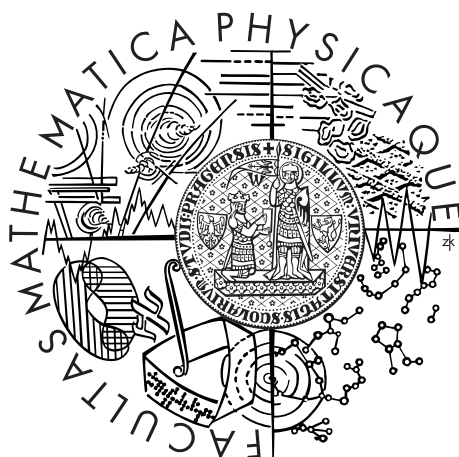


Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jan Dvořák

Elementární atomové srážkové procesy v raném vesmíru

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2015

Poděkování

Chtěl bych na tomto místě poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce doc. RNDr. M. Čížkovi, Ph.D. za jeho vřelé a trpělivé vysvětlení fyzikální problematiky, odborné rady a připomínky.

Rovněž děkuji RNDr. K. Houfkovi, Ph.D. za poskytnutí výsledků kvantově chemických výpočtů.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Elementární atomové srážkové procesy v raném vesmíru

Autor: Jan Dvořák

Katedra: Ústav teoretické fyziky

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D., Ústav teoretické fyziky

Abstrakt: Práce se zabývá kvantovou teorií rozptylu aplikovanou na reaktivní dvoučásticové srážky atomů a iontů v lokální aproximaci. Takovéto reakce významně ovlivnily vývoj raného vesmíru. Konkrétně jsou zde uvedeny vypočítané neelastické účinné průřezy dvou reakcí asociativního odtržení Li^- a H , resp. Li a H^- . Křivky potenciální energie byly získány z programového balíku pro kvantově chemické výpočty MOLPRO. Při řešení radiální Schrödingerovy rovnice s lokálním komplexním potenciálem byla použita Numerovova metoda. Účinné průřezy byly spočítány z komplexního fázového posunutí určeného z navázání numerického řešení na asymptotické řešení.

Klíčová slova: kvantová teorie rozptylu, neelastické a reaktivní srážky, hydrid lithný

Title: Elementary atomic collision processes in early Universe

Author: Jan Dvořák

Department: Institute of Theoretical Physics

Supervisor: doc. RNDr. Martin Čížek, Ph.D., Institute of Theoretical Physics

Abstract: The thesis discusses quantum scattering theory and its application on reactive collisions of two atoms and ions in the local approximation. These reactions significantly influenced the evolution of the early Universe. Specifically the thesis deals with inelastic cross sections of two associative detachment processes of Li^- with H and Li with H^- . Potential energy surfaces were calculated by using the MOLPRO package of ab initio programs. Numerov method was used to solve radial Schrödinger equation with a local complex potential. Cross sections were computed from a complex phase shift determined from asymptotic condition.

Keywords: quantum scattering theory, inelastic and reactive collisions, lithium hydride

Obsah

Úvod	2
1 Atomové a molekulární procesy v raném vesmíru	3
1.1 Vývoj raného vesmíru	3
1.2 Atomové a molekulární procesy a jejich význam na vývoj vesmíru	4
1.3 Hydrid lithný	5
2 Teorie nízkoenergetických srážek atomů a iontů	7
2.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace	7
2.2 Dynamika jader	8
2.3 Srážkové procesy a účinné průřezy	9
2.4 Lokální komplexní potenciály	10
2.4.1 Kvantově chemické výpočty interakčních potenciálů	11
2.4.2 Extrapolace interakčních potenciálů do $R \rightarrow +\infty$	11
2.4.3 Extrapolace interakčních potenciálů do $R \rightarrow 0$	13
2.4.4 Kvalita kvantově chemických výpočtů	13
2.4.5 Lokální šířky	14
2.5 Numerické řešení dynamiky jader	16
2.5.1 Numerovova metoda	16
2.5.2 Přesnost numerických výpočtů	17
2.5.3 Poznámky k numerickým výpočtům	18
3 Účinné průřezy reakcí	20
3.1 Ověření numerického modelu na reaktivní srážce H a H^-	20
3.2 $Li^- + H \rightarrow LiH + e^-$	22
3.2.1 Účinné průřezy	22
3.2.2 Testování citlivosti na numerické parametry	23
3.2.3 Testování citlivosti na fyzikální parametry	24
3.3 $Li + H^- \rightarrow LiH + e^-$	28
3.3.1 Účinné průřezy	28
3.3.2 Testování citlivosti na numerické parametry	30
3.3.3 Testování citlivosti na fyzikální parametry	32
Závěr	34
Seznam použité literatury	35
Seznam tabulek	37

Úvod

Atomová, molekulová a optická fyzika se uplatňuje v široké třídě aplikací. Významnou roli sehrává i v astrofyzice, kde umožňuje popsat atomové a molekulární procesy, které probíhaly v raném vesmíru. Znalost účinných průřezů těchto procesů hraje důležitou roli při pochopení evoluce vesmíru, a tím i vzniku prvních kosmologických objektů, jakými byly první hvězdy a protogalaxie.

V posledních zhruba dvaceti letech je věnována pozornost dříve opomíjenému lithiu, zejména molekule hydridu lithného LiH, avšak stále není dostatek relevantních dat pro jednotlivé reakce. Hlavní cíl této bakalářské práce je spočítat neelastické účinné průřezy dvou reakcí asociativního odtržení Li^- a H, resp. Li a H^- , které zatím nejsou k dispozici. Tyto reakce jsou jedny z několika možných procesů, při kterých vznikala výše zmíněná molekula LiH.

Detailnější popis atomových a molekulárních procesů a jejich význam na vývoj vesmíru lze nalézt v první kapitole, kde jsou rovněž podrobněji prodiskutovány reakce, jejichž studiem se tato bakalářská práce bude zabývat. Teorie umožňující popsat dvoučásticové reaktivní srážky atomů a iontů při nízkých energiích je vyložena v první polovině druhé kapitoly. Neelastické procesy jsou zahrnuty v lokální aproximaci. Druhá polovina druhé kapitoly popisuje efektivní interakční potenciály elektronických stavů molekuly LiH, resp. molekulárního iontu LiH^- a numerické metody použité při výpočtech vibrační dynamiky jader, tj. zejména Numerovovu metodu využitou k řešení radiální Schrödingerovy rovnice. A konečně třetí kapitola uvádí spočítané neelastické účinné průřezy spolu s jejich fyzikální interpretací, též i diskuzi vlivu numerických a fyzikálních parametrů. Pozornost je také věnována ověření numerického modelu při výpočtu známých účinných průřezů asociativního odtržení H a H^- .

V případě, že má čtenář větší zájem o studovanou problematiku, může nalézt další informace v článcích S. Leppa *et al.* [1] a S. Glovera *et al.* [2], které shrnují významné atomové a molekulární procesy v raném vesmíru. Kvantová fyzika atomů a molekul je podrobně vyložena např. v knize B. Bransdena a C. Joachina [3].

1. Atomové a molekulární procesy v raném vesmíru

První kapitola se stručně zabývá fyzikální situací v raném vesmíru, vlivem atomových a molekulárních procesů na další vývoj a podrobněji procesy zahrnující molekulu hydridu lithného. Mnohem detailnější popis lze nalézt např. v článcích S. Leppa *et al.* [1] a S. Glovera *et al.* [2].

1.1 Vývoj raného vesmíru

Po Velkém třesku byl vesmír velmi horký a hustý, což umožňovalo přežití protonů a neutronů pouze jako volných částic. Jádra těžších částic byla okamžitě zničena absorpcí γ -záření. Několik minut po Velkém třesku vesmír vychladl natolik, aby mohla nastat tzv. kosmologická nukleosyntéza. Termální energie fotonů klesla pod 80 keV, dostatečně na to, aby jádra mohla přežít. Jádra vodíku, tj. volné protony, stále ještě tvořila 76 % hmotnosti veškeré baryonové hmoty, jádra helia 24 %. Vzniklo i stopové množství jader deuteria, helia ^3He a lithia ^7Li . Vysvětlení relativního zastoupení těchto prvků v raném vesmíru patří k jednomu z velkých úspěchů teorie Velkého třesku. Na počátku vesmíru existovaly pouze výše zmíněné tři prvky, těžší vznikly až mnohem později v jádrech prvních hvězd.

V zářivém období byl vesmír ionizovaný a stále vysoce homogenní, bez struktur jako jsou galaxie či klastry galaxií pozorovatelné dnes. Teplota zůstávala pořád natolik vysoká, že nedovolovala vznik neutrálních atomů a molekul, tj. neexistovaly žádné vázané elektrony. Díky energii předávané Comptonovým rozptylem se hmota udržovala v tepelné rovnováze se zářením.

V rekombinační epoše vesmír prošel změnou z ionizovaného plazmatu do stavu téměř neutrálního plynu. Pořadí, v jakém různé druhy částic rekombinovaly, bylo ovlivněno ionizačním potenciálem. Nejvyšší ionizační potenciál z částic vyskytujících se v tomto období mělo Li^{2+} , proto také jako první rekombinovalo z Li^{3+} navázáním elektronu. Další v pořadí podle S. Leppa *et al.* [1] byly Li^+ , He^+ , He, H a Li. A tedy prvním neutrálním atomem se stalo helium. Během rekombinace vodíku vzniklo reliktní záření. Ovšem nedocházelo pouze k rekombinaci, záření mělo stále dostatek energie k reionizaci neutrálních atomů či rekombinovaných iontů. Taktéž k úplné rekombinaci všech částic nedošlo, neboť počet volných elektronů zejména po rekombinaci vodíku velmi klesal, což značně prodlužovalo čas potřebný k úplnému rekombinování. V rozptýleném pregalaktickém plynu během rekombinační epochy začaly probíhat první chemické reakce mezi zbývajícími ionty, volnými elektrony a neutrálními atomy.

Po rekombinaci vodíku byl Comptonův rozptyl již příliš slabý, než aby udržel teplotu hmoty a záření stejnou. Původně pro záření neprůhledný vesmír se stal průhledným, fotony mohly urazit delší vzdálenosti a teploty hmoty a záření se začaly vyvíjet nezávisle. Teplota hmoty byla nejvíce kontrolována adiabatickou expanzí s přispěním atomových a molekulárních procesů. Po rekombinaci vodíku nastalo tzv. temné období, jelikož až do vzniku prvních hvězd neexistovaly žádné objekty, které by vesmír osvětlovaly. Vznik prvních hvězd a protogalaxií zapříčinil reionizaci mezihvězdného plynu.

1.2 Atomové a molekulární procesy a jejich význam na vývoj vesmíru

Když začaly probíhat první chemické reakce, bylo k dispozici pouze několik různých částic. Většina jader vodíku rekombinovala, jen malá část zůstala ionizována. Jak uvádí S. Glover *et al.* [2], relativní zastoupení deuteria D vzhledem k vodíku bylo $D/H \simeq 2,5 \cdot 10^{-5}$. Téměř veškeré helium se vyskytovalo ve formě ${}^4\text{He}$, jen malé množství i v izotopu ${}^3\text{He}$. Relativní zastoupení lithia, jehož většina zůstala ionizována ve formě Li^+ , bylo $\text{Li}/\text{H} \simeq 5 \cdot 10^{-10}$. Zastoupení zbývajících atomů či iontů bylo menší než 10^{-12} .

Zpočátku, kdy pregalaktický plyn byl velmi řídký (v rekombinační epoše hustota vodíku byla dle S. Leppa *et al.* [1] zhruba 10^3 cm^{-3}), byly tříčásticové reakce neefektivní. První molekuly a molekulární ionty vznikaly radiačními procesy. Protože helium prošlo rekombinací dříve než vodík, byly prvními molekulárními ionty HeH^+ a He_2^+ .

Jako první neutrální molekula se objevila molekula vodíku H_2 , která se zároveň stala nejhojněji zastoupenou. Její formování bylo umožněno několika způsoby. Po rekombinaci helia mohla vzniknout reakcemi zahrnující jako meziprodukty HeH^+ a H_2^+ . Nicméně tento způsob nebyl efektivní, protože v tomto období měly fotony stále dostatečnou energii k jejímu rozbití. Primárním způsobem vzniku H_2 byla radiační asociace H a H^+



následovaná reakcí výměny nábojů



Jiný významný způsob se skládal z radiačního zachytu vodíku a elektronu



a asociativním odtržením H a H^-



Efektivita zmíněných reakcí závisela na přítomnosti volných protonů a elektronů v pregalaktickém plynu.

Další poměrně hojně se vyskytující molekulou byla molekula HD , jež vznikala obdobnými reakcemi jako H_2 . K celkové chemii v raném vesmíru přispívalo dle S. Leppa *et al.* [1] 23 různých atomů, iontů a molekul, které se účastnily zhruba 200 reakcí.

Během rekombinační epochy se začaly ve vesmíru objevovat první odchylky od homogenity. Aby z pregalaktického plynu mohly vzniknout první kosmologické objekty, muselo dojít ke gravitačnímu kolapsu. Avšak při kolapsu narůstala hustota a teplota plynu a tím i tlak, který působil proti gravitaci. K dalšímu kolapsu je proto nutné vyzářit energii pomocí atomárního a molekulárního chlazení.

K atomárnímu chlazení docházelo při srážkách atomů s elektrony. Elektrony předáním části své kinetické energie excitovaly atomy, nejčastěji atomy vodíku



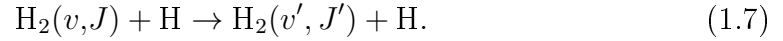
Následnou deexcitací atomu emisí fotonů



se z oblaku plynu odebírala energie.

Energetický rozdíl mezi základní a první excitovanou hladinou v atomech vodíku a helia je 10,2 eV, resp. 19,8 eV, a proto atomární chlazení mělo význam jen při vysokých teplotách. Chlazení pomocí atomů lithia bylo efektivní i při nižších teplotách (rozdíl hladin jen 1,8 eV), ale jeho relativní zastoupení bylo natolik malé, že nemělo větší význam.

K chlazení na nižší teploty byly třeba molekuly, z nichž nejvýznamnější byla molekula H_2 . Se zvyšující se hustotou pregalaktického oblaku docházelo častěji ke srážkám, při kterých se excitovaly rotační a vibrační hladiny molekul viz např. S. Lepp *et al.* [1]



Poté opět spontánní emisí docházelo k ochlazování plynu. Protože molekula H_2 nemá dipólový moment, emise fotonu je ovlivněna kvadrupólovým momentem, a proto je povolena změna J o 2 nebo 0, což snižuje efektivitu chlazení při nižších teplotách. Rozdíl rotačních hladin $J = 0$ a $J = 1$ je 15 meV, kdežto rozdíl $J = 0$ a $J = 2$ je 44 meV.

Při vyšších hustotách částic v pregalaktickém oblaku (nad 10^9 cm^{-3}) se stávala efektivní tvorba molekul H_2 pomocí tří částicové reakce



Na chlazení se podílely i jiné molekuly. Mnohem efektivnější bylo chlazení pomocí molekuly HD, neboť má na rozdíl od H_2 blíže položené rotační hladiny a nenulový dipólový moment, proto se J může měnit o 1.

1.3 Hydrid lithný

Vývoj vesmíru mohl být též ovlivněn procesy zahrnující molekulu hydridu lithného. LiH má velký dipólový moment, díky němuž silně interagovala s fotony reliktního záření, což se mohlo, jak poznamenává S. Glover *et al.* [2], projevit ve spektru. Nicméně dostatečné množství experimentálních a teoretických předpovědí pro většinu reakcí LiH není zatím k dispozici.

Hlavní způsob tvorby LiH byla radiační asociace základního stavu lithia s vodíkem



Další možností vzniku LiH tvořilo asociativní odtržení Li^- a H



a asociativní odtržení Li a H^-



Výše zmíněné reakce měly nezanedbatelný význam až v pozdějších dobách, kdy reliktní záření už nebylo schopné ničit anionty Li^- a H^- . Pro reakce (1.10) a (1.11) nejsou k dispozici žádné účinné průřezy, a proto studium obou reakcí bude obsahem následujících dvou kapitol.

Při vyšších teplotách byla molekula LiH účinně ničena reliktním zářením obráceným procesem (1.9), při nižších teplotách pak reakcí



Kvůli těmto reakcím a faktu, že většina lithia nezrekombinovala, ale zůstala ve formě Li^+ , bylo relativní zastoupení molekuly LiH velmi malé, dle S. Glovera *et al.* [2] menší než 10^{-17} , a tedy se zdá, že k vývoji raného vesmíru významněji nepřispěla.

2. Teorie nízkoenergetických srážek atomů a iontů

Vzorce v této i v další kapitole jsou uváděny v atomových jednotkách (a.u.), pokud není výslovně řečeno jinak.

V první polovině následující kapitoly je stručně popsána teorie nízkoenergetických dvoučásticových srážek atomů a iontů. Podrobnější výklad je možno nalézt např. v knize B. Bransdena a C. Joachaina [3], ze které bylo převážně čerpáno. Druhá polovina se zabývá konkrétním způsobem řešení elektronového problému a dynamiky jader pro studované reakce (1.10) a (1.11).

2.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Hamiltonova funkce dvouatomové molekuly je

$$\mathcal{H} = T_n + T_{el} + \mathcal{H}_{el}, \quad (2.1)$$

kde T_n a T_{el} je kinetická energie jader a elektronů. Člen \mathcal{H}_{el} obsahuje interakci jader a elektronů ve tvaru

$$\mathcal{H}_{el} = - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} + \sum_{i<j} \frac{1}{R_{ij}} + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad (2.2)$$

kde řecké indexy $\alpha = 1, 2$ značí jádra, indexy latinské $i = 1 - N$ elektrony, Z_α jsou náboje jader, $R_{\alpha i}$ vzdálenosti mezi příslušnými částicemi, $R \equiv R_{12}$ vzdálenost jader a $\vec{R}_\alpha, \vec{R}_i$ polohové vektory jader, resp. elektronů.

Idea Bornovy-Oppenheimerovy aproximace [4] spočívá v tom, že se elektrony pohybují mnohem rychleji než hmotnější jádra, což umožňuje rozdělit řešení stacionární Schrödingerovy rovnice s plným hamiltoniánem (2.1) na dvě části (viz např. L. Skála [5]). Nejprve lze řešit pohyb samotných elektronů v poli fixních jader, poté vibrační dynamiku jader v efektivním poli elektronů. Matematicky to odpovídá separaci celkové vlnové funkce Ψ na jadernou χ a elektronovou φ vlnovou funkci

$$\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_i) = \chi(\vec{R}_\alpha) \varphi_R(\vec{R}_i). \quad (2.3)$$

Rovnice

$$(T_{el} + \mathcal{H}_{el}) \varphi_R(\vec{R}_i) = V(R) \varphi_R(\vec{R}_i) \quad (2.4)$$

popisuje elektronový problém s pevnými polohami jader, kde $V(R)$ je efektivní interakční potenciál (křivka potenciální energie) závisející na vzdálenosti jader R . Elektronová vlnová funkce rovněž závisí parametricky na R .

Stacionární Schrödingerovu rovnici s hamiltoniánem (2.1) je možné upravit dosazením separované vlnové funkce (2.3) a rozepsáním kinetické energie jader na tvar

$$- \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left[\varphi_R(\vec{R}_i) \Delta_{\alpha} \chi(\vec{R}_{\alpha}) + 2(\nabla_{\alpha} \varphi_R(\vec{R}_i)) \cdot (\nabla_{\alpha} \chi(\vec{R}_{\alpha})) + \chi(\vec{R}_{\alpha}) \Delta_{\alpha} \varphi_R(\vec{R}_i) \right] + V(R) \chi(\vec{R}_{\alpha}) \varphi_R(\vec{R}_i) = E_{\text{celk}} \chi(\vec{R}_{\alpha}) \varphi_R(\vec{R}_i), \quad (2.5)$$

kde M_α jsou hmotnosti jader, E_{celk} celková energie molekuly.

Použitím Bornovy-Oppenheimerovy aproximace

$$\nabla_\alpha \varphi_R(\vec{R}_i) = 0, \Delta_\alpha \varphi_R(\vec{R}_i) = 0, \quad (2.6)$$

která viz např. L. Skála [5] předpokládá malé změny vlnové funkce elektronů při změně mezijaderné vzdálenosti, se rovnice (2.5) výrazně zjednoduší na

$$\left[-\sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha + V(R) \right] \chi(\vec{R}_\alpha) = E_{\text{celk}} \chi(\vec{R}_\alpha). \quad (2.7)$$

2.2 Dynamika jader

Hamiltonián popisující dynamiku jader dvouatomové molekuly \mathcal{H}_n má tvar (viz rovnice (2.7))

$$\mathcal{H}_n = -\frac{1}{2M_1} \Delta_1 - \frac{1}{2M_2} \Delta_2 + V(R). \quad (2.8)$$

Transformací souřadnic jader na souřadnice těžiště a relativní polohy je možné kinetickou energii jader separovat na příspěvek od těžiště (s indexem T) a příspěvek od relativního pohybu (bez indexu)

$$\mathcal{H}_n = -\frac{1}{2M} \Delta_T - \frac{1}{2\mu} \Delta + V(R), \quad (2.9)$$

kde

$$M = M_1 + M_2, \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.10)$$

jsou celková a redukovaná hmotnost jader. Celková energie molekuly je pak rovna součtu translační energie těžiště a energie relativního pohybu E , která zahrnuje vibrace a rotace molekuly.

Uvažováním pouze relativního pohybu, tj. přechodem do soustavy souřadné spojené s těžištěm, má Schrödingerova rovnice popisující relativní pohyb jader tvar

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \Delta + V(R) \right] \chi_{\text{rel}}(\vec{R}) = E \chi_{\text{rel}}(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Metoda parciálních vln vede k dalšímu zjednodušení rovnice (2.11). Interakční potenciál je sféricky symetrický, neboť závisí pouze na vzdálenosti jader. Z tohoto důvodu se dá vlnová funkce relativního pohybu jader $\chi_{\text{rel}}(\vec{R})$ faktorizovat ve sférických souřadnicích, kde úhlová část je popsána sférickými harmonickými funkcemi. Rozepsáním Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích lze dostat rovnici pro L -tou parciální vlnu ϕ_L

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d}{dR} - \frac{L(L+1)}{R^2} \right) + V(R) \right] \phi_L(R) = E \phi_L(R). \quad (2.12)$$

Použitím substituce $\psi_L(R) = R\phi_L(R)$ je možné (2.12) dále upravit na rovnici ve tvaru radiální Schrödingerovy rovnice

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + K^2 - \frac{L(L+1)}{R^2} - 2\mu V(R) \right] \psi_L(R) = 0 \quad (2.13)$$

s okrajovou podmínkou $\psi_L|_{R=0} = 0$, $K = \sqrt{2\mu E}$ je vlnové číslo, L kvantové číslo orbitálního momentu hybnosti.

2.3 Srážkové procesy a účinné průřezy

Při srážce dvou částic mohou nastat různé procesy. Nejjednodušším takovým procesem je elastický rozptyl



při kterém nedochází ke změnám kvantových stavů jednotlivých částic. Dále může nastat rozptyl neelastický, kdy dojde ke změně kvantového stavu (excitaci) alespoň jedné částice.

Studované procesy (1.10) a (1.11) jsou příkladem tzv. reakcí



kdy vzniknou nové částice Z a W lišící se od částic X a Y . Konkrétně v obou reakcích (1.10) a (1.11) přejde původně vázaný elektron do kontinua a vznikne neutrální molekula hydridu lithného.

Rovnice (2.13) popisuje pouze elastický rozptyl dvou částic, který byl převeden na rozptyl částice s hmotností μ na sféricky symetrickém potenciálu $V(R)$. Zjednodušené zahrnutí neelastických procesů je umožněno nahrazením reálného potenciálu $V(R)$ lokálním komplexním potenciálem

$$V_{\text{LCP}}(R) = V(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R), \quad (2.16)$$

kde Γ je tzv. lokální (rozpadová) šířka. Přesný popis reaktivních srážek představuje komplikovaný problém kvantové teorie několika částic.

Hamiltonián popisující relativní pohyb dvou jader s komplexním potenciálem již není hermitovský a z rovnice kontinuity pro časově nezávislou hustotu pravděpodobnosti $\rho = |\psi(R)|^2$ např. dle H. Friedricha [6] plyne

$$\nabla \cdot \vec{j} = -\Gamma(R)\rho, \quad (2.17)$$

což lze pro $\Gamma > 0$ interpretovat jako úbytek (absorpci) dopadajícího toku hustoty pravděpodobnosti \vec{j}

$$\vec{j} = \frac{1}{2i\mu} \left(\psi^* \frac{d\psi}{dR} - \psi \frac{d\psi^*}{dR} \right). \quad (2.18)$$

Srážkový proces dvou částic byl efektivně převeden na problém rozptylu na sféricky symetrickém komplexním potenciálu V_{LCP} . Pro výpočet účinných průřezů je

třeba znát komplexní fázové posunutí $\gamma = \delta + i\eta$ určené asymptotickým chováním parciální vlny ψ_L

$$\psi_L(R) \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} e^{-i\gamma} \sin(KR - \frac{\pi}{2}L + \gamma). \quad (2.19)$$

Výše zmíněná rovnice navíc volí normování funkce $\psi_L(R)$.

Fázové posunutí je možné určit navázáním řešení rovnice (2.13) na asymptotickou podmínku (2.19)

$$\left. \frac{d}{dR} \ln \psi_L(R) \right|_{R=R_c} = K \cot(KR_c - \frac{\pi}{2}L + \gamma) \quad (2.20)$$

v bodě $R = R_c$, pro který platí

$$K^2 \gg \frac{L(L+1)}{R_c^2} + 2\mu V_{\text{LCP}}(R_c) \quad (2.21)$$

nebo ekvivalentně

$$E \gg \frac{L(L+1)}{2\mu R_c^2} + V_{\text{LCP}}(R_c). \quad (2.22)$$

Podmínka pro fázové posunutí (2.20) se dá přepsat do tvaru

$$\tan(\gamma) = \frac{K \cos(KR_c - \frac{\pi}{2}L) - \xi \sin(KR_c - \frac{\pi}{2}L)}{K \sin(KR_c - \frac{\pi}{2}L) + \xi \cos(KR_c - \frac{\pi}{2}L)}, \quad (2.23)$$

kde $\xi = \left. \frac{d}{dR} \ln \psi_L(R) \right|_{R=R_c}$.

Účinné průřezy σ se dají spočítat jako součet parciálních účinných průřezů σ_L . Pro elastický účinný průřez σ^{el} platí

$$\sigma^{\text{el}} = \sum_{L=0}^{+\infty} \sigma_L^{\text{el}} = \frac{\pi}{K^2} \sum_{L=0}^{+\infty} (2L+1) |1 - e^{2i\delta} e^{-2\eta}|^2 \quad (2.24)$$

a neelastický (absorpční) účinný průřez σ^{neel} lze určit pomocí vztahu

$$\sigma^{\text{neel}} = \sum_{L=0}^{+\infty} \sigma_L^{\text{neel}} = \frac{\pi}{K^2} \sum_{L=0}^{+\infty} (2L+1) [1 - e^{-4\eta}]. \quad (2.25)$$

Totální účinný průřez σ^{tot} je pak roven jejich součtu

$$\sigma^{\text{tot}} = \sigma^{\text{el}} + \sigma^{\text{neel}}. \quad (2.26)$$

2.4 Lokální komplexní potenciály

Molekula LiH má sudý počet elektronů, tj. jedná se o tzv. singletní stav, neboť spinová multiplicita $2S+1$ (počet degenerovaných stavů s celkovým spinem S) je rovna jedné. Počet elektronů aniontu LiH⁻ je lichý, a proto je spinová multiplicita rovna dvěma, tj. dubletní stav.

O základním elektronickém stavu molekuly LiH bude dále referováno jako o singletním stavu, případně bude používáno spektroskopické značení $X^1\Sigma^+$. Základní stav LiH^- , pro který bude někdy používáno označení základní dubletní stav ($X^2\Sigma^+$), se disociuje na $\text{Li} + \text{H}^-$. Oproti tomu první excitovaný stav LiH^- , dále označován jako první excitovaný dubletní stav ($A^2\Sigma^+$), se disociuje na $\text{Li}^- + \text{H}$.

Následující podkapitola se bude zabývat lokálními komplexními potenciály (2.16) základního a prvního excitovaného stavu aniontu LiH^- , které je třeba znát pro výpočet účinných průřezů studovaných reakcí (1.10) a (1.11).

2.4.1 Kvantově chemické výpočty interakčních potenciálů

Elektronový problém (2.4) není analyticky řešitelný, je nutno použít numerické metody kvantové chemie. Efektivní interakční potenciály jak pro neutrální molekulu LiH, resp. pro molekulární iont LiH^- získané od K. Houfka [7] byly vypočteny pomocí kvantově chemického programového balíku MOLPRO [8]. Konkrétně byla použita multireferenční metoda konfigurační interakce (MRCI) [9] vycházející z multikonfigurační metody selfkonzistentního pole (MCSCF) [10] s úplným aktivním prostorem šesti orbitalů se čtyřmi, resp. pěti aktivními elektrony. Pro účely této bakalářské práce je výše uvedená metoda s bází gaussových orbitalů aug-cc-pVQZ [11] dostatečná.

Interakční potenciály pro singletní a základní dubletní stav byly určeny pro vzdálenosti jader v intervalu 2,0–20,0 a.u. s krokem 0,1 a.u., pro první excitovaný dubletní stav v rozmezí 5,2–20,0 a.u. se stejným krokem. Pro první excitovaný dubletní stav nebylo možné spočítat interakční potenciál pro nižší hodnoty R , protože použitá metoda hledá stav s nejnižší energií, což je pro malá R stav LiH s elektronem v kontinuu. A proto má interakční potenciál stavu $A^2\Sigma^+$ tendenci kopírovat potenciál pro singletní stav. Tento jev lze pozorovat na obrázku 2.1, na kterém jsou znázorněny efektivní interakční potenciály pro všechny tři elektronické stavy. Závislosti mezi body získanými z programu MOLPRO jsou interpolována a extrapolována (viz dále). Potenciály jsou posunuty tak, aby $V(R) \rightarrow 0$, $R \rightarrow +\infty$ pro základní stav LiH^- .

V potenciálech aniontu LiH^- byly vyhlazeny skoky vzniklé při kvantově chemických výpočtech, pro potenciál stavu $X^2\Sigma^+$ v bodě $R = 15,8$ a.u. a pro potenciál stavu $A^2\Sigma^+$ v bodě $R = 19,8$ a.u. Výška skoků činila 2, resp. 0,2 meV. Hodnotu 2 meV by bylo možné uvažovat jako nejistotu kvantově chemických výpočtů, avšak zhodnocení kvality těchto výpočtů bude učiněno dále porovnáním s experimentálními hodnotami.

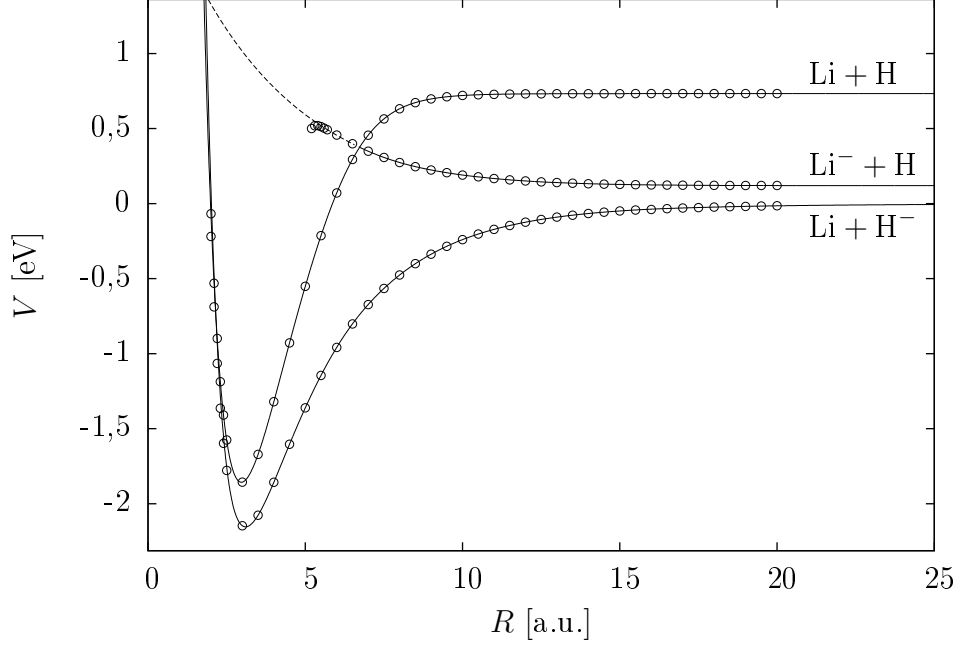
K dalším výpočtům bylo třeba interakční potenciály mezi diskrétními body interpolovat a mimo tyto intervaly extrapolovat.

Interpolace proběhla pomocí kubických splajnů s využitím algoritmu uvedeného v Numerical Recipes [12].

Extrapolace do $R \rightarrow +\infty$ a do $R \rightarrow 0$ bude podrobně rozebrána v následujících dvou oddílech.

2.4.2 Extrapolace interakčních potenciálů do $R \rightarrow +\infty$

Při extrapolaci efektivních interakčních potenciálů do $R \rightarrow +\infty$ bylo uváženo asymptotické chování této funkce, které je dáno elektrostatickými interakcemi



Obrázek 2.1: Efektivní interakční potenciály V pro singletní stav ($\text{Li}+\text{H}$), základní dubletní stav ($\text{Li}+\text{H}^-$) a první excitovaný dubletní stav (Li^-+H) v závislosti na vzdálenosti jader R . V intervalech mezi spočítanými body jsou data (znázorněny pouze některé body) intepolována kubickými splajny, mimo tyto intervaly jsou extrapolována způsobem popsáním v textu.

atomu a iontu a jejich vzájemnou polarizací. Neutrální atom v obou stavech molekulárního iontu LiH^- je ovlivněn elektrickým polem iontu, jedná se o tzv. kvadratický Starkův jev (viz např. L. Ballentine [13]). Energie vzniklého indukovaného dipólu je

$$\Delta E = -\frac{1}{2}\alpha|\vec{F}|^2, \quad (2.27)$$

kde α je polarizovatelnost atomu a \vec{F} je intenzita vnějšího elektrického pole, tj. pole iontu $|\vec{F}| = 1/R^2$.

K extrapolaci interakčních potenciálů iontu LiH^- do $R \rightarrow +\infty$ byla proto použita funkce ve tvaru

$$Ae^{-BR} + \frac{C}{R}e^{-DR} - \frac{\alpha}{2} \frac{1}{R^4} - \frac{F}{R^6} + G, \quad (2.28)$$

kde právě člen úměrný $1/R^4$ pro velká R dominuje. Polarizovatelnost vodíku je viz [13] $\alpha_{\text{H}} = 4,5$ a.u. a polarizovatelnost lithia dle D. Changa *et al.* [14] $\alpha_{\text{Li}} = 164,4$ a.u.

Pro extrapolaci interakčního potenciálu molekuly LiH byla využita rovněž funkce (2.28), avšak člen úměrný $1/R^4$ nebyl uvažován, a tedy dominuje Van der Waalsovský člen úměrný $1/R^6$. Ostatní členy popisují náběh sil kovalentních vazeb.

Při fitech byla použita data pro vzdálenosti jader z intervalů $15 - 20$, $17 - 20$ a $13 - 20$ a.u. pro singletní, základní a první excitovaný dubletní stav. V bodě

$R = 20$ a.u. vznikají skoky v potenciálech způsobené navázáním extrapoláčních závislostí na kubické splajny. Pro všechny tři potenciály jsou skoky menší než $1 \cdot 10^{-4}$ eV a neměly by mít významný vliv na účinné průřezy. Hodnoty jednotlivých parametrů funkce (2.28) určené metodou nejmenších čtverců pro všechny tři elektronické stavy jsou uvedeny v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.28) do $R \rightarrow +\infty$ pro singletní, základní a první excitovaný dubletní stav.

	A	B	C	D	F	G
LiH $X^1\Sigma^+$	0,9001	2,5193	0,7814	3,4668	109,66	0,026933
LiH ⁻ $X^2\Sigma^+$	0,8334	3,0974	0,8679	2,7114	2137,75	0,000000
LiH ⁻ $A^2\Sigma^+$	1,6706	0,5604	1,0007	0,9886	-1,00	0,004409

2.4.3 Extrapolace interakčních potenciálů do $R \rightarrow 0$

Pro extrapolaci efektivních interakčních potenciálů do $R \rightarrow 0$ není zjevná fyzikálně podložená závislost, proto byly zvoleny extrapoláční funkce, které dobře vystihují trend bodů pro nejnižší hodnoty mezijaderných vzdáleností.

K extrapolaci singletního a základního dubletního stavu do $R \rightarrow 0$ byl použit Morseho potenciál

$$D \left(1 - e^{-A(R-B)}\right)^2 + C \quad (2.29)$$

a pro excitovaný dubletní stav exponenciální funkce

$$Ae^{-BR} + C. \quad (2.30)$$

Pro malá R dochází ke křížení potenciálu neutrální molekuly LiH s potenciálem základního stavu LiH⁻, avšak závislosti jsou v této oblasti téměř rovnoběžné. Malá změna interakčních potenciálů způsobí výrazný posun bodu křížení, a proto nebylo možné z dostupných dat přesně určit polohu křížení. F. Gadéa s T. Leiningerem [15] provedli obdobné kvantově chemické výpočty elektronických stavů LiH a LiH⁻ a dospěli k závěru, že ke křížení by mělo dojít nad bodem $R = 2,16$ a.u., kde potenciály nabývají přibližně hodnoty $V = -0,76$ eV. Protože při numerických výpočtech použili větší báze gaussovských orbitalů, čímž dosáhli přesnějších výsledků, bude dále v této práci uvažován výše zmíněný bod křížení. Při fitu základního stavu LiH⁻ byla použita data pro R z intervalu $2,7 - 3,5$ a.u., ke kterým byl přidán bod křížení. Tím bylo docíleno toho, že se potenciály kříží v bodě $R = 2,162$ a.u. při energii $-0,771$ eV.

Při fitech potenciálů singletního a prvního excitovaného dubletní stavu byly použity data z intervalů $2,0 - 3,5$ a $5,6 - 7,8$ a.u.

Parametry extrapolace do $R \rightarrow 0$ určené opět metodou nejmenších čtverců jsou uvedeny v tabulkách 2.2 a 2.3.

2.4.4 Kvalita kvantově chemických výpočtů

Zhodnocení kvality kvantově chemických výpočtů bylo provedeno srovnáním vazebných vzdáleností a vazebných energií základních elektronických stavů spolu

Tabulka 2.2: Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.29) do $R \rightarrow 0$ pro singletní a základní dubletní stav.

	D	A	B	C
LiH $X^1\Sigma^+$	0,06656	0,7155	2,9643	-0,068166
LiH ⁻ $X^2\Sigma^+$	0,02956	0,9006	3,0926	-0,079155

Tabulka 2.3: Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.30) do $R \rightarrow 0$ pro první excitovaný dubletní stav.

	A	B	C
LiH ⁻ $A^2\Sigma^+$	0,08340	0,2753	0,00072980

s experimentálními hodnotami a s hodnotami z výpočtů F. Gadéi a T. Leininger [15]. Výše zmíněné hodnoty jsou v tabulce 2.4. Vazebné vzdálenosti byly určeny jako minima extrapoláčnických Morseho potenciálů a vazebné energie jako rozdíl asymptotické energie a energie v minimu. Rovněž byly porovnány elektronové afinity vodíku a lithia s experimentálními hodnotami viz tabulka 2.5.

Z tabulek 2.4 a 2.5 je vidět, že přesnost použitých efektivních potenciálů nedosahuje přesnosti výpočtů F. Gadéi a T. Leininger [15], jejichž výsledky jsou ve velmi dobré shodě s experimentálními hodnotami. Z toho důvodu byla přesnost kvantových výpočtů odhadnuta na několik desítek meV.

Tabulka 2.4: Vazebné vzdálenosti R_e a vazebné energie D_e singletního a základního dubletního stavu.

	LiH $X^1\Sigma^+$		LiH ⁻ $X^2\Sigma^+$			
R_e [a.u.]	2,964	3,015 ^a	3,015 ^b	3,100	3,152 ^a	3,258 ^c
D_e [eV]	2,588	2,512 ^a	2,523 ^b	2,155	2,075 ^a	2,017 ^c

^a výpočty F. Gadéi a T. Leininger [15]

^b experimentální hodnota viz F. Gadéi a T. Leininger [15]

^c experimentální hodnota viz D. Chang *et al.* [14]

Tabulka 2.5: Elektronové afinity H a Li v eV.

EA(H)	0,732	0,754 ^a
EA(Li)	0,612	0,618 ^a

^a experimentální hodnota viz D. Chang *et al.* [14]

2.4.5 Lokální šířky

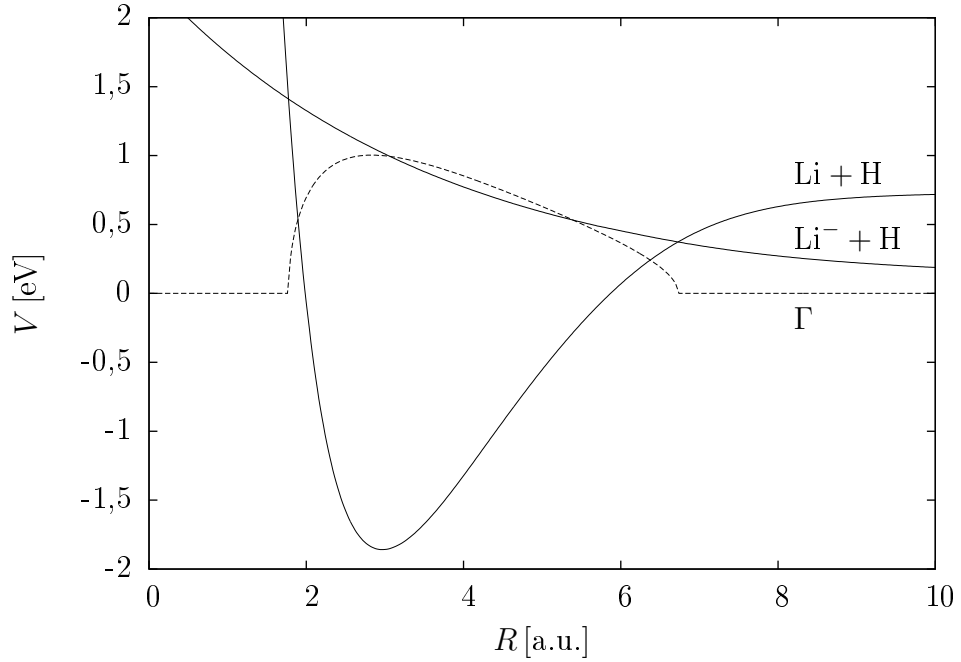
Pro nízkoenergetické srážky lze lokální šířku Γ , která popisuje možnost odchodu elektronu do kontinua, uvažovat viz J. Bardsley a J. Wadehra [16] nebo W. Domcke [17] přímo úměrnou vlnovému číslu elektronu, které závisí na vzdálenosti jader

$$\Gamma(R) = N\sqrt{2(V_{\text{ion}}(R) - V_0(R))}, \quad (2.31)$$

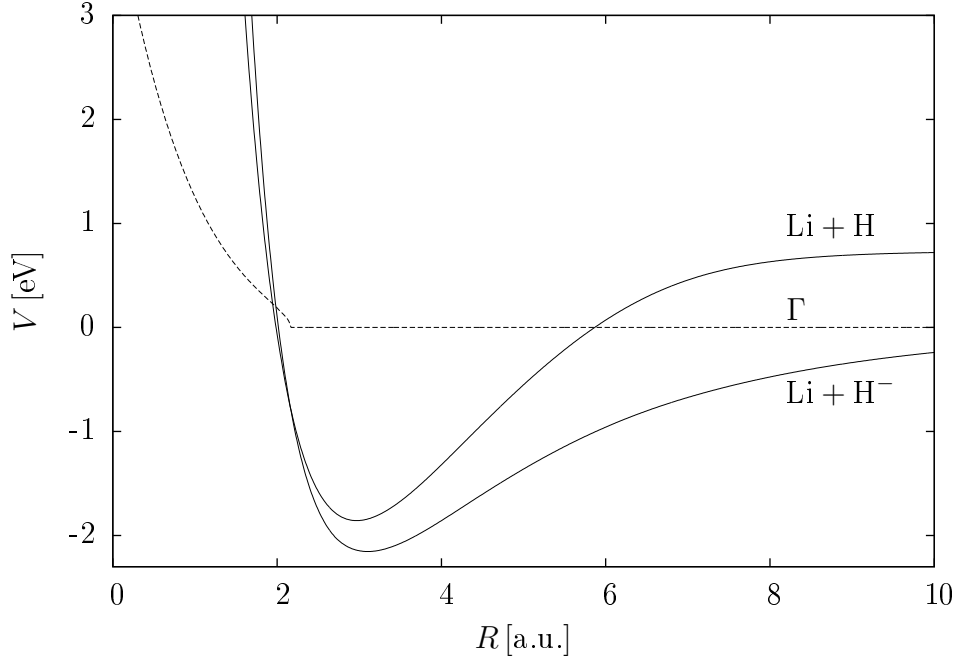
kde V_{ion} je potenciál aniontu LiH^- a V_0 potenciál molekuly LiH . Hodnota konstanty N nám nebyla známa, a proto byl vedoucím této práce učiněn rozumný odhad založený na zkušenostech [18] s aniontem H_2^- .

Pro reakci (1.10) byla konstanta N volena tak, aby $\Gamma(R)|_{R=R_0^{\text{min}}} = 1$ eV, kde R_0^{min} je minimum potenciálu molekuly LiH . Pro reakci (1.11) pak byla uvažována taková hodnota N , aby $\Gamma(R) = 1$ eV v bodě vzdáleném jeden bohr od bodu křížení, tj. v $R = 1,162$ a.u. Konkrétně byla použita hodnota $N = 0,0799$ a.u. pro reakci (1.10) a $N = 0,0616$ a.u. pro reakci (1.11). Závislost účinných průřezů na velikosti konstanty N je diskutována v třetí kapitole.

Lokální šířky pro obě dvě studované reakce (1.10) a (1.11) jsou zakresleny včetně potenciálů molekuly LiH a aniontu LiH^- na obrázcích 2.2 a 2.3. Poloha křížení singletního a excitovaného dubletního stavu v okolí bodu $R = 2$ a.u. na obrázku 2.2 není dobře fyzikálně podložena, neboť potenciál $A^2\Sigma^+$ je v této oblasti extrapolován. Nicméně nepřesnost v určení křížení nemá při výpočtech vliv, protože v této oblasti je díky absorpci, která je způsobená lokální šířkou, vlnová funkce velmi malá.



Obrázek 2.2: Lokální šířka Γ reakce $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ spolu s potenciálem molekuly LiH ($\text{Li} + \text{H}$) a potenciálem prvního excitovaného stavu aniontu LiH^- ($\text{Li}^- + \text{H}$) v závislosti na vzdálenosti jader R .



Obrázek 2.3: Lokální šířka Γ reakce $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ spolu s potenciálem molekuly LiH ($\text{Li} + \text{H}$) a potenciálem základního stavu aniontu LiH^- ($\text{Li} + \text{H}^-$) v závislosti na vzdálenosti jader R .

2.5 Numerické řešení dynamiky jader

Následující podkapitola se zabývá numerickým řešením dynamiky jader pro studované reakce (1.10) a (1.11).

Hmotnosti jader lithia a vodíku, převzaté od S. Bubina a L. Adamowicze [19], jsou $M_{\text{Li}} = 12786,3933 m_e$ (izotop ${}^7\text{Li}$) a $M_{\text{H}} = 1836,1527 m_e$, kde m_e je hmotnost elektronu.

2.5.1 Numerovova metoda

Numerické řešení lineární diferenciální rovnice druhého řádu

$$\frac{d^2\psi}{dR^2} + f(R)\psi = 0 \quad (2.32)$$

lze získat, jak uvádí např. S. Koonin [20], pomocí Numerovovy metody

$$\psi_{n+1} = \left[2 \left(1 - \frac{5h^2}{12} f_n \right) \psi_n - \left(1 + \frac{h^2}{12} f_{n-1} \right) \psi_{n-1} \right] / \left(1 + \frac{h^2}{12} f_{n+1} \right) + O(h^6), \quad (2.33)$$

kde $\psi_n = \psi(R_n)$, $f_n = f(R_n)$ a $h = R_n - R_{n-1}$ je krok na ekvidistantní síti.

Srovnáním vztahů (2.13) a (2.32) a nahrazením interakčního potenciálu za lokální komplexní potenciál je vidět, že

$$f(R) = K^2 - \frac{L(L+1)}{R^2} - 2\mu V_{\text{LCP}}(R). \quad (2.34)$$

Řešením rovnice (2.13) s nulovým potenciálem jsou viz např. B. Bransden a C. Joachain [3] funkce

$$\psi_L(R) \stackrel{V=0}{=} KRj_L(KR), \quad (2.35)$$

kde $j_L(KR)$ jsou sférické Besselovy funkce.

Numerovův algoritmus vyžaduje určit dvě počáteční podmínky v bodech R_0 a R_1 , tj. ψ_0 a ψ_1 . Z okrajové podmínky rovnice (2.13) plyne $\psi_0 = 0$. Komplexní potenciál je v $R = 0$ a.u. méně singulární (dokonce je konečný viz 2.4) než člen $L(L+1)/R^2$, je proto vhodné uvažovat počáteční podmínku ψ_1 vyplývající z asymptotického chování sférických Besselových funkcí pro $R \rightarrow 0$ ve tvaru

$$\psi_1 = \frac{(Kh)^{L+1}}{(2L+1)!!} \left[1 - \frac{K^2h^2/2}{1!(2L+3)} + \frac{(K^2h^2/2)^2}{2!(2L+3)(2L+5)} \right]. \quad (2.36)$$

2.5.2 Přesnost numerických výpočtů

Globální diskretizační chyba Numerovovy metody (2.33) je např. podle E. Hairera *et al.* [21] řádu $O(h^4)$. Ověření této přesnosti bylo provedeno pro druhou parciální vlnu. Přesné řešení (2.13) s $L = 2$ a s nulovým potenciálem je

$$\psi_2(R) = KRj_2(KR) = \left(\frac{3}{(KR)^2} - 1 \right) \sin(KR) - \frac{3 \cos(KR)}{KR}. \quad (2.37)$$

Graf relativní chyby Numerovovy metody v závislosti na kroku je zobrazen na obrázku 2.4. Chyba byla určena jako absolutní hodnota rozdílu analytického řešení (2.37) a numericky spočítaného řešení poděleného numericky spočítanou hodnotou vlnové funkce v bodě $R = 500$ a.u. Závislost byla spočítána pro dvě hodnoty vlnového čísla $K = 1$ a.u. a $K = 10$ a.u., které přibližně odpovídají energiím

Další numerický výpočet, který má vliv na výslednou přesnost účinných průřezů, je určení fázového posunutí γ . Derivace vlnové funkce v bodě navázání ve vztahu (2.19) byla počítána numerickou aproximací derivace tzv. pětibodovou formulí, jak uvádí např. B. Fornberg [22],

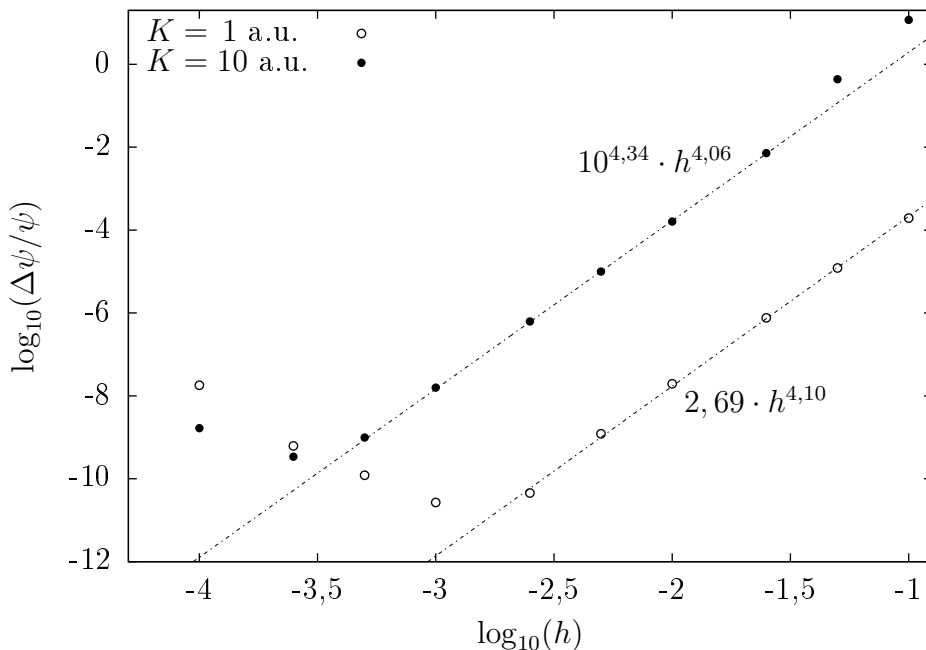
$$\left. \frac{d\psi}{dR} \right|_{R=R_c} = \frac{-\psi_{n+2} + 8\psi_{n+1} - 8\psi_{n-1} + \psi_{n-2}}{12h} + O(h^4), \quad (2.38)$$

která má taktéž diskretizační chybu řádu $O(h^4)$.

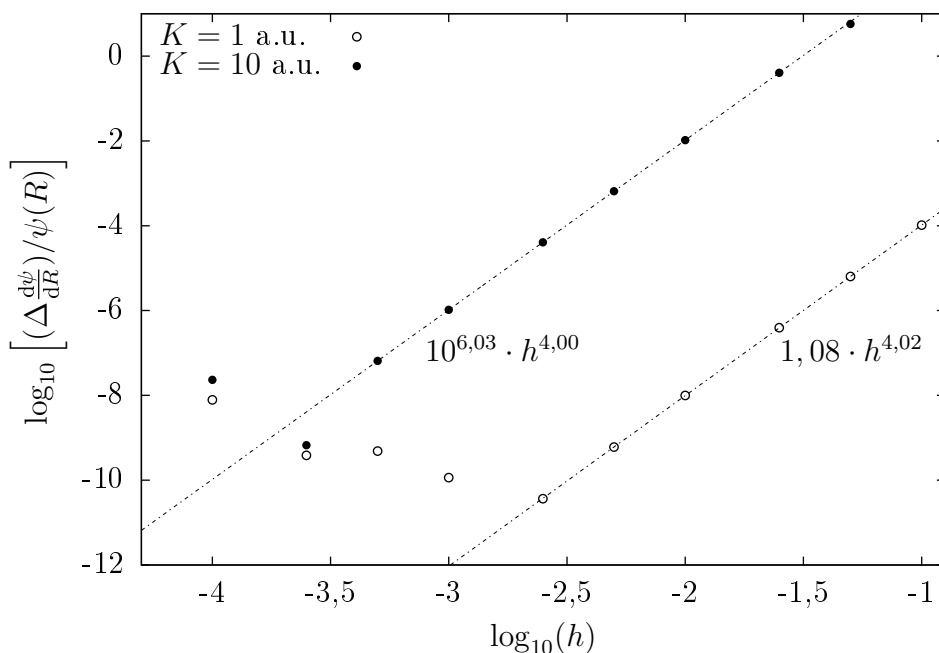
Na obrázku 2.5 je znázorněna závislost chyby numerických metod při počítání logaritmické derivace druhé parciální vlny pro stejné hodnoty vlnového čísla jako výše. Chyba byla spočítána jako absolutní hodnota rozdílu numericky spočítané a analytické derivace podělená numericky spočítanou funkční hodnotou opět v bodě $R = 500$ a.u.

Na obou obrázcích 2.4 a 2.5 je vidět, že diskretizační chyby skutečně rostou jako $\text{konst} \cdot h^4$, pouze pro velmi malé kroky je pozorovatelný vliv zaokrouhlovacích chyb.

V dalších numerických výpočtech byl volen krok $h = 1 \cdot 10^{-3}$ a.u., pokud není uvedeno jinak.



Obrázek 2.4: Relativní chyba $\Delta\psi/\psi$ Numerovovy metody při výpočtu druhé parciální vlny ψ_2 v závislosti na velikosti kroku h pro dvě hodnoty vlnového čísla K .



Obrázek 2.5: Závislost chyby $\Delta \frac{d\psi}{dR}/\psi$ numerických metod při výpočtu logaritmičké derivace druhé parciální vlny ψ_2 na velikosti kroku h pro dvě hodnoty vlnového čísla K .

2.5.3 Poznámky k numerickým výpočtům

Výpočet parciálních vlnových funkcí ψ_L řešících rovnici (2.13) s lokálním komplexním potenciálem $V_{LCP}(R)$ probíhal na intervalu mezijaderných vzdáleností $R = 0$ až $R = R_{max}$.

Podmínka (2.22) omezuje volbu bodu navázání R_c , s nímž souvisí koncový bod R_{max} vztahem $R_c = R_{max} - 2h$, který plyne ze vzorce pro numerickou derivaci (2.38). Imaginární část komplexního potenciálu je nenulová pouze na konečném intervalu a interakční potenciály aniontu LiH^- pro rostoucí R ubývají jako $1/R^4$ (viz 2.4.1), proto je potenciál pro velká R v podmínce (2.22) zanedbatelný oproti odstředivému členu, který je úměrný $1/R^2$. Při výpočtu účinných průřezů reakce (1.10) bylo pro splnění podmínky (2.22) navíc nutné posunout interakční potenciál prvního excitovaného dubletního stavu tak, aby $V \rightarrow 0$ pro $R \rightarrow +\infty$.

Teplota plynových oblaků, ve kterých mohou probíhat studované reakce (1.10) a (1.11), se může pohybovat v řádu desítek až tisíců kelvinů, a proto byly účinné průřezy počítány pro velký interval energií, konkrétně od 0,001 eV po 4 eV. S ohledem na podmínku zmíněnou výše byl zvolen koncový bod $R_{max} = 5000$ a.u.

Vliv koncového bodu i vliv volby kroku diskretizační sítě jsou diskutovány v následující kapitole.

3. Účinné průřezy reakcí

Třetí kapitola prezentuje spočítané neelastické účinné průřezy popisující obě studované reakce (1.10) a (1.11). První část kapitoly je věnována ověření použitého numerického modelu při výpočtu známých účinných průřezů reaktivní srážky H a H⁻.

3.1 Ověření numerického modelu na reaktivní srážce H a H⁻

Numerický model popsáný v druhé kapitole, který byl použit při výpočtech účinných průřezů studovaných reakcí (1.10) a (1.11), byl ověřen výpočtem účinných průřezů asociativního odtržení H a H⁻



Pro aniont H₂⁻ existují dva stavy, ve spektroskopickém značení Σ_u a Σ_g, které se liší symetrií vůči prostorové inverzi. Podobně jako pro aniont LiH⁻, kde X²Σ⁺ je přitažlivý a A²Σ⁺ odpudivý, je pro H₂⁻ stav Σ_u přitažlivý a Σ_g odpudivý. Avšak na rozdíl od LiH⁻ se oba stavy disociují na stejnou asymptotu H + H⁻. Přicházející tok hustoty pravděpodobnosti se rozštěpí mezi oba zmíněné stavy. Příspěvek k účinným průřezům od Σ_g lze pak zanedbat, neboť je podobně jako pro Li⁻ + H (viz dále) malý. Účinný průřez pro Σ_u je proto nutno vynásobit faktorem 0,5.

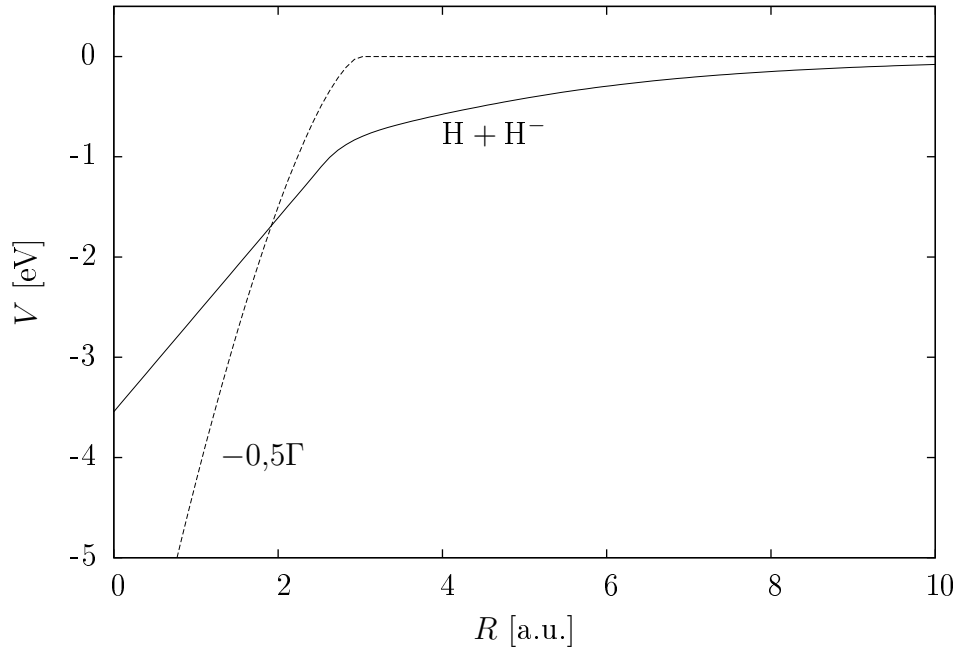
Efektivní interakční potenciál a lokální šířka stavu Σ_u, které jsou zobrazené na obrázku 3.1, byly uvažovány ve tvaru

$$V(R) = \begin{cases} 1,46e^{-1,25R} - 0,197e^{-0,199R}/R - 2,25/R^4 & \text{pro } R \geq 2,5 \text{ a.u.} \\ 0,0356R - 0,1302 & \text{pro } 0 \leq R < 2,5 \text{ a.u.} \end{cases} \quad (3.2)$$

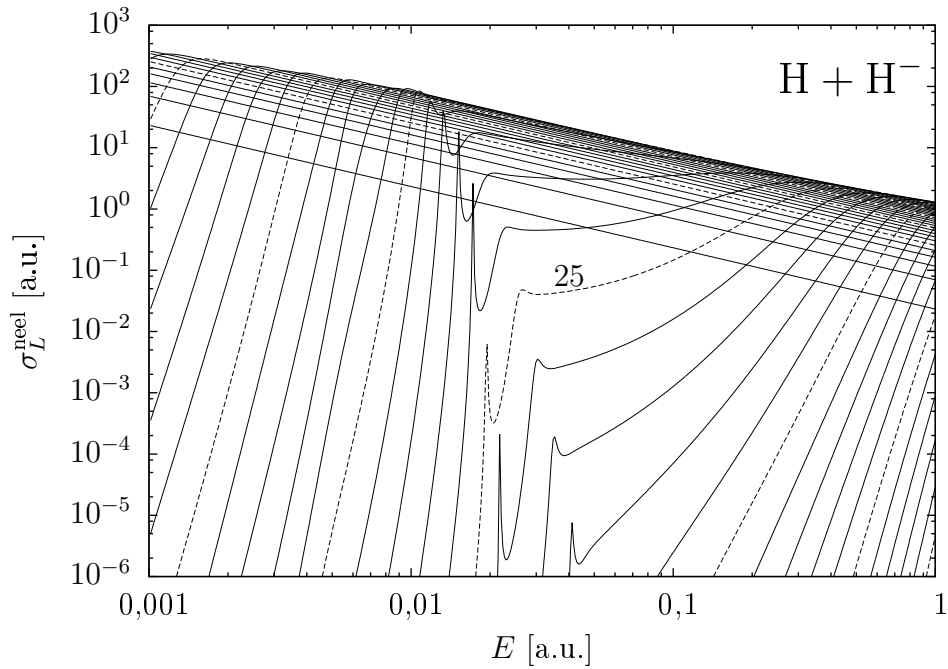
a

$$\Gamma(R) = \frac{3}{27,2114}(3 - R)^{1,5} . \quad (3.3)$$

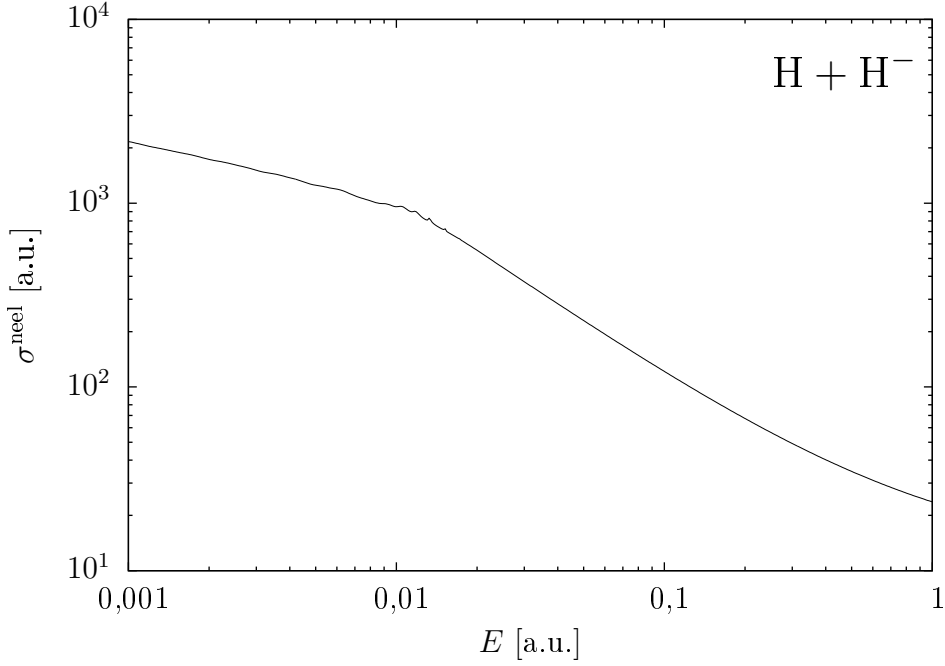
Parciální účinné průřezy spočítané na intervalu mezijaderných vzdáleností 0 – 1000 a.u. s $L = 0 - 40$ jsou zobrazeny na obrázku 3.2, celkový účinný průřez je pak na obrázku 3.3. Účinné průřezy se dobře shodují s výsledky, které byly získány vedoucím této práce řešením Lippmanovy-Schwingerovy rovnice se stejným komplexním potenciálem [18].



Obrázek 3.1: Lokální komplexní potenciál pro aniont H_2^- , efektivní interakční potenciál stavu Σ_u ($H + H^-$) a lokální šířka Γ násobená faktorem $-0,5$ v závislosti na vzdálenosti jader R .



Obrázek 3.2: Parciální účinné průřezy σ_L^{neel} reakce $H + H^- \rightarrow H_2^- + e^-$ s $L = 0 - 40$ v závislosti na energii E . Křivky s $L = 0 - 8$ monotónně klesají. Účinný průřez s $L = 0$ je první rovná křivka odspodu, poté každá pátá počínaje $L = 5$ je zakreslena čárkovaně. Pro vyšší přehlednost je navíc vyznačena křivka s $L = 25$.



Obrázek 3.3: Celkový účinný průřez σ^{neel} reakce $\text{H} + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2^- + \text{e}^-$ v závislosti na energii E .

3.2 $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$

3.2.1 Účinné průřezy

Pro reakci $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ byly spočítány parciální účinné průřezy pro hodnoty L od 0 do 80 pro 500 hodnot energií logaritmicky rozložených na intervalu od 0,001 eV až po 4 eV. Vybrané parciální účinné průřezy jsou znázorněny v logaritmickém měřítku na obrázku 3.4.

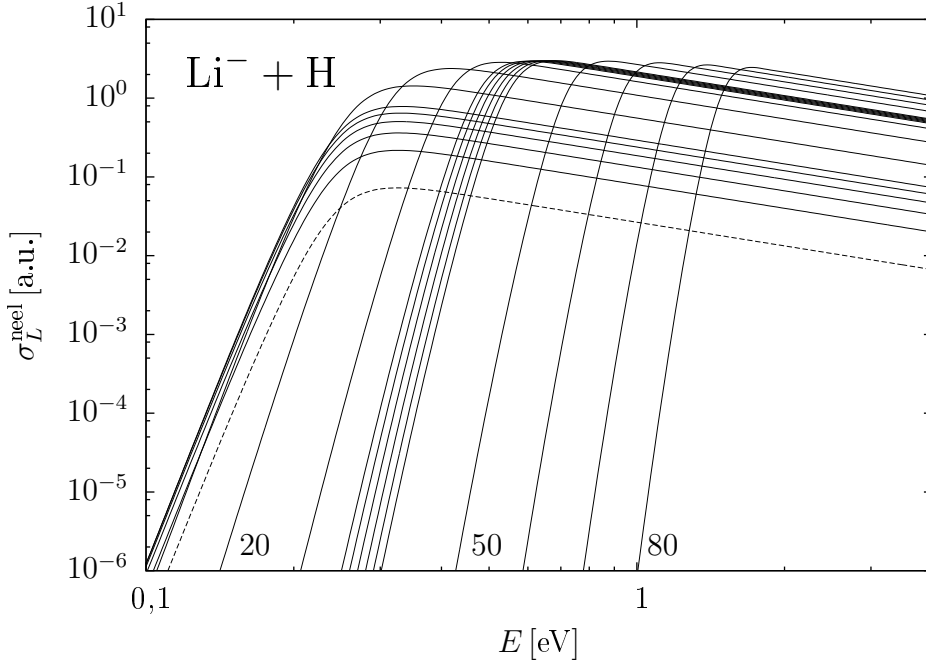
Pro energie pod 0,1 eV není možné použitou metodou určit hodnoty účinných průřezů, neboť nabývají malých hodnot (10^{-8} a méně a.u.). Pro takto nízké hodnoty se značně projevují zaokrouhlovací chyby, které jsou způsobené odčítáním blízkých čísel ve výrazu pro výpočet účinných průřezů (2.25).

Na obrázku 3.4 je vidět chování parciálních účinných průřezů σ_L^{neel} v závislosti na energii pro fixní hodnoty L . Po dosažení maximální hodnoty klesají s energií jako $1/E$, poloha křivek je ovlivněna faktorem $(2L + 1)$. Křivky s vyšší hodnotou L leží výše a jejich vzájemné vzdálenosti se zmenšují.

Aby neelastický účinný průřez nabýval nenulových hodnot, a tudíž aby mohlo dojít k uvolnění elektronu, musí se nalétávající částice dostat do oblasti s nenulovou imaginární částí komplexního potenciálu. Lokální šířka je nenulová mezi body křížení potenciálů singletního a excitovaného dubletního stavu, tedy na intervalu 1,77–6,73 a.u. Energie, kterou částice potřebuje, aby se dostala do výše zmíněné oblasti, závisí na hodnotě efektivního potenciálu

$$V_{ef}(R) = V(R) + \frac{L(L+1)}{2\mu R^2} \quad (3.4)$$

v bodě křížení $R_k = 6,73$ a.u., $V(R)$ je potenciál excitovaného stavu aniontu LiH^- . Se zvyšující se energií částice snadněji protuneluje do oblasti s lokální šíř-



Obrázek 3.4: Parciální účinné průřezy σ_L^{neel} reakce $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s hodnotami $L = 0-5, 10, 20, 30, 35-40, 50, 60, 70$ a 80 v závislosti na energii E . Křivka s $L = 0$ je vyznačena čárkovaně. Ostatní křivky je možno identifikovat odpočítáním od $L = 0$, asymptotika křivek pro velké energie s vyšší hodnotou L leží výše. Pro větší přehlednost jsou navíc očíslovány účinné průřezy s $L = 20, 50$ a 80 .

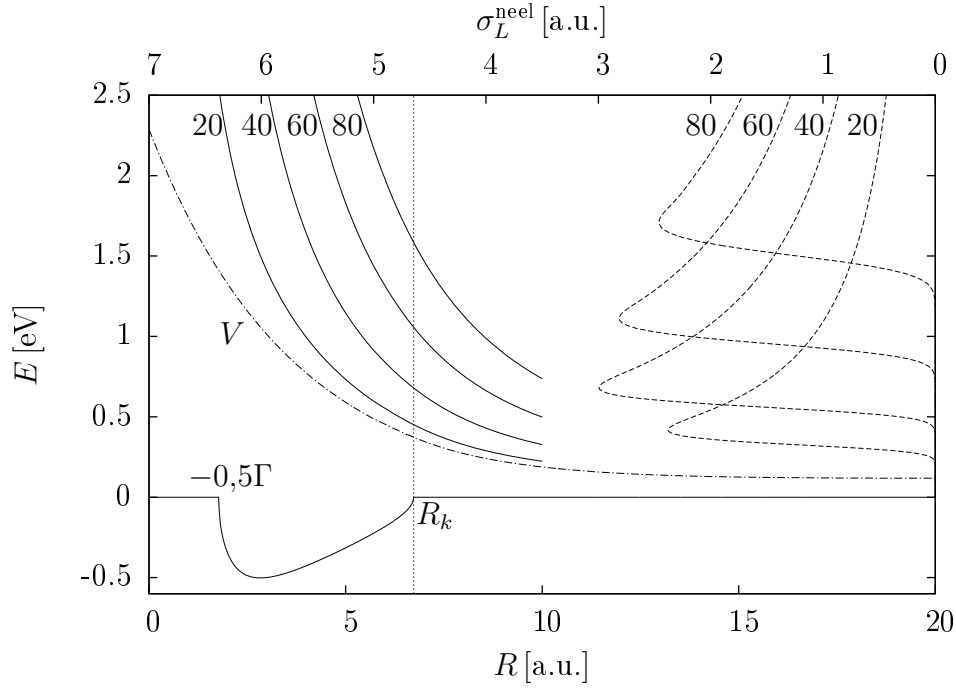
kou, a proto dochází k prudkému nárůstu parciálních účinných průřezů až po dosažení maxima v okolí hodnoty efektivního potenciálu v bodě křížení. Avšak hodnota V_{ef} v bodě křížení se zvyšuje s rostoucím L , což vysvětluje posun maxim parciálních účinných průřezů směrem k vyšším energiím. Popsaný jev je ilustrován na obrázku 3.5, na kterém jsou v levé části znázorněny efektivní potenciály s různými hodnotami L a v části pravé jsou překlopené parciální účinné průřezy se stejnými hodnotami L .

Podle vztahu (2.25) se celkový účinný průřez určí jako nekonečná suma parciálních účinných průřezů, nicméně jak je vidět z obrázku 3.4, při dané energii přispívá k celkovému účinnému průřezu pouze konečný počet parciálních účinných průřezů. Konvergence celkového účinného průřezu s rostoucí hodnotou L_{max} je znázorněna na obrázku 3.6. Hodnota $L_{\text{max}} = 80$ je dostatečná pro určení celkového neelastického účinného průřezu až do energie přibližně $1,3$ eV.

3.2.2 Testování citlivosti na numerické parametry

Byla testována citlivost účinných průřezů na změnu numerických parametrů, tj. koncového bodu intervalu R_{max} a kroku diskretizační sítě h .

Na obrázku 3.7 je zakreslen účinný průřez s $L = 50$ v okolí maxima pro různé volby R_{max} a h . Právě v okolí maxima dochází k největším rozdílům mezi účinnými průřezy spočítanými s různými numerickými parametry. Hodnota koncového bodu $R_{\text{max}} = 1000$ a.u. není dostatečná ke splnění podmínky na navázání numerického řešení na řešení asymptotické (2.22), neboť jsou jasně pozorovatelné



Obrázek 3.5: Souvislost efektivních potenciálů reakce $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s posunem maxim partiálních účinných průřezů pro rostoucí hodnoty L . V levé polovině jsou plnou čarou zobrazeny efektivní potenciály V_{ef} v závislosti na R (spodní horizontální osa) pro hodnoty $L = 20, 40, 60$ a 80 . V pravé polovině jsou pro stejné hodnoty L čárkovaně zakresleny partiální účinné průřezy σ_L (vrchní horizontální osa) v závislosti na energii E (svislá osa). Dále je znázorněn interakční potenciál V a imaginární část komplexního potenciálu $-0,5\Gamma$. Maxima účinných průřezů leží v okolí hodnoty efektivního potenciálu v bodě křížení R_k , které jsou vyznačené jako průsečíky efektivních potenciálů se svislou přímkou.

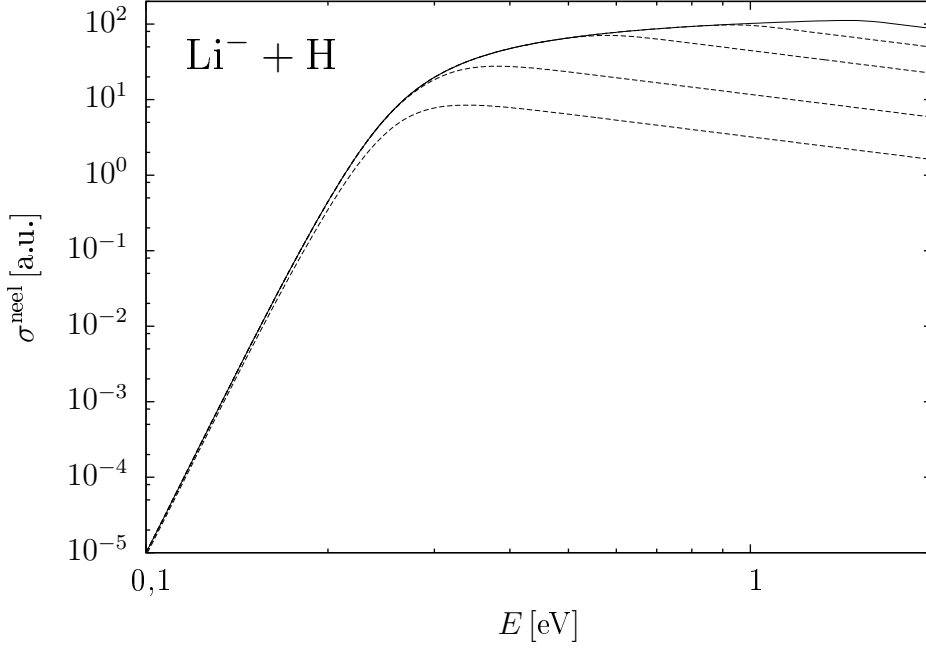
oscilace účinného průřezu. K drobným oscilacím dochází také kvůli velkému kroku, což je nejlépe pozorovatelné na křivce s $R_{\text{max}} = 10000$ a.u. a $h = 1 \cdot 10^{-2}$ a.u.

Větší vliv na hodnoty účinných průřezů má velikost kroku. Se snižujícím se krokem účinné průřezy konvergují ke křivce s konfigurací numerických parametrů $R_{\text{max}} = 5000$ a.u. a $h = 1 \cdot 10^{-3}$ a.u., která byla použita při výpočtech. Při této volbě parametrů je ještě možné spočítat s použitou výpočetní technikou účinné průřezy v rozumném čase. Jak je vidět z rozdílů účinných průřezů pro různé konfigurace (relativní rozdíly jsou menší než $2 \cdot 10^{-3}$ a.u.), numerické parametry významně neovlivňují hodnoty účinných průřezů. Výraznější vliv mají fyzikální parametry, tj. přesnost efektivních interakčních potenciálů a lokální šířky (viz dále).

3.2.3 Testování citlivosti na fyzikální parametry

Protože nám nebyla známa přesná velikost lokální šířky (viz 2.4.5), byly spočítány účinné průřezy i pro hodnoty 10Γ a $0,1\Gamma$. Celkové účinné průřezy jsou pak zobrazeny na obrázku 3.8.

Účinný průřez s $0,1\Gamma$ se chová podle fyzikální intuice, že slabší absorpce způsobí nižší pravděpodobnost uvolnění elektronu. Pro účinný průřez s 10Γ však tato



Obrázek 3.6: Konvergence celkového účinného průřezu σ^{neel} reaktivní srážky $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s rostoucí hodnotou L_{max} v závislosti na energii E . Plnou čarou je zakreslen účinný průřez s $L_{\text{max}} = 80$, čárkovaně odspodu s $L_{\text{max}} = 10, 20, 40$ a 60.

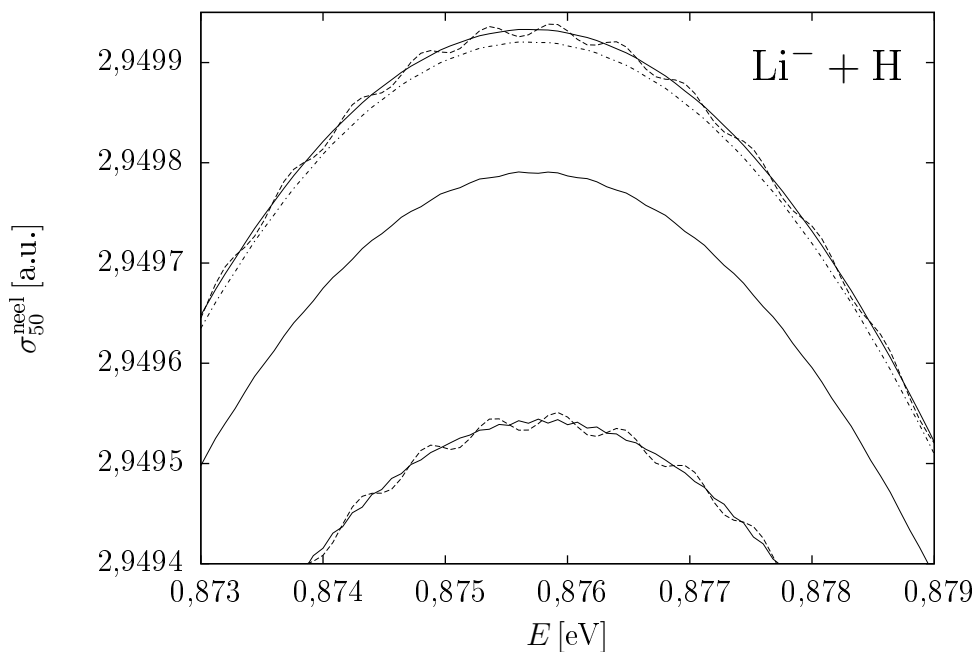
intuice selhává. Účinný průřez s původní hodnotou lokální šířky nabývá pro vyšší energie větší hodnot než účinný průřez s desetinásobnou Γ . Vysvětlení tohoto jevu je následující. Neelastický (absorpční) účinný průřez lze spočítat i pomocí vzorce viz např. [23]

$$\sigma^{\text{neel}} = \frac{2\pi}{EK} \sum_L (2L + 1) \langle \psi_L | \Gamma | \psi_L \rangle, \quad (3.5)$$

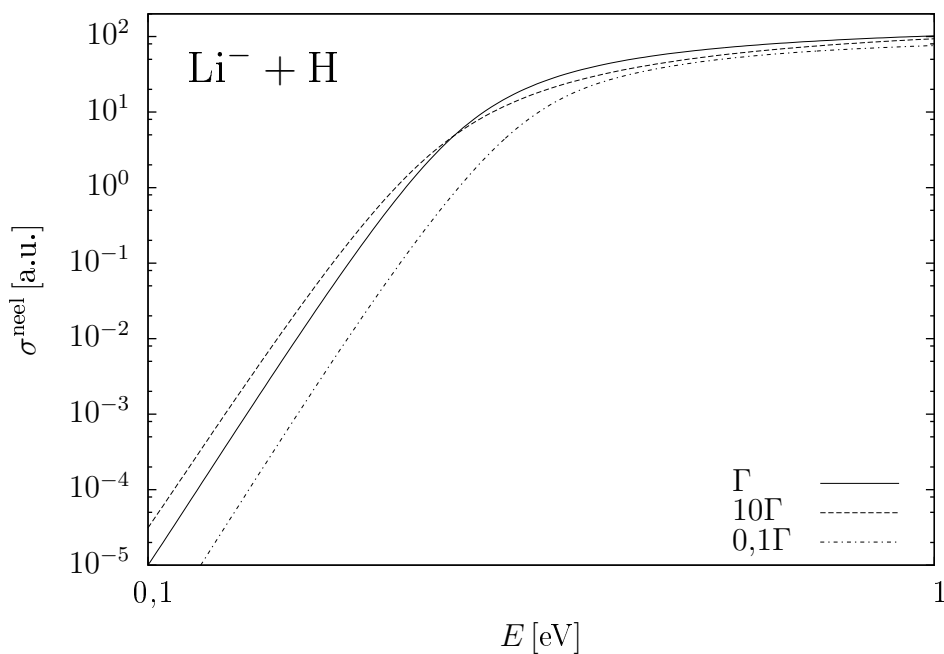
který je nezávislý na fázovém posunutí. Účinný průřez je tedy úměrný ploše pod křivkou $\Gamma(R)|\psi_L(R)|^2$ z čehož plyne, že působení lokální šířky je nelineární.

Rozbor závislosti nelineárního chování lokální šířky na příspěvcích od jednotlivých hodnot L je na obrázku 3.9. Na tomto obrázku jsou pro lokální šířky Γ a 10Γ vyneseny maticové elementy $\langle \psi_L | \Gamma | \psi_L \rangle$, které byly spočítány pomocí lichoběžníkového pravidla viz např. Numerical Recipes [12], v závislosti na L pro tři různé energie. Při energii 0,2 eV převládá účinný průřez s 10Γ , čemuž odpovídá větší velikost maticových elementů. Ke křížení účinných průřezů dochází v okolí energie 0,245 eV. Při této energii pro nízká L již nabývají vyšších hodnot maticové elementy s původní velikosti lokální šířky. A nakonec pro energii 0,3 eV, kde nabývá vyšších hodnot účinný průřez s Γ , jasně dominují maticové elementy s touto lokální šířkou.

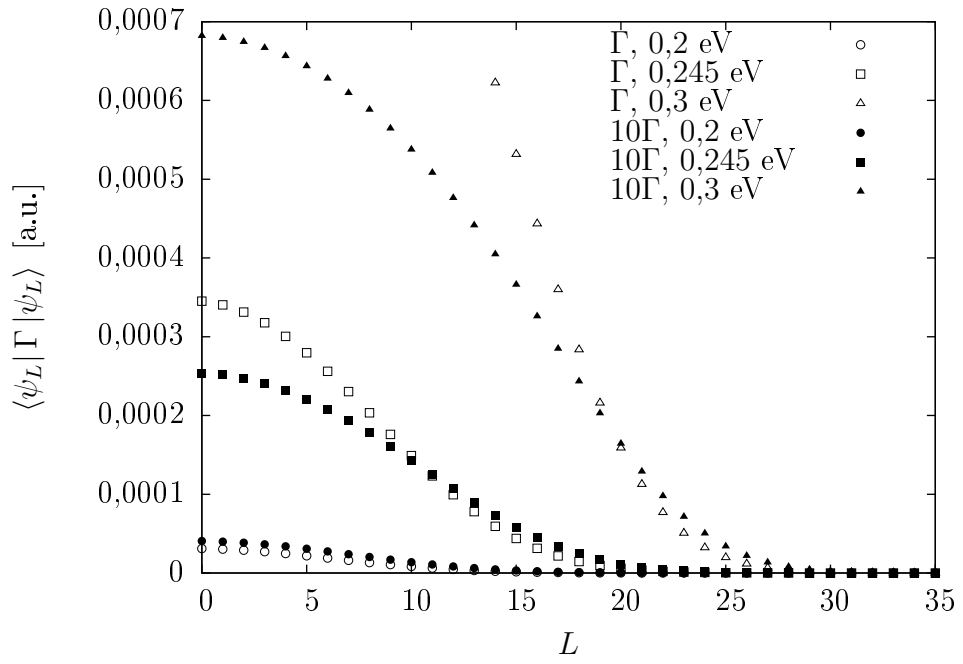
Téměř lineární chování účinných průřezů s $0,1\Gamma$ a Γ je způsobeno tím, že slabší absorpce méně ovlivní vlnové funkce.



Obrázek 3.7: Parciální účinný průřez $\sigma_{50}^{\text{neel}}$ reakce $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s $L = 50$ v okolí maxima pro různé volby R_{max} a kroku h (v atomových jednotkách). Vrchní dvě křivky byly spočítány s krokem $h = 1 \cdot 10^{-3}$, plná čára s $R_{\text{max}} = 5000$ a čárkovaná s $R_{\text{max}} = 1000$, čerchovaná křivka (třetí odshora) s $R_{\text{max}} = 5000$ a $h = 5 \cdot 10^{-3}$, prostřední plná křivka s $R_{\text{max}} = 5000$ a $h = 8 \cdot 10^{-3}$. Spodní dvě křivky byly určeny s $h = 1 \cdot 10^{-2}$, plná s $R_{\text{max}} = 10000$ a čárkovaná s $R_{\text{max}} = 1000$.



Obrázek 3.8: Celkový účinný průřez reakce $\text{Li}^- + \text{H} \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ pro velikosti lokální šířky Γ , 10Γ a $0,1\Gamma$.

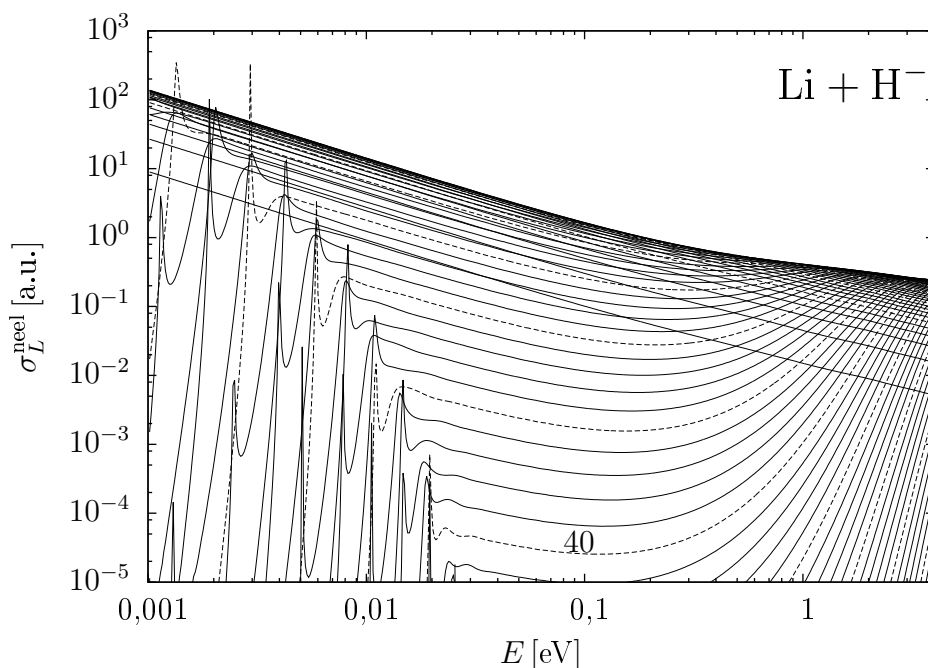


Obrázek 3.9: Maticové elementy $\langle \psi_L | \Gamma | \psi_L \rangle$ v závislosti na hodnotě L s lokálními šířkami Γ a 10Γ pro tři různé energie.

3.3 $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$

3.3.1 Účinné průřezy

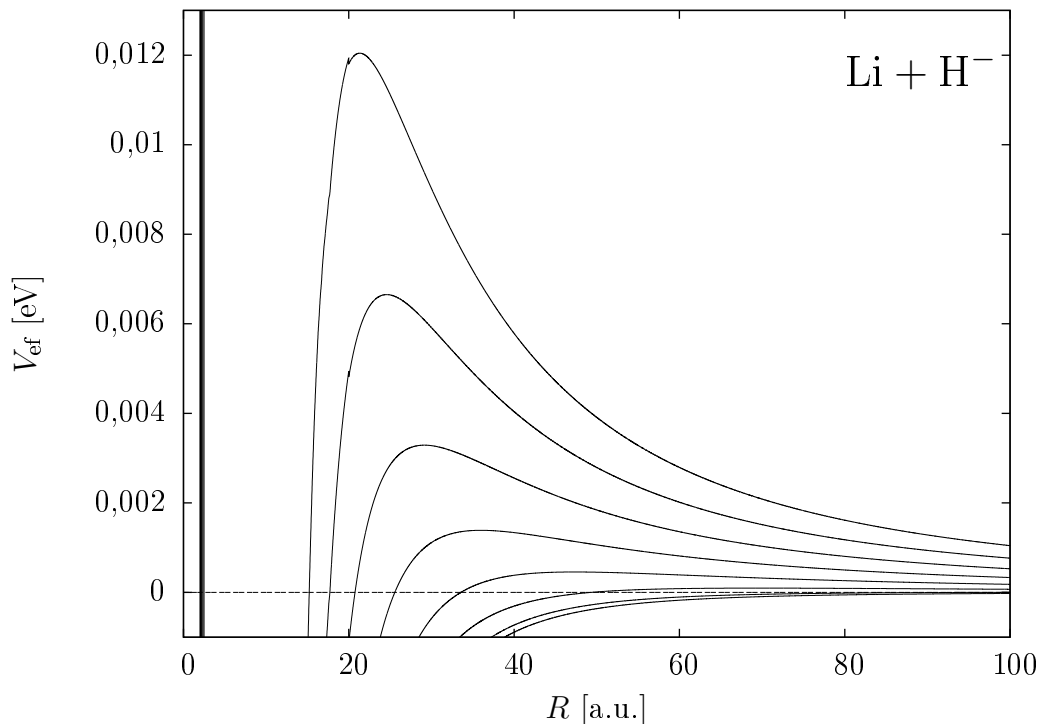
Pro druhou studovanou reakci $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ byly rovněž spočítány parciální účinné průřezy pro hodnoty L od 0 do 80 pro 500 hodnot energií logaritmicky rozložených na intervalu 0,001 eV až 4 eV. Parciální účinné průřezy jsou zakresleny v logaritmickém měřítku na obrázku 3.10, jejich chování pro různá L je opět ovlivněno efektivními potenciály (3.4), kde $V(R)$ je tentokrát potenciál základního stavu aniontu LiH^- .



Obrázek 3.10: Parciální účinné průřezy reakce $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s hodnotami $L = 0 - 63$. Křivky s $L = 0 - 17$ monotónně klesají. Účinný průřez s $L = 0$ je první rovná křivka odspodu, poté každá pátá počínaje $L = 5$ je zakreslena čárkovane. Pro větší přehlednost je navíc vyznačena křivka s $L = 40$.

Aby došlo k uvolnění elektronu do kontinua, musí se opět nalétávající částice dostat do oblasti s nenulovou hodnotou lokální šířky Γ . Na rozdíl od excitovaného stavu je potenciál pro základní stav LiH^- přitažlivý, a proto musí nalétávající částice překonat pouze energetickou bariéru způsobenou odstředivým členem $L(L+1)/R^2$. Části efektivních potenciálů s odstředivou bariérou pro vybrané hodnoty L jsou znázorněny na obrázku 3.11. V bodě $R = 20$ a.u. lze pro $L = 30$ a 35 pozorovat skoky způsobené nedokonalým navázáním extrapolační funkce a kubických splajnů (viz 2.4.1), nicméně skok by se v hodnotách účinných průřezů neměl významněji projevit, protože výška skoků je mnohem menší než odhadnutá nejistota kvantově chemických výpočtů.

Účinné průřezy s $L = 0 - 17$ zdánlivě divergují, neboť na obrázku 3.10 nelze pozorovat jejich nárůst pro nízké energie, jako je tomu pro účinné průřezy s vyšším L . Toto chování je způsobeno faktem, že pro $L = 0 - 17$ je výška bariéry menší než 0,001 eV. Pro $L = 1$ dosahuje bariéra výšky jen zhruba $3 \cdot 10^{-8}$ eV



Obrázek 3.11: Odstředivé bariéry v efektivních potenciálech V_{ef} reaktivní srážky $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ odspodu pro hodnoty $L = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ a 35 .

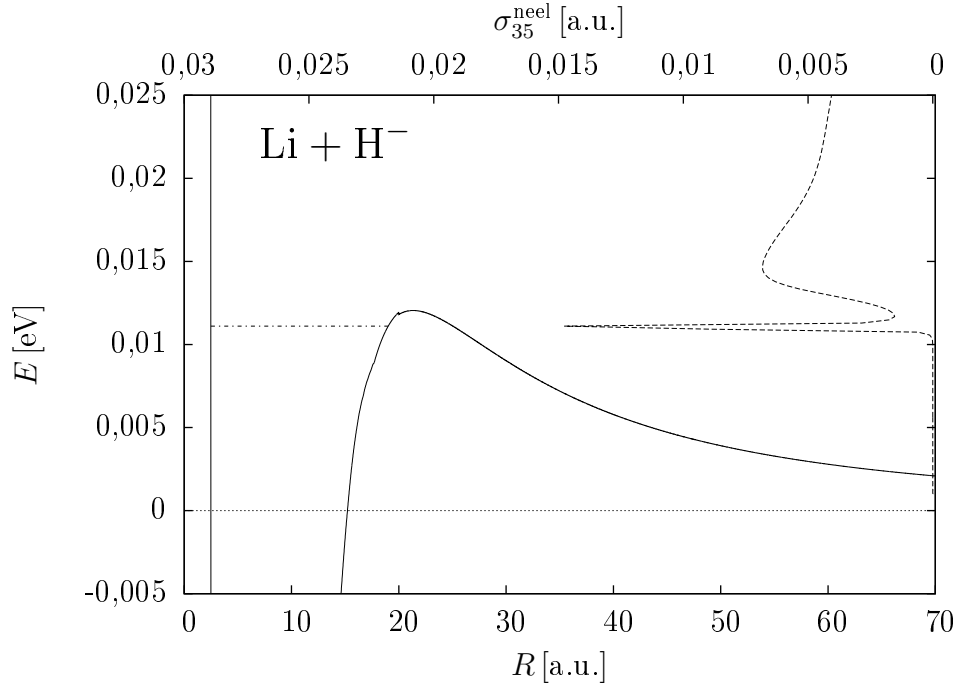
a s rostoucím L se zvětšuje. Pro $L > 17$ přesahuje hodnotu $0,001$ eV, a proto účinné průřezy prudce narůstají s energií, jak se zvyšuje pravděpodobnost, že částice protuneluje bariérou. Pro nízké hodnoty L lze opět dobře pozorovat vliv faktoru $(2L + 1)$.

S rostoucím L narůstá i hodnota efektivního potenciálu v bodě křížení. Pro $L = 0 - 20$ leží tato hodnota pod nulovou energií, a tudíž po překonání odstředivé bariéry dosáhne nalétávající částice oblasti s lokální šířkou bez nutnosti dalšího tunelování pro každou energii. Nicméně velikost oblasti, na které může být absorbována, aniž by musela tunelovat skrz efektivní potenciál, se s rostoucím L zmenšuje, a proto účinné průřezy klesají. Pro vyšší energie při fixním L se ale velikost výše zmíněné oblasti zvětšuje, což odpovídá dalšímu nárůstu účinných průřezů.

V parciálních účinných průřezech s $L = 20 - 41$ jsou dobře pozorovatelné tzv. orbitální rezonance, které nastávají v případě, že je částice zachycena v rezonančním stavu uvnitř potenciálové jámy, čímž se zvýší pravděpodobnost, že částice pronikne do oblasti s lokální šířkou [18].

Výše zmíněný jev je ilustrován pro parciální účinný průřez s $L = 35$ na obrázku 3.12. Byla zjištěna pouze jedna rezonance s energií $11,1$ meV, ale je dobře možné, že existují i další s nižší energií, které však nebyly nalezeny, protože účinný průřez nabývá pro nízké energie malých hodnot, při kterých se opět projevují zaokrouhlovací chyby způsobené odčítáním blízkých čísel ve výrazu (2.25). Na obrázku 3.12 lze také pozorovat souvislost lokálního maxima parciálního účinného průřezu s výškou odstředivé bariéry.

Při výpočtu celkového účinného průřezu podle vztahu (2.25) lze opět uvažo-



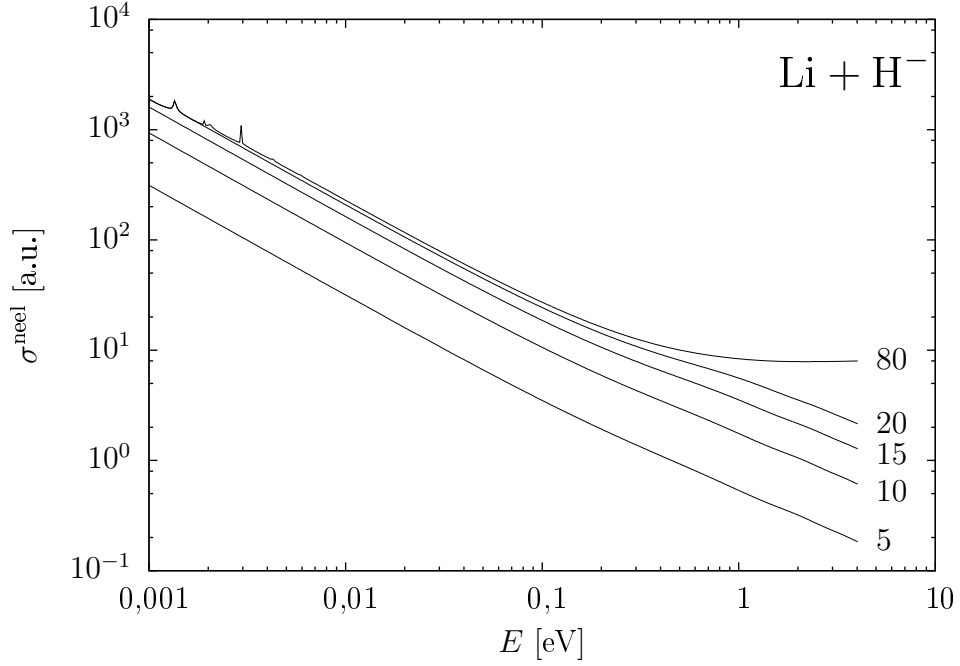
Obrázek 3.12: Orbitální rezonance v parciálním účinném průřezu s $L = 35$. Plnou čarou je zakreslen efektivní potenciál v závislosti na mezijaderné vzdálenosti R (spodní horizontální osa), čárkovaně pak účinný průřez $\sigma_{35}^{\text{neel}}$ (vrchní horizontální osa) v závislosti na energii E (svislá osa). V potenciálové jámě je čerchovaně vyznačena poloha rezonančního stavu.

vat součet pouze konečného množství parciálních účinných průřezů. Konvergence celkového účinného průřezu s rostoucí hodnotou L_{max} je zobrazena na obrázku 3.13. Celkový počet spočítaných parciálních účinných průřezů, tj. $L_{\text{max}} = 80$ je dostatečný pro určení celkového účinného průřezu až do energie 4 eV.

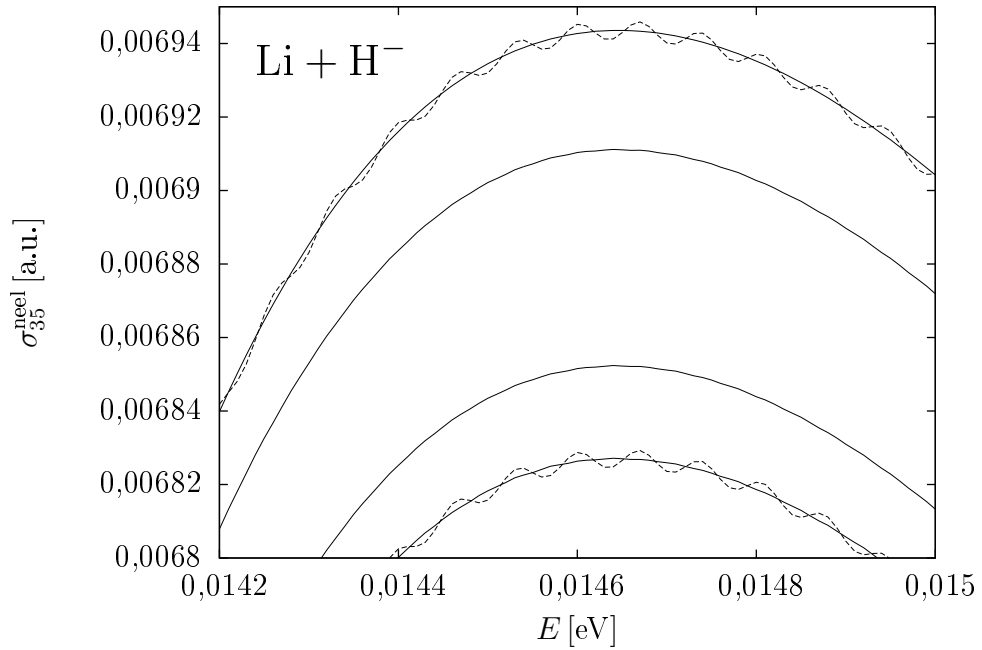
Principiální rozdíl mezi oběma studovanými reakcemi (1.10) a (1.11) je takový, že potenciál excitovaného stavu aniontu LiH^- je odpudivý, kdežto potenciál základního stavu je pro vysoká R přitažlivý. Jak se tento rozdíl projeví je patrné z celkových neelastických účinných průřezů na obrázcích 3.6 a 3.13. V prvním případě nalétávající částice potřebuje relativně vysokou energii k překonání repulze, což odpovídá nárůstu účinného průřezu s rostoucí energií. V druhém případě přitažlivý potenciál snadno přitáhne částice s malou energií, ale méně ovlivní vysokoenergetické nalétávající částice, a to odpovídá poklesu účinného průřezu v závislosti na rostoucí energii.

3.3.2 Testování citlivosti na numerické parametry

Pro parciální účinný průřez s $L = 35$ byl testován vliv numerických parametrů na hodnoty účinných průřezů. Okolí lokálního maxima účinného průřezu spočítaného pro různé volby R_{max} a h je zobrazeno na obrázku 3.14. Stejně jako pro účinné průřezы reakce (1.10) jsou pro koncový bod $R_{\text{max}} = 1000$ a.u. dobře rozpoznatelné oscilace. Se snižujícím se krokem účinné průřezы konvergují ke křivce spočítané s $R_{\text{max}} = 5000$ a.u. a $h = 1 \cdot 10^{-3}$ a.u., ale pomaleji než pro první reakci. Přesto vliv numerických parametrů opět není tolik významný.



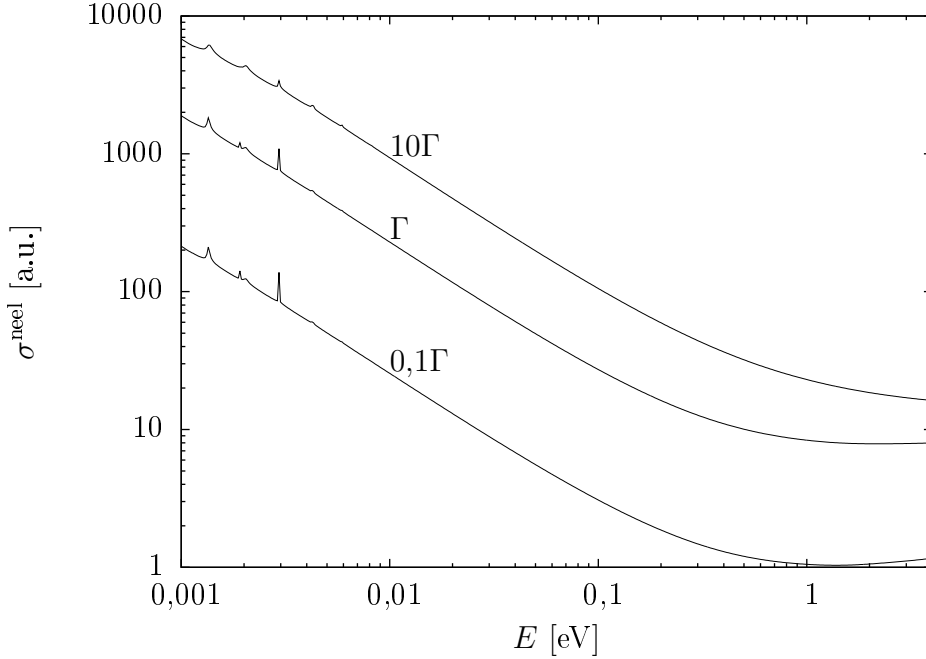
Obrázek 3.13: Konvergence celkového účinného průřezu reaktivní srážky $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ pro hodnoty $L_{\text{max}} = 5, 10, 15, 20$ a 80 .



Obrázek 3.14: Parciální účinný průřez $\sigma_{35}^{\text{neel}}$ reakce $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s $L = 35$ pro různé volby R_{max} a kroku h (v atomových jednotkách). Vrchní dvě křivky jsou spočítány s krokem $h = 1 \cdot 10^{-2}$, plná čára s $R_{\text{max}} = 10000$ a čárkovaná s $R_{\text{max}} = 1000$, třetí křivka odshora s krokem $h = 8 \cdot 10^{-3}$ a $R_{\text{max}} = 5000$, čtvrtá křivka odshora s $h = 5 \cdot 10^{-3}$ a $R_{\text{max}} = 5000$. Spodní dvě křivky jsou spočítány s $h = 1 \cdot 10^{-3}$, plná s $R_{\text{max}} = 5000$ a čárkovaná s $R_{\text{max}} = 1000$.

3.3.3 Testování citlivosti na fyzikální parametry

Opět byl testován vliv velikosti lokální šířky na účinné průřezy. Celkové účinné průřezy s Γ , 10Γ a $0,1\Gamma$ jsou zobrazeny na obrázku 3.15. Na rozdíl od první studované reakce (1.10), se u reakce (1.11) tolik neprojevuje nelineární působení lokální šířky, tj. účinné průřezy se silnější absorpcí (větší lokální šířkou) nabývají vyšších hodnot.



Obrázek 3.15: Celkový účinný průřez reakce $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s velikostmi lokální šířky Γ , 10Γ a $0,1\Gamma$.

Protože poloha bodu křížení potenciálů singletního a základního dubletního stavu není z kvantově chemických výpočtů úplně zřejmá, byly pro srovnání spočítány účinné průřezy i pro situaci, kdy ke křížení dochází nad nulovou energií, konkrétně v bodě $R = 1,882$ a.u., kde potenciály nabývají hodnoty $V = 0,622$ eV. K docílení tohoto křížení byla data pro základní stav aniontu LiH^- na intervalu $0 - 2,18$ a.u. extrapolována Morseho potenciálem (2.29) s koeficienty uvedenými v tabulce 3.1.

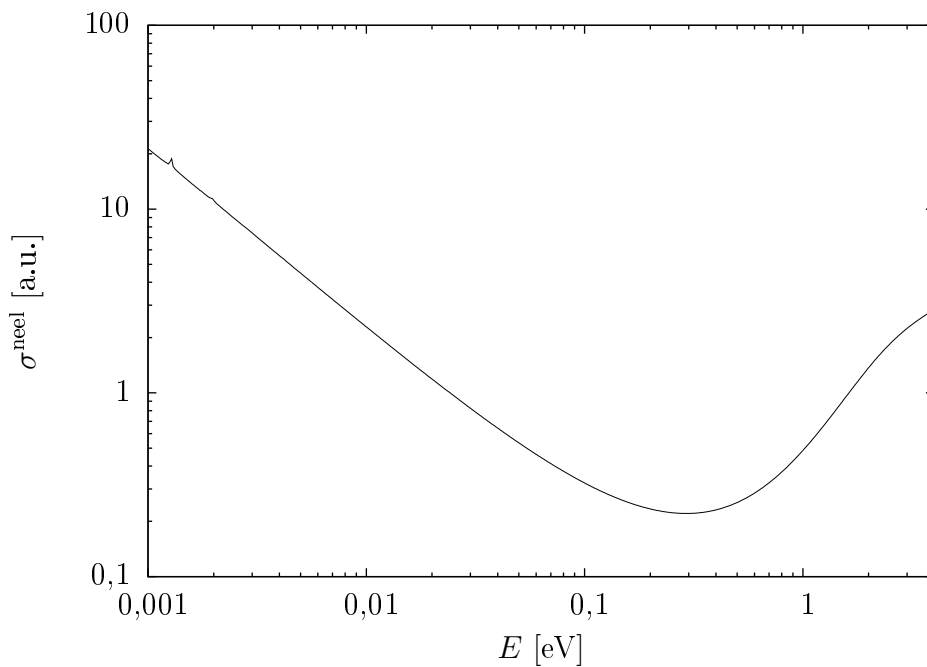
Tabulka 3.1: Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.29) pro $R \rightarrow 0$ pro základní stav LiH^- , křížení s potenciálem základního stavu LiH nastává v bodě $R = 1,882$ a.u.

	D	A	B	C
$X^2\Sigma^+ \text{LiH}^-$	0,02171	0,9350	3,1137	-0,078809

Celkový účinný průřez s křížením v bodě $R = 1,882$ a.u. je zobrazen na obrázku 3.16, hodnota konstanty úměrnosti N v lokální šířce (2.31) byla použita stejná jako při výpočtech s původně uvažovaným křížením.

Kvalitativní chování parciálních účinných průřezů je pro obě hodnoty křížení obdobné. Hlavním rozdílem je jejich velikost. Účinný průřez s křížením v bodě

1,882 a.u. je zhruba stokrát menší než účinný průřez s původně uvažovaným křížením. Částice s nižší energií, než je výška křížení 0,622 eV, musí vždy tunelovat, aby se dostaly do oblasti s nenulovou lokální šířkou. V oblasti energií kolem výšky křížení je pak patrný nárůst účinných průřezů.



Obrázek 3.16: Celkový účinný průřez σ^{neel} reakce $\text{Li} + \text{H}^- \rightarrow \text{LiH} + \text{e}^-$ s bodem křížení potenciálů základního stavu molekuly LiH, resp. aniontu LiH^- v $R = 1,882$ a.u.

Závěr

Byla provedena rešerše atomových a molekulárních procesů, které měly význam v raném vesmíru. Dvě reakce asociativního odtržení Li^- a H , resp. Li a H^- byly vybrány k podrobnějšímu studiu, tj. k sestavení jednoduchého modelu umožňujícího výpočet účinných průřezů těchto reakcí. Zmíněné reakce byly vybrány jednak proto, že účinné průřezy nebyly zatím k dispozici, dále také z důvodu, že molekula hydridu lithného mohla mít význam při chlazení pregalaktického plynu během gravitačního kolapsu díky velkému dipólovému momentu.

Pro obě studované reakce byly spočítány účinné průřezy pro velký interval energií. Při výpočtech byla testována přesnost použitých numerických metod, Numerovovy metody a tzv. pětibodové diferenční formule pro výpočet derivace. Spočítané přesnosti odpovídaly teoretickým řádům chyb. Rovněž byla věnována pozornost citlivosti účinných průřezů na numerické parametry.

Hodnoty účinných průřezů jsou však nejvíce ovlivněny neznalostí přesné lokální šířky a v případě asociativního odtržení Li a H^- rovněž neznalostí přesného bodu křížení potenciálů základního stavu molekuly LiH a základního stavu aniontu LiH^- . Velikost lokální šířky byla rozumně odhadnuta a následně byl diskutován vliv tohoto fyzikálního parametru na účinné průřezy. Realistické určení lokální šířky vyžaduje netriviální výpočet dynamiky srážky molekuly LiH s elektronem. Pro takovéto výpočty na rozdíl od kvantové chemie neexistují rozšířené komerční balíky programů. Pro asociativní odtržení Li a H^- byl taktéž diskutován vliv polohy křížení na účinné průřezy. Samotný numerický model byl ověřen při výpočtech známých účinných průřezů asociativního odtržení H a H^- .

Přes snahu zachytit co nejvíce aspektů ovlivňující účinné průřezy je v práci prostor pro některá vylepšení. Jednak by bylo vhodné odstranit skoky v potenciálech elektronických stavů molekuly LiH a iontu LiH^- , které vznikly při navazování interpolačních a extrapolačních funkcí, nicméně vliv těchto skoků je zanedbatelný. Poté by také šlo vylepšit navazování numerického řešení Schrödingerovy rovnice na řešení asymptotické. Místo uvažování asymptotiky ve tvaru funkce sinus je možné použít asymptotickou formuli obsahující sférické Besselovy funkce, tj. přesné řešení radiální Schrödingerovy rovnice s nulovým potenciálem. Tímto je možné použít bližší bod navázání při stejné přesnosti, protože o volbě bodu navázání v tomto případě místo odstředivého členu $L(L+1)/R^2$, který je již zahrnut ve sférických Besselových funkcích, rozhoduje asymptotické chování potenciálu, které je úměrné $1/R^4$.

Pokračováním ve studované problematice by byl výpočet rychlostních parametrů (rate constant) obou reakcí. Dalším krokem by pak byl přechod od lokální aproximace k nelokálnímu modelu, který by umožnil určit rozdělení kvantových stavů molekuly LiH , spektra odcházejícího elektronu a také účinný průřez reakce přenosu náboje.

Seznam použité literatury

- [1] LEPP, S., STANCIL, P. C. a DALGARNO, A. Atomic and molecular processes in the early Universe. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2002, vol. 35, no. 10, s. R57-R80. DOI 10.1088/0953-4075/35/10/201.
- [2] GLOVER, S. C. O., CHLUBA, J., FURLANETTO, S. R., PRITCHARD, J. R. a SAVIN, D. W. Atomic, Molecular and Optical Physics in the Early Universe: From Recombination to Reionization. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2014, vol. 63. DOI 10.1016/B978-0-12-800129-5.00003-1.
- [3] BRANSDEN, B. H. a JOACHAIN, C. J. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, 1983. ISBN 0-582-44401-2.
- [4] BORN, M. a OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 1927, vol. 84, s. 457.
- [5] SKÁLA, L. *Kvantová teorie molekul*. Praha, 1995. ISBN 80-7184-007-6.
- [6] FRIEDRICH, H. *Scattering Theory*. Springer, 2013. ISBN 978-3-642-38281-9.
- [7] HOUFEK, K. *Ab initio výpočty pro molekulu LiH a aniont LiH⁻*. Nepublikováno.
- [8] MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, and others, viz <http://www.molpro.net>.
- [9] WERNER, H.-J. a KNOWLES, P. J. *Journal of Chemical Physics*, 1998, vol. 89, s. 5803.
- [10] WERNER, H.-J. a KNOWLES, P. J. *Journal of Chemical Physics*, 1985, vol. 82, s. 5053.
- [11] DUNNING, T. H. Jr. *Journal of Chemical Physics*, 1989, vol. 90, s. 1007.
- [12] PRESS, W. H., TEUKOLSKY, S. T., VETTERLING, W. T. a FLANNERY, B. P. *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing* (Vol. 1 of Fortran Numerical Recipes). 2. vyd. Press Syndicate of the University of Cambridge, 2001. ISBN 0-521-43064-X.
- [13] BALLENTINE, L. E. *Quantum Mechanics: A Modern Development*. World Scientific Publishing, 1998. ISBN 981-02-4105-4 (pbk).
- [14] CHANG, D. T., REIMANN, K., SURRETT, G., GELLENE, G. I., LIN, P. a LUCCHESI, R. First principles determination of the photoelectron spectrum of LiH⁻. *Journal of Chemical Physics*, 2002, vol. 117, no. 12, s. 5757-5763. DOI 10.1063/1.1502246.

- [15] GADÉA, F. X. a LEININGER, T. Accurate ab initio calculations for LiH and its ions, LiH^+ and LiH^- . *Theoretical Chemistry Accounts*, 2006, vol. 116, s. 566-575. DOI 10.1007/s00214-006-0102-8.
- [16] BARDSLEY, J. N. a WADEHRA, J. M. Dissociative attachment and vibrational excitation in low-energy collisions of electrons with H_2 and D_2 . *Physical Review A*, October 1979, vol. 20, no. 4, s. 1398-1405.
- [17] DOMCKE, W. Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: the projection-operator approach. *Physics Report*, 1991, vol. 208, no. 97.
- [18] ČÍŽEK, M. , HORÁČEK, J. a DOMCKE, W. Nuclear dynamics of the H_2^- collision complex beyond the local approximation: associative detachment and dissociative attachment to rotationally and vibrationally excited molecules. *Journal of Physics B*, 1998, vol. 31, s. 2571-2583.
- [19] BUBIN, S. a ADAMOWICZ, L. Nonrelativistic molecular quantum mechanics without approximations: Electron affinities of LiH and LiD. *Journal of Chemical Physics*, October 2004, vol. 121, no. 13, s. 6249-6253. DOI 10.1063/1.1786580.
- [20] KOONIN, S. E. *Computational Physics*. 1985. ISBN 978-0-201-38623-3.
- [21] HAIRER, E., NØRSETT, S. P. a WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*. 2. vyd. Springer, 2008. ISBN 978-3-540-56670-0.
- [22] FORNBERG, B. Generation of Finite Difference Formulas on Arbitrarily Spaced Grids. *Mathematics of Computation*, 1988, vol. 51, no. 184, s. 699-706.
- [23] ČÍŽEK, M. *Resonant processes in atomic collisions: theoretical considerations and calculations*. Praha: Univerzita Karlova. Matematicko-fyzikální fakulta. Ústav teoretické fyziky, 1999. Vedoucí disertační práce Prof. RNDr. Jiří Horáček, DrSc.

Seznam tabulek

2.1	Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.28) do $R \rightarrow +\infty$ pro singletní, základní a první excitovaný dubletní stav.	13
2.2	Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.29) do $R \rightarrow 0$ pro singletní a základní dubletní stav.	14
2.3	Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.30) do $R \rightarrow 0$ pro první excitovaný dubletní stav.	14
2.4	Vazebné vzdálenosti R_e a vazebné energie D_e singletního a základního dubletního stavu.	14
2.5	Elektronové afinity H a Li v eV.	14
3.1	Hodnoty parametrů (v atomových jednotkách) extrapolace (2.29) pro $R \rightarrow 0$ pro základní stav LiH^- , křížení s potenciálem základního stavu LiH nastává v bodě $R = 1,882$ a.u.	32