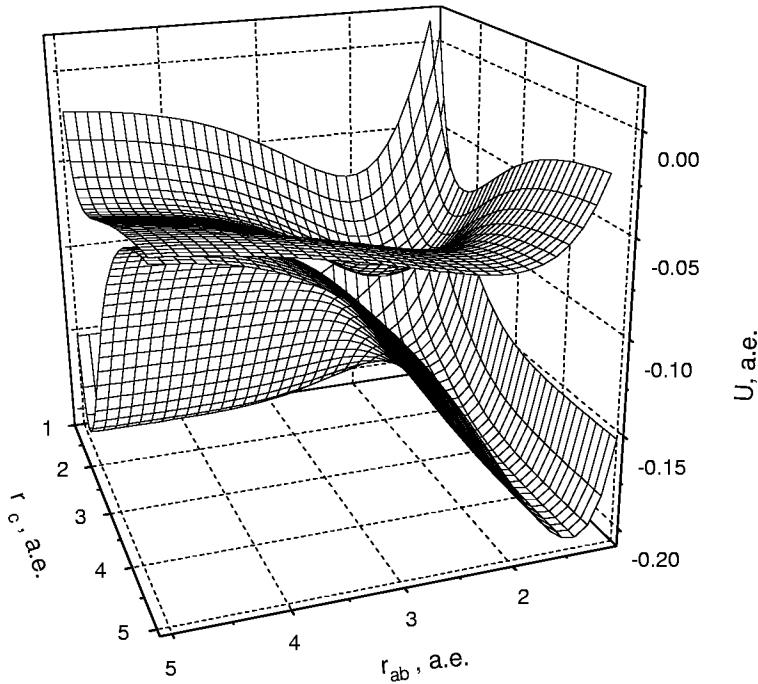


Рис. 1. Поверхности потенциальной энергии основного и первого электронно-возбужденного состояний комплекса H_3^- для коллинеарной конфигурации ($r_{\alpha\beta}$ – межъядерные расстояния).

Поверхность первого возбужденного состояния квазимолекулы H_3^- также имеет в общем случае три долины, асимптотически соответствующие квазистационарному состоянию $\text{H} + \text{H}_2(^2\Sigma_u^+)$. Характерной особенностью ППЭ первого возбужденного состояния является наличие глубокой потенциальной ямы 3.02 эВ при D_{3h} симметрии ($r_{ab} = r_{bc} = r_{ca} = 2.11$ а.е.). В отличие от основного состояния первое возбужденное состояние H_3^- является квазистационарным в широком интервале конфигурационного координатного пространства, включая асимптотические области.

Расчеты матричных элементов неадиабатического взаимодействия в рамках метода ДКМ осуществлялись по формуле

$$\langle \Psi_m | \frac{\partial}{\partial q} | \Psi_n \rangle = \frac{\langle \underline{m} | \frac{\partial \underline{H}}{\partial q} | \underline{n} \rangle}{V_n - V_m}, \quad (2)$$

где q – любая ядерная координата, $|\underline{m}\rangle$ и $|\underline{n}\rangle$ – собственные векторы матрицы представления электронного гамильтониана в методе ДКМ \underline{H} , определенной выражением (1), с собственными значениями V_m и V_n , соответственно.

На основе проведенных расчетов определены и локализованы области неадиабатичности. Обнаружены и объяснены четыре шва конических пересечений между ППЭ основного и первого электронно-возбужденного синглетного состояний. Показано, что все четыре шва взаимопересекаются в двух точках. Сделан вывод о том, что одновременное пересечение четырех швов конических пересечений является общим свойством симметричных анионов X_3^- . Показано, что столкновительный комплекс H_3^- обладает следующими наиболее значимыми для динамики областями неадиабатичности:

- 1) области равенства двух межъядерных расстояний $r_{\alpha\beta} = r_{\beta\gamma}$ (кроме группы симметрии C_{2v});
- 2) области конических пересечений;
- 3) асимптотические области, в которых одно из межъядерных расстояний $r_{\alpha\beta} = 4.9$ a.e., а остальные велики;
- 4) области малых межъядерных расстояний ($r_{\alpha\beta} < 1$ a.e.).

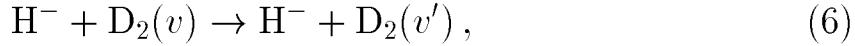
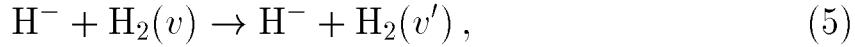
Две последние области неадиабатичности достигаются квазимолекулой только при больших энергиях столкновений и при достаточно больших колебательных квантовых числах молекулы H_2 ($v > 12$). Таким образом, практически только две первые указанные выше области неадиабатичности влияют на процессы, происходящие при медленных столкновениях $H^- + H_2$.

Во второй главе методом классических траекторий исследована динамика коллинеарных столкновений отрицательных ионов водорода с молекулами водорода. В частности, рассчитаны вероятности переходов в следующих процессах:

– реакции замещения (с колебательным возбуждением и без возбуждения)

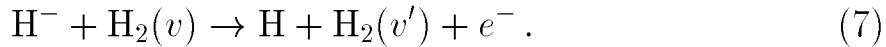


– процессов неупругого колебательного возбуждения (без перестройки ядер)



где v и v' – квантовые числа колебательных состояний молекул водорода до и после столкновений. Проведенные расчеты, в частности, позволили определить пороги реакций (3) и (4), значения которых хорошо согласуются с точными квантовыми расчетами.

Проведено исследование процесса разрушения отрицательных ионов водорода при столкновениях с колебательно-возбужденными молекулами водорода



На основании рассчитанных ППЭ и матричных элементов неадиабатичности между основным и первым электронно-возбужденным синглетным состояниями комплекса H_3^- предложен неадиабатический механизм процесса (7), связанный с неадиабатическими переходами между основным и первым возбужденным состояниями и с квазистационарностью возбужденного состояния. Предложенный механизм является альтернативным прямому механизму, связанному с квазистационарностью основного состояния. Расчеты классических траекторий позволили установить, что неадиабатический механизм доминирует над прямым. Анализ рассчитанных в первой главе матричных элементов неадиабатичности между основным и первым электронно-возбужденным состояниями показал возможность использования модели Ланду-Зинера для оценки вероятности неадиабатических переходов.

Для получения средних значений вероятности неадиабатического перехода из основного в первое возбужденное состояние квазимолекулы H_3^- вероятности перехода, вычисленные в рамках модели Ландау-Зинера, усреднялись по всем рассчитываемым траекториям.

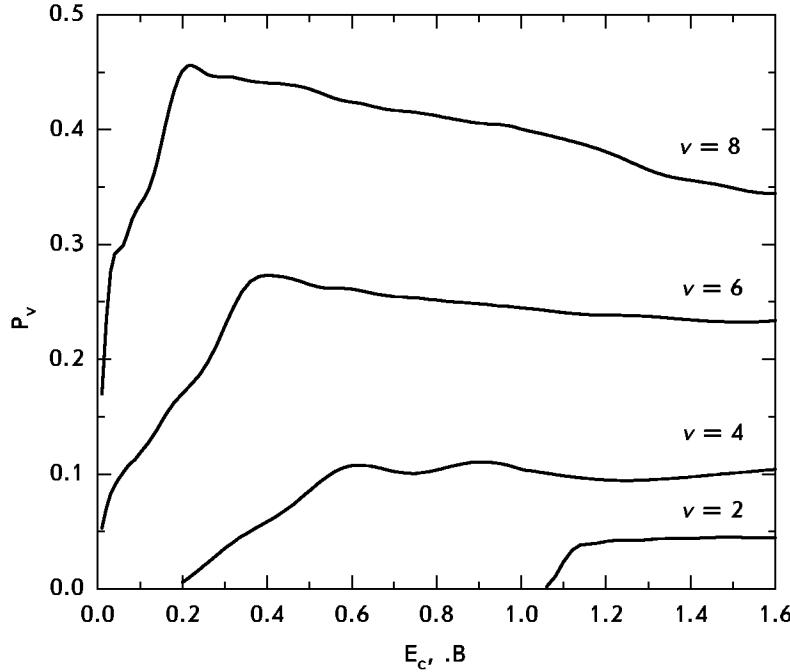


Рис. 2. Вероятности разрушения H^- при коллинеарных столкновениях с $H_2(v)$ как функции энергии столкновения для начальных колебательных квантовых чисел молекулы водорода $v = 2$, $v = 4$, $v = 6$ и $v = 8$.

Вероятности процесса разрушения H^- при столкновении с молекулами H_2 как функции от энергии столкновения показаны на рис. 2 для разных значений начальных колебательных квантовых чисел v молекулы H_2 . Видно, что увеличение начального колебательного квантового числа v приводит к увеличению вероятности перехода в процессе (7), что имеет ясное физическое объяснение. Динамические расчеты показывают, что с увеличением v классические траектории пересекают область неадиабатичности (линия $R = 1.5 r$) при больших значениях R и r . В то же время с увеличением r уменьшается расщепление между ППЭ основного и первого возбужденного состояний, что приводит к увеличению вероятности неадиабатического перехода, а следовательно, и к увеличению вероятности реакции отрыва электрона.

В третьей главе предложен обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле (ОДКМ), сочетающий проекционно-операторный формализм теории столкновений с фрагментацией электронного га-

мильтониана многоатомных молекул. В основе подхода лежит рассмотрение дискретных состояний, взаимодействующих с состояниями непрерывного спектра.

В рамках проекционно-операторного формализма электронный гамильтониан многоатомного аниона имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & \sum_i |\tilde{\Psi}_{d_i}\rangle \tilde{V}_{d_i} \langle \tilde{\Psi}_{d_i}| + \sum_{\tau} \int k dk d\Omega_k |\tilde{\Psi}_{n_{\tau}}\rangle |k\rangle (\tilde{V}_{n_{\tau}} + E_k) \langle k| \langle \tilde{\Psi}_{n_{\tau}}| \\ & + \sum_{i, \tau} \int k dk d\Omega_k (|\tilde{\Psi}_{d_i}\rangle \tilde{V}_{d_i, n_{\tau} k} \langle \tilde{\Psi}_{n_{\tau}}| \langle k| + |\tilde{\Psi}_{n_{\tau}}\rangle |k\rangle \tilde{V}_{n_{\tau} k, d_i} \langle \tilde{\Psi}_{d_i}|), \end{aligned} \quad (8)$$

где $|\tilde{\Psi}_{d_i}\rangle$ – дискретные состояния многоатомного аниона; $|\tilde{\Psi}_{n_{\tau}}\rangle$ – состояния нейтральной квазимолекулы с соответствующими адиабатическими волновыми функциями; $|k\rangle$ – состояние рассеиваемого электрона с определенным волновым числом k ; \tilde{V}_{d_i} – энергии дискретных состояний многоатомного аниона; $\tilde{V}_{n_{\tau}}$ – адиабатические энергии нейтральной многоатомной квазимолекулы; $\tilde{V}_{n_{\tau} k, d_i}$ – матричные элементы взаимодействия дискретных состояний с состояниями непрерывного спектра $|\tilde{\Phi}_{n_{\tau} k}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n_{\tau}}\rangle |k\rangle$.

Для определения энергий дискретных состояний многоатомного аниона и матричных элементов взаимодействия этих состояний с состояниями непрерывного спектра в работе предложен подход, опирающийся на фрагментацию электронного гамильтониана. Это позволяет выразить указанные величины через энергии дискретных состояний и матричные элементы взаимодействия дискретных состояний с континуумами двухатомных фрагментов.

Энергии дискретных состояний многоатомного аниона определяются следующим выражением

$$\tilde{V}_d = \underline{\underline{U}} \underline{\underline{H}_d} \underline{\underline{U}}^{\dagger}, \quad (9)$$

где $\underline{\underline{U}}$ – матрица оператора унитарного преобразования, диагонализирующего матрицу $\underline{\underline{H}_d}$. Матрица $\underline{\underline{H}_d}$ определена выражением

$$\underline{\underline{H}_d} = \sum_{\alpha\beta} \underline{\underline{D}}^{\alpha\beta\dagger} \underline{\underline{V}_d}^{\alpha\beta} \underline{\underline{D}}^{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\alpha} \underline{\underline{V}_d}^{\alpha} \quad (10)$$

где $\underline{\underline{V}_d}^{\alpha\beta}$ – диагональная матрица, построенная из термов дискретных состояний $V_{d_j}^{\alpha\beta}$ соответствующего двухатомного отрицательно заряженного фрагмента $\alpha\beta$; $\underline{\underline{D}}^{\alpha\beta}$ – матрицы операторов унитарного преобразования волновых функций дискретных состояний исходного многоатомного базиса метода ДКМ к элементам специальных фрагментных базисов. Матрица $\underline{\underline{H}_d}$ имеет такой же вид, как и в рамках стандартного метода ДКМ [см. формулу (1)] с той лишь разницей, что в формуле (10) используются энергии дискретных состояний вместо положений резонансов для двухатомных анионов.

Адиабатические энергии многоатомной нейтральной квазимолекулы \tilde{V}_{n_τ} , в принципе, могут быть определены путем вариационных расчетов. Однако, для построения матричных элементов взаимодействия дискретных состояний с континуумами многоатомного аниона, в предлагаемом подходе необходимо знать матрицу $\underline{\underline{W}}$ оператора унитарного преобразования к адиабатическим волновым функциям нейтральной многоатомной квазимолекулы, которые являются собственными функциями соответствующего гамильтониана, а также матрицы $\underline{\underline{C}}^{\alpha\beta}$ операторов унитарного преобразования волновых функций состояний непрерывного спектра исходного многоатомного базиса метода ДКМ к элементам специальных фрагментных базисов. Для нахождения указанных матриц используется стандартный метод ДКМ и ППЭ нейтральной квазимолекулы \tilde{V}_{n_τ} определяются выражением

$$\underline{\underline{\tilde{V}_n}} = \underline{\underline{W}} \underline{\underline{H}_n} \underline{\underline{W}}^\dagger, \quad (11)$$

где матрица $\underline{\underline{H}_n}$ определена следующим образом

$$\underline{\underline{H}_n} = \sum_{\alpha\beta} \underline{\underline{C}}^{\alpha\beta\dagger} \underline{\underline{V}_n}^{\alpha\beta} \underline{\underline{C}}^{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\alpha} \underline{\underline{V}_n}^{\alpha} \quad (12)$$

где $\underline{\underline{V}_n}^{\alpha\beta}$ – диагональная матрица, построенная из адиабатических термов $V_{n_\lambda}^{\alpha\beta}$ нейтрального двухатомного фрагмента $\alpha\beta$.

Матрицы взаимодействия дискретных состояний с континуумами определены следующим образом

$$\underline{\underline{\tilde{V}_{dk}}} = \underline{\underline{U}} \left[\sum_{\alpha\beta} \underline{\underline{D}}^{\alpha\beta\dagger} \underline{\underline{V}_{dk}}^{\alpha\beta} \underline{\underline{C}}^{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\alpha} \underline{\underline{V}_{dk}}^{\alpha} \right] \underline{\underline{W}}^\dagger, \quad (13)$$

$$\underline{\tilde{V}_{kd}} = \underline{\tilde{V}_{dk}}^\dagger. \quad (14)$$

где $\underline{V_{dk}}^{\alpha\beta}$ – матрицы взаимодействий дискретных состояний с континуумами двухатомных отрицательно заряженных фрагментов.

Таким образом, обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле состоит в следующем: в рамках стандартного метода ДКМ по формуле (10) на основании данных о потенциальных энергиях дискретных состояний отрицательных двухатомных молекул строится матрица $\underline{H_d}$ расчета ППЭ дискретных состояний отрицательной многоатомной молекулы, диагонализация которой дает поверхности \tilde{V}_{d_j} и матрицу преобразования \underline{U} ; аналогичным образом, по формуле (12) строится матрица $\underline{H_n}$ для расчета ППЭ \tilde{V}_{n_τ} нейтральной многоатомной молекулы и матрицы преобразования \underline{W} ; состояния континуумов отсчитываются от поверхностей \tilde{V}_{n_τ} ; затем по формуле (13) рассчитываются матричные элементы взаимодействия дискретных состояний с континуумами; окончательно, в рамках проекционно-операторного формализма строится электронный гамильтониан по формуле (8).

Определив локальные потенциальные энергии через полюса T -матрицы на комплексной плоскости k , можно показать, что в случае нескольких дискретных состояний и нескольких континуумов положения резонансов, а также энергии связанных состояний определяются корнями следующего уравнения

$$\det \left| \left[\frac{k^2}{2} + \tilde{V}_{n_0} \right] \underline{I} - \underline{\tilde{V}_d}(\mathbf{R}) - \underline{\underline{F}}^t(\mathbf{R}, k) \right| = 0, \quad (15)$$

где элементы матрицы $\underline{\underline{F}}^t(k)$ определены суммированием по континуумам

$$F_{ij}^t(\mathbf{R}, k) = \sum_\tau F_{ij}^\tau(\mathbf{R}, k), \quad (16)$$

$$F_{ij}^\tau(\mathbf{R}, k) = \int k' dk' d\Omega_{k'} \frac{\tilde{V}_{d_i, n_\tau k'}(\mathbf{R}) \tilde{V}_{n_\tau k', d_j}(\mathbf{R})}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2}}. \quad (17)$$

При этом локальная комплексная потенциальная энергия равна

$$V_{\text{res}}(\mathbf{R}) = \frac{k_{\text{res}}^2}{2} + \tilde{V}_{n_0}(\mathbf{R}), \quad (18)$$

здесь $\frac{1}{2}k_{\text{res}}^2$ – энергия электрона, являющаяся решением уравнения (15), отсчитанная от континуума \tilde{V}_{n_0} . Можно показать, что если $\text{Re}(\frac{1}{2}k^2) \leq 0$, то потенциальная энергия V_{res} оказывается вещественной и соответствует связанному состоянию; если $\text{Re}(\frac{1}{2}k^2) > 0$, то потенциальная энергия является комплексной, а описываемое состояние соответствует резонансу рассеяния электрона на многоатомной молекуле.

Применение предложенного метода к аниону H_3^- описано в параграфе 3.3. На основании нелокальных моделей резонансов H_2^- (${}^2\Sigma_{g,u}^+$) рассеяния электрона на молекуле H_2 , описанных в параграфе 3.4, рассчитаны как вещественные части локальных комплексных потенциальных энергий, так и квазистационарные ширины основного и первого электронно-возбужденного синглетных состояний аниона H_3^- для коллинеарной геометрии.

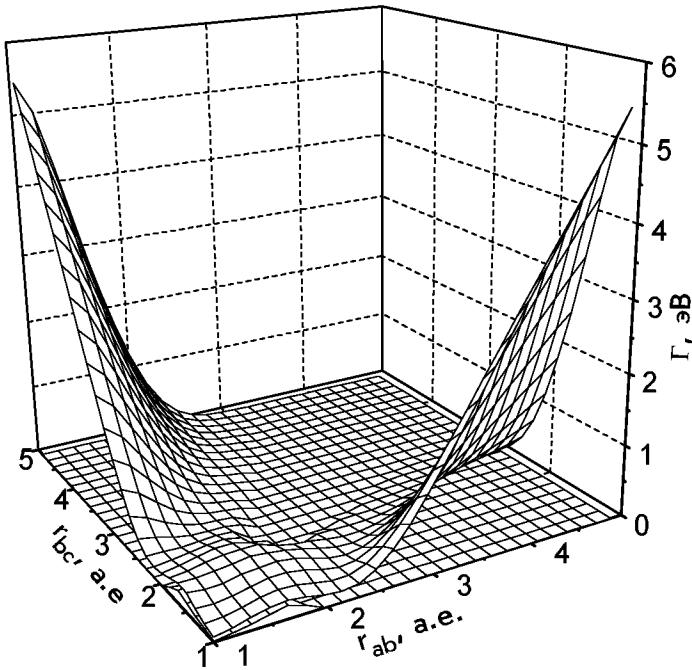


Рис. 3. Квазистационарные ширины основного (нижняя поверхность) и первого электронно-возбужденного (верхняя поверхность) состояний комплекса H_3^- для коллинеарной конфигурации.

Общее поведение рассчитанных вещественных частей локальных комплексных потенциальных энергий совпадает с ППЭ, рассчитанными

стандартным методом ДКМ и показанными на рис. 1. Квазистационарные ширины основного и первого электронно-возбужденного синглетных состояний аниона H_3^- для коллинеарной геометрии представлены на рис. 3.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Стандартным методом двухатомных комплексов в молекуле проведены систематические расчеты поверхностей потенциальной энергии и неадиабатических взаимодействий для основного и низших электронно-возбужденных синглетных состояний столкновительного комплекса H_3^- во всем конфигурационном пространстве. Локализованы области неадиабатичности, в частности, обнаружены 4 взаимопересекающиеся шва конических пересечений поверхностей потенциальной энергии основного и первого электронно-возбужденного синглетного состояний квазимолекулы H_3^- .

2. Процессы перестройки ядер и колебательного возбуждения при столкновениях отрицательных ионов водорода с различными изотопами молекул водорода исследованы методом классических траекторий. Проведенные исследования позволили на качественном уровне объяснить результаты экспериментов.

3. Исследован процесс разрушения отрицательных ионов водорода при столкновениях с колебательно-возбужденными молекулами водорода. Предложен механизм процесса, связанный с неадиабатическими переходами между основным и первым электронно-возбужденным состояниями квазимолекулы H_3^- и с квазистационарностью возбужденного состояния. Показано, что неадиабатический механизм доминирует над прямым механизмом, связанным с квазистационарностью основного состояния. Получены зависимости вероятности разрушения H^- при столкновении с молекулами водорода как функции энергии столкновения для различных начальных колебательных состояний молекулы водорода.

4. Предложен обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле, сочетающий проекционно-операторный формализм с фрагментацией электронного гамильтонiana многоатомных молекул. Указанный

метод дает возможность исследовать как отрицательные многоатомные молекулы, так и резонансы рассеяния электронов на многоатомных молекулах. Предложенный метод позволяет рассчитывать поверхности потенциальных энергий дискретных состояний и взаимодействий этих состояний с электронными континуумами как функции от межъядерных расстояний и от электронных энергий, исходя из данных о резонансах рассеяния электронов на двухатомных молекулах, что в свою очередь позволяет определять как нелокальные, так и локальные комплексные потенциальные энергии отрицательных многоатомных комплексов.

5. Обобщенным методом двухатомных комплексов в молекуле с учетом построенных в настоящей работе нелокальных моделей резонансов H_2^- ($^2\Sigma_{g,u}^+$) рассеяния электронов на молекуле водорода, рассчитаны вещественные части локальных комплексных потенциальных энергий, а также квазистационарные ширины основного и первого электронно-возбужденного состояний аниона H_3^- при коллинеарной геометрии ядер.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Belyaev A.K., Tiukanov A.S. Diatomics-in-molecules study of the ground and excited states of H_3^- . //Chem. Phys. -1997. -V.220. N 1-2. - P.43-52.

2. Тюканов А.С. Механизм разрушения H^- при столкновении с молекулами H_2 . //Материалы XXXV международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс". Новосибирск, 1997. -C.151-152.

3. Belyaev A.K., Tiukanov A.S. Theoretical study of negative hydrogen ion – hydrogen molecule collisions. //Contributed papers of 6th EPS Conference on Atomic and Molecular Physics, Siena, Italy, 14-18 July, 1998. -V.22D, -P.83.

4. Belyaev A.K., Tiukanov A.S. Nonadiabatic processes in $H^- + H_2$ collisions. //Contributed papers of 21st International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, July 22-27, Sendai, Japan, 1999. -V.2. -P.660.

5. Belyaev A.K., Tiukanov A.S. On nonadiabatic effects in $H^- + H_2$ collisions. //Chem. Phys. Lett. -1999. -V.302. -P.65-72.

6. Беляев А.К., Тюканов А.С. Разрушение отрицательных ионов водорода при столкновениях с молекулами водорода. //Хим. физ. -1999. -Т.18. -N7. -C.56-63.

7. Aguillon F., Belyaev A.K., Sizun M., Sidis V., Tiukanov A.S. Reactive and detachment processes in low-energy H^-+H_2 collisions. //Contributed papers of DYNAM 2000 Satellite meeting of Xth International Congress of Quantum Chemistry. Arcachon, France, June 5-1, 2000. -P.P20.

8. Belyaev A.K., Tiukanov A.S., Domcke W. Generalized diatomics-in-molecules method for polyatomic anions. //Phys. Rev. A -2002. -V.65. - P.012508-1-012508-15.

Личный вклад автора в получении научных результатов состоит в том, что им проанализированы публикации по теме исследования, самостоятельно разработаны алгоритмы, составлены программы и проведены численные расчеты. Совместно с научным руководителем и соавторами выбраны объект и предмет исследования, выбраны методы решения, проведен анализ результатов. В работах [1,3-6] автором диссертации составлены вычислительные программы и проведены численные расчеты, совместно с Беляевым А.К. проанализированы результаты. В работе [7] автором диссертации проведены расчеты поверхностей потенциальной энергии и матричных элементов неадиабатического взаимодействия столкновительного комплекса H_3^- , соавторами осуществлены расчеты вероятностей переходов в процессах перестройки ядер и колебательного возбуждения с учетом канала отрыва электрона, происходящих при столкновениях отрицательных ионов водорода с молекулами водорода. В работе [8] автором диссертации совместно с Беляевым А.К. разработан и описан обобщенный метод двухатомных комплексов в молекуле, проведены расчеты поверхностей локальных комплексных потенциальных энергий аниона H_3^- ; Domcke W. принадлежит изложение проекционно-операторного формализма описания резонансов рассеяния электронов на двухатомных молекулах.