

УДК 537.5

ВАРИАНТ РАСЧЕТА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕЛОКАЛЬНОЙ ПЛАЗМЕ

М.В. Чернышева^a, С.В. Сычѳв^b, А.С. Чирцов^b

^a Институт фундаментальной электроники, Париж, 91405, Франция

^b Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: alex_chirtsov@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 04.12.16, принята к печати 30.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-159-171

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Чернышева М.В., Сычѳв С.В., Чирцов А.С. Вариант расчета полуэмпирических одноэлектронных волновых функций многоэлектронных атомов для численного моделирования элементарных процессов в нелокальной плазме // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 1. С.159–171. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-159-171

Аннотация

Предмет исследования. Представлены результаты разработки относительно простого и не требующего значительных вычислительных ресурсов метода построения одноэлектронных волновых функций многоэлектронных атомов, симметричного по всем электронам моделируемой системы. Развиваемый подход по своей точности и ресурсоемкости ориентирован на обеспечение систематических расчетов сечений и констант скоростей ионизации, возбуждения, передачи возбуждения и иных элементарных процессов, происходящих с атомами и молекулами в результате неупругих столкновений с электронами. **Метод.** В основу реализованного метода была положена совокупность двух итерационных процессов. На первом этапе каждой итерации осуществлялось численное решение уравнения Шредингера для радиальных частей волновых функций электрона в потенциале самосогласованного поля атомного остатка, варьируемого путем масштабирования аргумента. Второй этап состоит в построении нового приближения для поля атомного остатка, использующего найденные решения для всех одноэлектронных волновых функций. Для оптимизации решения описанной многопараметрической задачи использован генетический алгоритм. Проверка работоспособности разрабатываемого метода осуществлялась в результате сопоставления результатов расчета с многочисленными данными об энергиях атомов в основных и возбужденных состояниях. **Основные результаты.** Создана рабочая версия программы для построения наборов одноэлектронных волновых функций электронов многоэлектронных атомов и расчета с их помощью сечений и констант скоростей столкновительных переходов в рамках первого борновского приближения. При наличии априорной информации об энергиях связей для электронов многочастичной системы стало возможным построение уточненных полуэмпирических решений для одноэлектронных волновых функций. Полученные результаты соответствуют экспериментально полученным собственным значениям энергий. **Практическая значимость.** Предложенное решение дает возможность простой и быстрой подготовки входных данных для численного моделирования нелокальной газоразрядной плазмы. Подход ориентирован на расчет разрядов в сложных газовых смесях, требующих учета большого числа элементарных столкновительных и радиационных процессов с участием тяжелых частиц в различных квантовых состояниях.

Ключевые слова

многоэлектронные атомы, одноэлектронные волновые функции, самосогласованное поле, поляризация атомного остатка, метод Борна, ионизация электронным ударом, возбуждение электронным ударом, оптимизация, генетические алгоритмы

A CALCULATION OF SEMI-EMPIRICAL ONE-ELECTRON WAVE FUNCTIONS FOR MULTI-ELECTRON ATOMS USED FOR ELEMENTARY PROCESS SIMULATION IN NONLOCAL PLASMA

M.V. Tchernycheva^a, S.V. Sychov^b, A.S. Chirtsov^b

^a Institut d'Electronique Fondamentale, Paris, 91405, France

^b ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: alex_chirtov@mail.ru

Article info

Received 04.12.16, accepted 30.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-159-171

Article in Russian

For citation: Tchernycheva M.V., Sychov S.V., Chirtsov A.S. A calculation of semi-empirical one-electron wave functions for multi-electron atoms used for elementary process simulation in nonlocal plasma. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 159–171. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-159-171

Abstract

Subject of Research. The paper deals with development outcomes for creation method of one-electron wave functions of complex atoms, relatively simple, symmetrical for all atom electrons and free from hard computations. The accuracy and resource intensity of the approach are focused on systematic calculations of cross sections and rate constants of elementary processes of inelastic collisions of atoms or molecules with electrons (ionization, excitation, excitation transfer, and others). **Method.** The method is based on a set of two iterative processes. At the first iteration step the Schrödinger equation was solved numerically for the radial parts of the electron wave functions in the potential of the atomic core self-consistent field. At the second iteration step the new approximation for the atomic core field is created that uses found solutions for all one-electron wave functions. The solution optimization for described multiparameter problem is achieved by the use of genetic algorithm. The suitability of the developed method was verified by comparing the calculation results with numerous data on the energies of atoms in the ground and excited states. **Main Results.** We have created the run-time version of the program for creation of sets of one-electron wave functions and calculation of the cross sections and constants of collisional transition rates in the first Born approximation. The priori available information about binding energies of the electrons for any many-particle system for creation of semi-empirical refined solutions for the one-electron wave functions can be considered at any step of this procedure. **Practical Relevance.** The proposed solution enables a simple and rapid preparation of input data for the numerical simulation of nonlocal gas discharge plasma. The approach is focused on the calculation of discharges in complex gas mixtures requiring inclusion in the model of a large number of elementary collisional and radiation processes involving heavy particles in different quantum states.

Keywords

multi-electron atoms, one-electron wave functions, self-consistent field, atomic core polarization, Born method, electron impact ionization, electron impact excitation, optimization, genetic algorithms

Введение

За более чем полуторазековую историю своего существования (открытие нового состояния вещества датируется 1879 г., введение термина «плазма» 1928 г. [1]) физика низкотемпературной газоразрядной плазмы подошла к новому этапу своего развития [2–4]. Вместе с бурным развитием компьютерных технологий начался естественный переход от экспериментального исследования и разработки разнообразных эмпирических моделей, весьма различающихся по количественным и качественным параметрам газоразрядных сред, к количественному описанию на базе фундаментальных теоретических подходов и численного моделирования. В докомпьютерную эпоху последнее было практически невозможно по ряду причин. С одной стороны, большое число конкурирующих между собой в условиях газового разряда элементарных радиационных и столкновительных процессов требует использования весьма трудоемких методов описания плазмы как многокомпонентной системы, находящейся, как правило, в существенно неравновесном состоянии [5–9]. С другой стороны, становящийся популярным в последнее десятилетие новый подход к описанию газовых разрядов, основанный на модели нелокальной плазмы, требует учета параметров среды в весьма удаленных от рассматриваемой области точках и эффектов миграции этих параметров [10–13]. Наконец, количественные модели перечисленных процессов требуют знания конкретных значений вероятностных характеристик учитываемых элементарных процессов. Несмотря на развернутую работу по сбору и систематизации экспериментального материала по элементарным столкновительным и радиационным процессам и создание баз данных с их вероятностными характеристиками (см., например, [14]), построение конкретных плазмохимических моделей с соответствующей физической соображениям номенклатурой элементарных процессов, как правило, существенно ограничивается неполнотой доступного набора достоверных экспериментальных данных [9]. В этой связи использование теоретических данных для сечений и констант скоростей столкновительных процессов не утрачивает своего значения для физики плазмы, а развитие достоверных и относительно простых методов таких расчетов приобретает дополнительную актуальность.

Дополнительным стимулом для развития компьютерного моделирования неравновесной плазмы является ее расширяющееся применение в разнообразных современных технических приложениях, позволяющее говорить о переходе от века химических технологий к новой эпохе плазменных технологий. На фоне многочисленных применений газоразрядной плазмы весьма перспективными выглядят исследования по ее использованию в медицине [15–17], пищевой промышленности [18], химическом анализе и экологическом мониторинге [19] разрядов с управляемыми характеристиками, зажигаемых в воздушных смесях при атмосферном давлении. Создание таких разрядов практически не требует специального оборудования и способно обеспечить мягкое (щадящее) воздействие на обрабатываемые объекты. Наиболее простыми и удобными вариантами практического использования низкотемпературной плазмы в указанных областях является ее генерация в атмосферных микроразрядах или в струях инертных газов, инжестируемых в воздух. Использование таких разрядов требует управления их свойствами и мониторинга в условиях, сильно затрудняющих стандартные плазменные измерения. Заменяющие же их численные мо-

дели разрядов [20, 21] в сложных газовых смесях при высоких давлениях требуют больших объемов информации о разнообразных элементарных процессах.

Расчет вероятностей радиационных процессов, сечений столкновительных переходов и соответствующих констант скоростей плазмохимических реакций является одной из наиболее традиционных и развитых областей квантовой механики [22] и с точки зрения фундаментальной теории может считаться задачей, разработка которой практически завершена. Однако в задачах подготовки данных для систематических расчетов кинетики нелокальных плазменных сред использование методов, соответствующих традиционной для сегодняшнего уровня развития точности, вряд ли всегда оправдано. Во-первых, их вычислительная трудоемкость, вполне приемлемая для расчетов одиночных или группы сходных процессов, оказывается весьма ощутимой при подготовке данных для популярных сегодня развитых многоканальных плазмохимических моделей. Во-вторых, учет большой совокупности близких по вероятности процессов априорно снижает требования точности вычисления каждого из них в отдельности.

Таким образом, на современном этапе развития моделирования сложных для анализа многокомпонентных нелокальных плазменных сред требуется адаптация весьма широкого набора развитых квантово-механических подходов к задаче создания вычислительных сред для вариативных расчетов характеристик элементарных плазменных процессов, достаточно универсальных и доступных широкому кругу специалистов в области атомно-молекулярной физики.

Столкновения между тяжелыми частицами (атомами и молекулами) играют существенную роль лишь при передаче возбуждения между близко расположенными уровнями (высоковозбужденными или колебательно-вращательными состояниями молекул) и, как правило, не играют решающей роли в цепочках процессов, приводящих к обеспечивающей горение разряда ионизации. Наиболее важное исключение составляет пенинговая ионизация, возникающая при столкновениях тяжелых структурных частиц, суммарная внутренняя энергия которых достаточна для ионизации одной из них. В подавляющем большинстве случаев в кинетике низкотемпературной плазмы ключевую роль играют столкновения атомов с электронами (ионизация и возбуждение электронным ударом, перемешивание возбужденных состояний электронами и т.д.), а также радиационные процессы. В обоих случаях достаточную для плазменных приложений точность обеспечивает соответствующий первому порядку теории возмущений метод Борна [23], в рамках которого волновые функции участвующих в процессах несвязанных бесструктурных частиц (электронов при столкновениях и фотонов в случае излучения и поглощения света) аппроксимируются плоской волной.

Являясь приближением первого порядка теории возмущений, метод Борна дает вполне удовлетворительное описание для важных для кинетики плазмы процессов возбуждения на «оптически-разрешенных» переходах ($\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$) и ионизации электронным ударом атомов из основного состояния. Его модификации (использование процедуры нормировки, приближенный учет вкладов второго порядка теории возмущений и обменных эффектов) позволяют получать вполне приемлемые по точности для практики плазмохимических расчетов результаты как для сечений столкновительных переходов между возбужденными уровнями, так и для «оптически запрещенных» ($\Delta L \neq \pm 1$) и интеркомбинационных ($\Delta S \neq 0$) переходов [24, 25].

Важными для задач физики нелокальной плазмы преимуществами метода Борна являются его относительные универсальность, простота и открытость для уточнений и расширений, не требующих существенно усложненных вычислительных процедур (нормировка сечений, учет искажения волн, учет обменных процессов и вкладов процессов, соответствующих более высоким приближениям теории возмущений) [23].

В простейшем варианте расчетов в рамках первого борновского приближения полное сечение σ^B столкновительного перехода между состояниями атома γ_0 и γ' при электронном ударе вычисляется как сумма вкладов парциальных сечений σ_χ :

$$\sigma_{\gamma_0\gamma'}^B = \pi a_0^2 \frac{8}{k^2(2l+1)} \sum_{\chi} \int_{k-k'}^{k+k'} [R_\chi(q)]^2 \frac{dq}{q^3}, \quad (1)$$

каждое из которых вычисляется интегрированием матричного элемента перехода R_χ по переданному импульсу q , определяемому начальным (k) и конечным (k') импульсами вызывающего переход электрона:

$$R_\chi(q) = \sqrt{(2\chi+1)(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} \chi & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^{a_0} R_n(r) R_{n'l'}(r) j_\chi(qr) dr, \quad (2)$$

где a_0 – первый борновский радиус, в единицах которого измеряется переменная интегрирования r , описывающая расстояние от ядра до текущей точки пространства.

В приведенных соотношениях (1) и (2) k и k' – импульсы свободного электрона до и после столкновения с атомом соответственно; $R_n(r)$ – радиальные части одноэлектронных волновых функций изменяющего свое состояние (задаваемое квантовыми числами n и l) оптического электрона; $j_\chi(qr)$ – сферическая функция Бесселя порядка χ . Вычисление угловых интегралов выполняется с помощью стандартного аппарата nj -символов.

В случае учета во втором порядке теории возмущений переходов через промежуточные («виртуальные») состояния возникают важные для «оптически запрещенных» столкновительных переходов поправки. Аналогичные по точности приближениям (1)–(2) формулы для вычисления дополнительных вкладов второго и более высоких порядков теории возмущений оказываются весьма громоздкими и требуют знания волновых функций не только начального и конечного, но и всех промежуточных («виртуальных») состояний [26].

Центральной по трудоемкости и сложности процедурой в расчетах сечений является построение радиальных частей волновых функций совершающего переход электрона.

Традиционным для современной атомно-молекулярной физики методом решения задачи построения волновых функций электрона в многоэлектронном атоме [27] является подход, развитый Хартри и Фоком еще в первой половине XX века и состоящий в поиске стационарных состояний электронов в самосогласованном поле остальных частиц [28–30]. Последний требует достаточно ресурсоемких вычислений, точность результатов которых нередко оказывается завышенной по сравнению с ошибками, связанными с упрощениями, обусловленным дефицитом информации о вероятностях элементарных процессов плазмохимических моделей. В настоящей работе описан предложенный авторами вариант построения полуэмпирических одноэлектронных волновых функций многоэлектронных атомов, не требующий больших затрат вычислительных ресурсов, и приводятся результаты его тестирования в ходе расчетов атомов с зарядом ядра $Z < 12$.

Метод построения полуэмпирических волновых функций

В 70-х годах XX века был предложен и развит более простой полуэмпирический метод [31], реализующий подстановку экспериментального значения обычно известной из эксперимента энергии изменяющего свое состояние электрона («оптического электрона») в качестве собственного значения, в уравнение Шредингера. Описанный приближенный подход позволяет избежать решения многопараметрической задачи, существенно облегчает процедуру расчетов и по настоящее время используется в практике решения прикладных задач.

В стандартных подходах радиальная часть волновой функции внешнего («оптического») электрона $R_{nl}(r)$ получается в результате численного интегрирования уравнения Шредингера

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2 \frac{\zeta(r)}{r} + 2W \right] \circ R_{nl}(r) = 0, \quad (3)$$

где $\frac{\zeta(r)}{r}$ – эффективный потенциал атомного остатка; W – собственное значение энергии. Последнее должно выбираться таким образом, чтобы рассчитываемая в результате интегрирования радиального уравнения волновая функция стремилась к нулю на бесконечности, совершив при этом $n - l - 1$ осцилляцию [32]. Асимптотическое поведение радиальной части волновой функции на больших и малых расстояниях следует из непосредственного анализа (3):

$$R_{nl}(r \rightarrow 0) \sim r^l,$$

$$R_{nl}(r \rightarrow \infty) \sim \exp(-kr), \quad k = \sqrt{-2W}.$$

Основной проблемой поставленной задачи является нахождение потенциала атомного остатка, приближенный расчет которого даже в случае предположения о сферически симметричном распределении его заряда требует знания волновых функций внутренних электронов.

Для приближенного вычисления потенциала атомного остатка может использоваться простая аппроксимация, использующая аналитически описываемые водородоподобные волновые функции:

$$R_{nl}(r) = g(r) \exp(-kr) = \left(\sum_m a_m r^m \right) \exp(-kr), \quad (4)$$

соответствующие уравнению (3), в котором эффективный заряд принят равным заряду ядра $\zeta(r) = Z$, а коэффициенты a_m полинома $g(r)$ вычисляются по точному для атома водорода рекуррентному соотношению

$$\begin{cases} a_0 = \delta_{l,0}, \\ a_{m+1} = a_m \cdot 2 \frac{k(m+1) - Z}{(m+1)(m+2) - l(l+1)}, \end{cases} \quad (5)$$

где $\delta_{l,0}$ – символ Кронекера в случае дискретного спектра начальных состояний и дельта-функции для непрерывного спектра.

Как известно, в случае движения в кулоновском потенциале, соответствующем учету только взаимодействия электронов атомного остатка с точечным ядром, выбор значений для $k = Z/n$ (n – натураль-

ное) приводит к обрыву ряда $g(r)$ на слагаемом с конечным номером $m = n - 1$, что, в свою очередь, обеспечивает квадратичную интегрируемость конструируемых волновых функций на бесконечности.

Соответствующие так построенным волновым функциям энергии связи электронов атомного остатка многоэлектронного атома $W_n = Z/(2n^2)$ лишь приближенно соответствуют реальным значениям из-за возмущения кулоновского поля ядра вкладами от остальных электронов. В этой ситуации разумным приближением является переход к эффективному главному квантовому числу, связанному с экспериментальным значением энергии связи соотношением, аналогичным получаемому для водородоподобных ионов, $n^* = (-Z/2W_{\text{экспер}})^{1/2}$. Приближенные выражения для волновых функций электронов атомного остатка строятся аналогично (5), но с использованием эффективного значения $k^* = Z/n^*$. При этом очевидно, что автоматического обрыва ряда $g(r)$ за счет обращения в нуль коэффициента в рекуррентном соотношении (5) не происходит, но в выражении для $g(r)$ искусственно сохраняются лишь слагаемые, присутствующие в аналогичном выражении для соответствующей волновой функции водородоподобного иона. Другой способ приближенного задания потенциала атомного остатка основан на использовании полуэмпирических безузловых функций Слеттера, строящихся на базе водородоподобных волновых функций (4) для $l = n - 1$, путем введения в них эффективных квантовых чисел и экранировочных постоянных [26].

Наконец, в случае атомов с настолько большим числом электронов, что значимость индивидуальных особенностей их волновых функций становится малосущественной, моделью атомного остатка может служить электронный ферми-газ, удерживаемый вблизи ядра его электрическим полем. В рамках этого приближения потенциал атомного остатка может быть найден в ходе численного интегрирования уравнения Томаса–Ферми [33].

Все перечисленные методы и их комбинации позволяют получить весьма приближенные выражения для потенциала атомного остатка, входящего в уравнение Шредингера для оптического электрона. В такой ситуации стандартная для квантовой механики процедура численного решения уравнения (3) с одновременным поиском энергии как собственного числа задачи, обеспечивающего асимптотическое стремление к нулю волновой функции на больших расстояниях, представляется малоэффективной. Практика численных решений подобных уравнений показывает, что, начиная с некоторых значений, решение начинает расходиться не только из-за неточного задания потенциала, но и по таким количественно менее значимым причинам, как ограниченная точность машинных вычислений. В этой связи в [31] был развит весьма элегантный метод построения полуэмпирических волновых функций оптического электрона, основанный на использовании, как правило, известной из эксперимента энергии связи оптического электрона. При этом варьированию подвергается масштабный множитель ω , вводимый в выражение для потенциала приближенно найденного атомного остатка $\zeta(r/\omega)$ и задающий вид его координатной зависимости. Оптимизация выбора варьируемого множителя ω достигалась в результате поиска значения, обеспечивающего максимальное удаление от связанного с атомным ядром начала координат точки начала расходимости r_{max} , содержащего нужное число нулей решения для уравнения (3) с перемасштабированным эффективным потенциалом.

Сказанное иллюстрирует рис. 1, где приведены весьма характерные результаты основных этапов расчета радиальной части одноэлектронной волновой функции 3^1P_1 состояния атома He I. На графике (рис. 1, а) представлен результат расчета эффективного заряда атомного остатка, найденного с помощью водородоподобной волновой функции невозбужденного 1s-электрона He I. Вид волновой функции возбужденного электрона на 3p-оболочке, построенной для значения $\omega = 1,021$, на котором была прервана итерационная процедура, приведен на графике (рис. 1, б). Начало расходимости решения соответствует точка $r_{\text{max}} \approx 5,8 a_0$. На графике (рис. 1, в) приведен окончательный результат расчета радиальной функции возбужденного электрона. Последняя получена в результате отбрасывания «хвоста» решения за точкой начала расходимости, его замены на гладко подшитое экспоненциально затухающее асимптотическое решение, а также нормировки полученного результата.

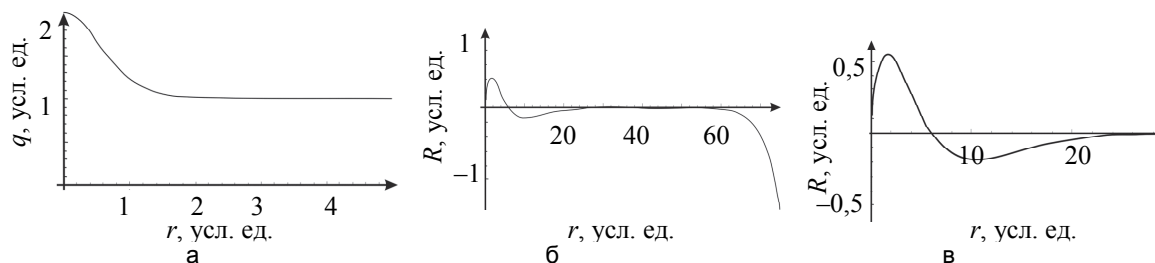


Рис. 1. Этапы численного расчета волновой функции возбужденного электрона атома гелия в 3^1P_1 состоянии: расчет потенциала атомного остатка (а); результат численного интегрирования радиального уравнения Шредингера с перемасштабированным потенциалом атомного остатка (б); окончательный вид нормированной одноэлектронной волновой функции (в). Расстояния и эффективный заряд атомного остатка даны в атомных единицах, ненормированные волновые функции – в относительных единицах

Характерной чертой описанного подхода является явная асимметрия процедуры расчета волновых функций многоэлектронных атомов. В случае находящегося в возбужденном состоянии оптического электрона подобный подход кажется в определенной мере оправданным и неоднократно использовался авторами при расчетах сечений столкновительных переходов между высоковозбужденными уровнями атомов [34]. При расчетах же сечений и скоростей переходов из основных состояний (особенно в случае возбуждения одного электрона из группы эквивалентных частиц) указанная особенность расчета начинает выглядеть как недостаток. Кроме того, при систематических разработках сложных многоканальных плазмохимических моделей периодически возникают ситуации, в которых достоверная информация об энергиях связи оптического электрона отсутствует или труднодоступна. Получаемые в этом случае волновые функции оказываются заведомо искаженными.

Предлагаемый подход является обобщением рассмотренного выше метода построения полуэмпирических волновых функций возбужденного электрона. Его отличительной особенностью является вычисление волновых функций в итерационно корректируемом самосогласованном поле, выполняемое не только для оптического электрона, но и для всех остальных электронов, формирующих атомный остаток. В зависимости от наличия экспериментальной или иной достоверной информации об энергиях связи одного или нескольких электронов многоэлектронного атома возможен ее учет путем фиксации этих энергий в ходе выполнения итерационной процедуры. Если же значение энергии электрона неизвестно, что достаточно характерно для внутренних электронов атомного остатка, оно получается в результате работы стандартной процедуры последовательных итераций.

В ходе итерационной процедуры, симметричной по всем электронам моделируемого многоэлектронного атома, строятся оптимальный набор значений модулей эффективных значений $k_j^* = 1/n_j^*$ (n_j^* – эффективное главное квантовое число, соответствующее энергии рассматриваемого электрона многоэлектронного атома) и массивы значений радиальной составляющей волновой функции, соответствующей этому значению. Критерием успешности является сходимость вектора $\mathbf{K}^* = \{k_{nl}^*\}$ и стабилизация матрицы значений волновых функций $\mathbf{R} = \{R_{nl}(r)\}$.

Для каждой из электронных оболочек многоэлектронного атома с текущим номером p , характеризуемой парой квантовых чисел $p = (n, l)$ и числом расположенных на ней электронов a_p , на каждом шаге оптимизации решения для всего атома решалась следующая промежуточная задача вычисления элемента массива \mathbf{R} :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR_{nlp}) + \left[2U_p(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2W_{nlp} \right] R_{nlp} &= 0, \\ U_{nlp}(r) &= \frac{Z}{r} + (a_p - 1)\varphi_p(r) + \sum_{p' \neq p} a_{p'} \varphi_{p'}(r), \\ \varphi_{nl}(r) &= -4\pi \int_0^r \frac{(R_{nl}(r))^2 r^2 dr}{r^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

В системе уравнений (6) через $U_p(r)$ обозначен потенциал самосогласованного поля в точке нахождения рассматриваемого электрона из оболочки с номером p , создаваемый всеми заряженными частицами атома, кроме него, через $\varphi_p(r)$ – потенциал, создаваемый рассматриваемой частицей в текущей точке пространства.

При интегрировании уравнения (6) применялся разностный метод. Область интегрирования разбивалась на $N = 200000$ интервалов с самонастраиваемым шагом интегрирования (начальное значение $dr = 0,015$ в атомных единицах системы Хартри). Используемый итерационный процесс описывается следующей схемой:

$$\begin{aligned} R_{nl}(i) &= R_{nl}(i-1) + dR_{nl}(i-1) \cdot dr, \\ dR_{nl}(i) &= dR_{nl}(i-1) + d^2 R_{nl}(i-1) \cdot dr, \\ d^2 R_{nl}(i) &= \frac{-2dR_{nl}(i)}{r} - R_{nl}(i) \left(2U_{nl}(i) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2W \right), \end{aligned} \quad (7)$$

где $P_{nl}(i)$ – значение искомой функции в текущей точке; $dR_{nl}(i)$ и $d^2 R_{nl}(i)$ – величины ее первой и второй производных соответственно. Начальные значения задавались в виде $R_{nl}(0) = \delta_{l0}$, $dR_{nl}(0) = 1$, $d^2 R_{nl}(0) = 0$. Вид вычисляемых таким образом функций определялся потенциалом и конфигурацией центрально симметричного поля $U_{nl}(i)$. Начиная с некоторого шага i , результат численного интегрирования начинал совпадать с искомой радиальной частью $R_{nl}(j)$ независимо от начальных значений. Проведение обратной итерационной процедуры обеспечивало совпадение с $R_{nl}(i)$ численных значений в начальных точках $i = 0, 1, 2$.

Варьирование определяемых в ходе решения задачи энергий связи каждого из электронов атома $W_{nl} = - (1/2)(n^*)^2$ (или связанного с эффективным квантовым числом параметра $k_{nl}^* = 1/n^*$) приводит к изменениям соответствующих одноэлектронных волновых функций, числа нулей и положений послед-

них. В рамках реализованного алгоритма целевым критерием для отбора W_{nl} было выбрано условие максимального удаления от начала координат (ядра) точки начала расходимости решения уравнения (6), конструируемого для каждого из электронов на текущей итерации построения самосогласованного решения. Набор таких максимумов является приближением к множеству собственных значений энергии W_{nl} , а волновые функции, рассчитанные при этих значениях с помощью итерационной процедуры (7), – к собственным волновым функциям данной системы уравнений. Представляется уместным остановиться подробнее на процедуре поиска оптимальных наборов для массивов \mathbf{K}^* (или \mathbf{W}) и \mathbf{R} .

Так организованный процесс счета позволяет находить волновые функции как для атомов в основных состояниях, так и для возбужденных состояний и ионов. Проведенное тестирование соответствующей программы показало, что для достижения устойчивого решения для атомов с $1 < Z < 10$ требуется 2–8 итераций, что соответствует времени счета 0,5–5 мин на персональном компьютере. Возрастание порядкового номера атома приводит к монотонному увеличению и числа итерации, и времени вычислений. Это обусловило создание библиотеки волновых функций, автоматически пополняемой в ходе моделирования электронных состояний атомов.

Использование генетических алгоритмов для нахождения собственных значений энергии

Как было показано, при фиксированном значении энергии W_p электрона рассматриваемой оболочки с заданным набором квантовых чисел $p = (n, l)$ радиальная составляющая R_p отыскивается с использованием разностных методов, например, по (7). В этом случае каждая радиальная составляющая будет находиться в виде массива значений $\{R_p(r_i)\}$. Варьирование значения $W_p = W_p^{(j)}$ задает номер итерации при поиске W_p и позволяет определить пару «собственное значение – собственная функция» ($W_p^{(j)}$; $\{R_p(r_i)\}^{(j)}$) в том случае, если они удовлетворяют определенным критериям оптимизации. В рассматриваемой задаче таким критерием служило значение, при котором достигался локальный максимум для координаты точки начала расходимости решения $(r_{\max})_p$ функции $\{R_p(r_i)\}^{(j)}$, зависящей от выбора $W_p^{(j)}$. В общем случае нахождение таких значений требует заметных затрат вычислительного времени и ресурсов компьютера, особенно в случае атомов с большим числом электронов.

Для сокращения времени вычислений было принято решение использовать генетический алгоритм при нахождении собственных значений энергии [35]. К настоящему времени уже накоплен определенный положительный опыт использования генетических алгоритмов при решении уравнения Шредингера. Однако до сих пор преимущественно рассматривались легкие атомы с небольшим числом электронов. Описанная же схема ориентирована на поиск оптимального решения для атомов с практически произвольным числом электронов.

В общем случае решением для выбранной конфигурации атома будет являться вектор значений энергий электронов в каждой из оболочек p . Специфика данной задачи не позволяет сформулировать ее как задачу нахождения единичного оптимального значения: любой набор значений энергий W , содержащий собственные значения энергии, будет отвечать критериям локальной оптимальности. При исследовании разности таких векторов $W_1 - W_2$ окажется, что они близки в компонентах, отвечающих внутренним уровням энергии, и существенно различаются в компонентах, отвечающих внешним слоям. Для выбора отвечающего рассматриваемой электронной конфигурации искомого вектора энергий электронов на оболочках необходимо иметь весь набор этих векторов. В результате при решении поставленной задачи использовалось сочетание разностной схемы для нахождения $\{R_p(r_i)\}^{(j)}$ и генетического алгоритма для нахождения набора энергий.

Для идентификации собственных значений строилась функция $r_{\max}(k_{nl})$, такая, что при $r < r_{\max}$ решение R_{nl} является ограниченным, а при $r > r_{\max}$ – неограниченно и монотонно возрастающим по модулю. Типичный график зависимости $r_{\max}(k)$, где $k = \sqrt{W}/13,4$ (эВ), представляет собой набор сравнительно узких максимумов (рис. 2).

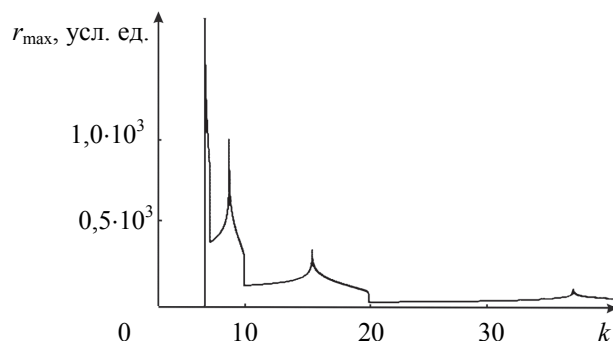


Рис. 2. Пример зависимости $r_{\max}(k_{nl})$

Критерием того, что определяющая собственное значение энергии W_{nl} величина варьируемого параметра k_p найдена правильно, является факт соответствия локальному максимуму координаты точки начала расходимости, получаемой в ходе численного интегрирования (7) функции R_{nl} . Таким образом, целевой функцией, определяющей экстремум, будет экстремум (минимум) второй производной функции $r_{\max}(k_p)$, приближенно оцениваемый последовательностью параметров C_i ,

$$C_i = \frac{(r_{i3} - r_{i2}) / (k_{i3} - k_{i2}) - (r_{i2} - r_{i1}) / (k_{i2} - k_{i1})}{k_{i3} - k_{i1}},$$

вычисляемых для наборов из трех пробных значений $k_{j1} < k_{i2} < k_{i3}$, выбираемых в областях вблизи каждой из точек особенностей функции $r_{\max}(k_p)$. Соответствующее собственному значению энергии W_p приближенное значение k_p отыскивается в результате итерационного сжатия задаваемой тройкой приближенных значений области, окружающей искомое значение очередного собственного числа. После идентификации так найденного значения k_p окружающая его просканированная область исключается из дальнейшего рассмотрения.

После завершения процедуры поиска всех собственных значений энергии электрона в приближенно заданном эффективном потенциале осуществляется выбор нужного значения энергии и соответствующего ему массива значения волновой функции для рассматриваемого стационарного состояния, задаваемого совокупностью квантовых чисел $p = (n, l)$.

В ходе поиска оптимальных значений k_p для каждого стационарного состояния каждого из электронов атома использовался генетический алгоритм. Представленный в виде бинарного кода Грея набор $\{[k_{i1}, k_{i2}, k_{i3}]\}$ давал хромосому, участвующую в генетическом отборе. При поиске участка, содержащего экстремум, создавалась популяция численности $N=100$. Отбор проводился попарным сравнением целевых функций у двух случайно отобранных особей. Так как интервалу, содержащему экстремум, соответствовали $C_i < 0$, более подходящими оказались хромосомы с наименьшим значением. В среднем после 50–100 скрещиваний хромосома с наименьшей целевой функцией соответствовала интервалу, содержащему собственное значение параметра k . Для нахождения собственных значений выделялась область, в которой $C_j < -2 \cdot 10^6$.

Дальнейшее осуществление отбора в соответствии с наилучшей функцией C_i приводит к гарантированному схождению последовательности к собственному значению k , однако более быстрым в этой ситуации оказывается алгоритм деления отрезка на 10. В том случае, если после 50 скрещиваний не находился участок, соответствующий установленному критерию, зона отмечалась как не содержащая собственного значения. После того, как было найдено $n+l$ собственных значений на $k_{nli} \in [k_{nli}; \infty]$, значение k_{nli} принималось в качестве искомого собственного значения. Такая процедура позволяет найти собственные значения энергии с точностью 15%, что определяется выбранной моделью, исключающей поляризацию атомного остатка. Частичная подстановка в пространство поиска экспериментально измеренных значений W_{nlij} позволяет существенно повысить точность модели.

Результаты и их обсуждение

Тестирование описанной процедуры осуществлялось в ходе расчетов энергий основных и возбужденных состояний многоэлектронных атомов. Во всех тестах получено хорошее согласие результатов расчетов с опубликованными данными измерений или более строгой численной модели.

Описанный алгоритм был реализован на языке Basic. Тестовые вычисления проводились на компьютере с процессором Intel(R) Core(TM) I5-2537M CPU 1.40GHz, память 4 GB. Время вычисления варьировалось от нескольких секунд для атомов H и He до двух часов для сложных многоэлектронных атомов типа урана. Количество циклов последовательных приближений, после которых каждая из волновых функций менялась менее чем на 0,001, также варьировалось от двух циклов для H до 50 для Cu. При увеличении заряда ионов и сокращения числа электронов, для которых оптимизировались волновые функции, время расчета сокращалось. Практика вычислений показала независимость получаемых волновых функций от начальных значений. Форма волновой функции полностью определяется уравнением для потенциала $U(r)$ и значениями n и l , которые перестраивают начальную волновую функцию под ту, которая должна соответствовать уравнению Шредингера с выбранными параметрами $U(r)$, n , l , W .

Примеры графиков зависимости радиальной составляющей R_{nl} от r для различных состояний атомов гелия и фтора и их сравнение с радиальной функцией при тех же n, l для атома водорода представлены на рис. 3 и 4.

В качестве проверки реализованного итерационного подхода был выполнен тестовый расчет энергий ионизации основных состояний многоэлектронных атомов, имеющих группы эквивалентных электронов. При расчете не использовались никаких априорных или экспериментальных данных об электронных оболочках атомов. Результаты расчетов энергии ионизации атомов из основных состояний вместе с соответствующими экспериментальными значениями приведены в таблице. Для проверки точности расчета формы радиальной составляющей волновой функции проводилось сравнение результатов для

атома водорода с результатами, полученными по хорошо известному рекуррентному соотношению (5). Расхождение по модулю составило менее 0,001, что было признано хорошим приближением для данного типа вычислений.

Расчет ненормированных борновских сечений по формулам (1)–(2) с использованием разработанных методов при сравнении с экспериментальными значениями привел к стандартным для такого вида расчетов завышениям, не превышающим 20%. При переходе к использованию полуэмпирических волновых функций, отвечающих экспериментальным значениям энергий оптического электрона, расхождение результатов уменьшалось в 1,5–2 раза.

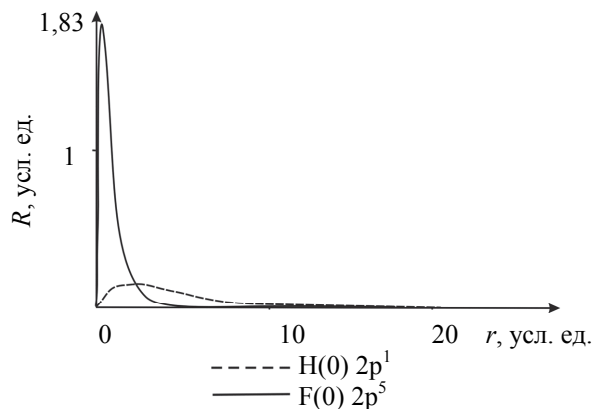


Рис. 3. Радиальная часть волновой функции электронов 2p-оболочки нейтрального атома фтора (F I)

Элемент	$E_{\text{эксп}}$, эВ	$E_{\text{расчет}}$, эВ	$(E_{\text{эксп}} - E_{\text{расчет}}) / E_{\text{эксп}}$, %
H	13,6	13,54	0,44
He	24,6	24,8	-0,81
Li	5,4	4,77	11,67
Be	9,3	7,81	16,02
B	8,3	6,15	25,90
C	11,3	8,2	27,43
N	14,5	10,23	29,45
O	13,6	12,32	9,41
F	17,4	14,5	16,67
Na	5,1	4,47	12,35

Таблица. Сопоставление результатов расчетов энергии ионизации атомов 1–3 групп с экспериментальными данными

Также были выполнены тестовые расчеты энергий возбужденных состояний атома гелия. Найденные значения энергии W всегда оказывались лежащими между экспериментальными значениями энергий, соответствующих синглетным и триплетным возбужденным состояниям атома. Последнее полностью соответствует ожиданиям для результатов расчетов, не учитывающих обменные эффекты.

Приведенные на графиках (рис. 4) результаты систематических расчетов волновых функций легких атомов в основных и возбужденных состояниях демонстрируют качественно правильную динамику изменения волновых функций по мере увеличения энергии оптического (возбужденного) электрона. Как и ожидалось, волновая функция оптического электрона по мере роста энергии состояния приближается к ридберговски подобной. Одновременно с этим процессом волновые функции атомного остатка постепенно «прижимаются» к ядру, что обусловлено уменьшением эффектов его экранирования электронами атомного остатка.

Предложенный вариант построения радиальных частей одноэлектронных волновых функций многоэлектронных атомов основан на сходной по идеологии с методом Хартри–Фока итерационной процедуре. Метод симметрично включает процедуры поэтапного уточнения результатов для всех электронов атома (как оптических, так и составляющих атомный остаток). Разрабатываемый вариант дополнительно допускает также симметричный учет в ходе итераций эмпирических данных об энергиях связи любого из входящих в систему электронов или их группы. При разработке метода соотношение между его ресурсоемкостью и точностью выбирается исходя из практических потребностей подготовки входных данных для численного моделирования газовых разрядов, качество результатов которого определяется компромиссом между точностью решения задач о вероятностях включаемых в плазмохимическую модель процессов и количеством этих процессов, учитываемых при моделировании кинетики плазмы с помощью гидродинамических уравнений.

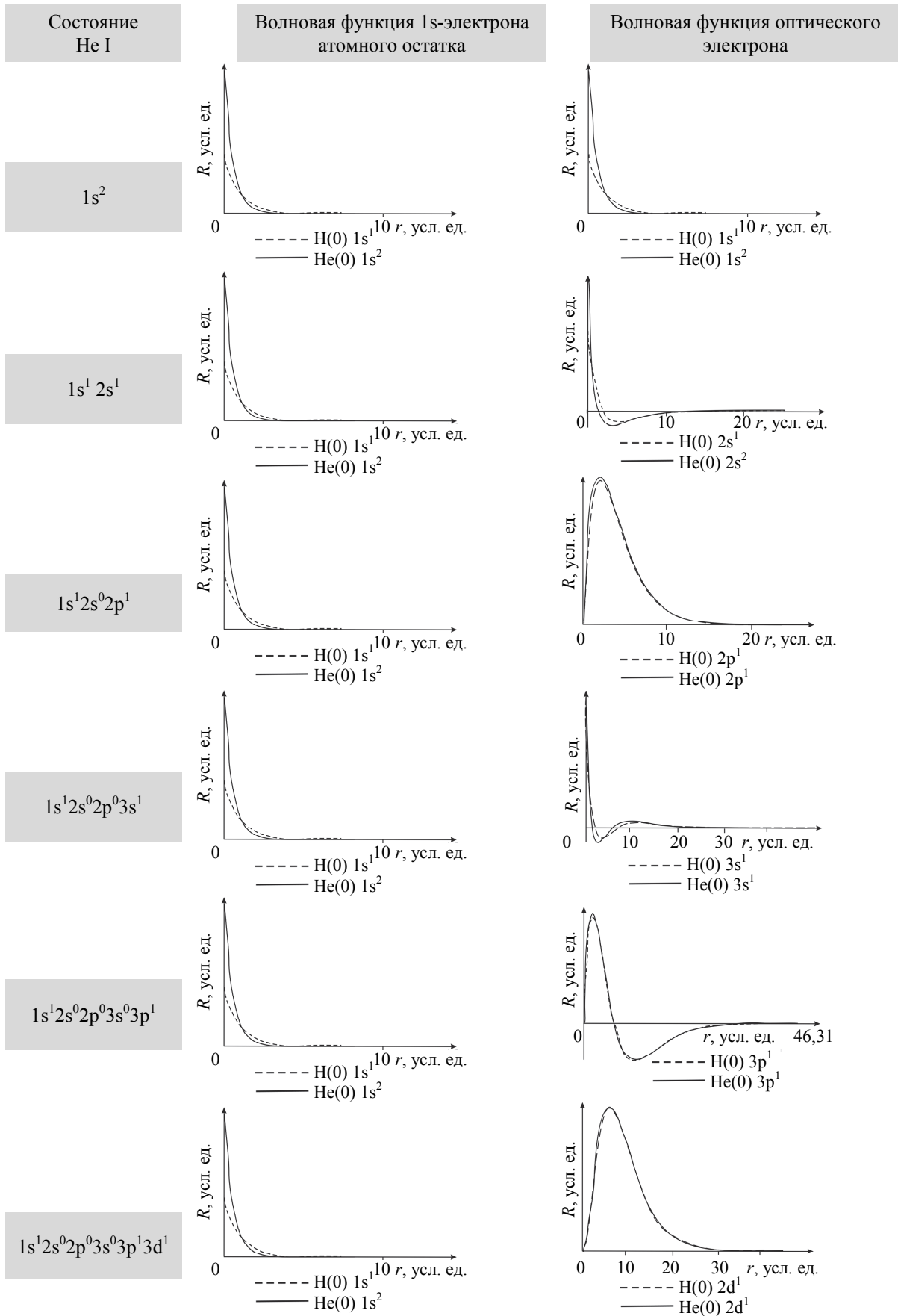


Рис. 4. Радиальные части волновых функций оптического электрона в атоме He I в основном и первых возбужденных состояниях (сплошные линии) и аналитически рассчитанные волновые функции для электрона в соответствующем состоянии атома водорода (штриховые линии)

Заключение

На базе разработанных алгоритмов создан рабочий макет программного кода, расчеты по которому не требуют значительных вычислительных ресурсов, а при необходимости выполнения систематического моделирования большого числа элементарных процессов, учитываемых в плазмохимических моделях, допускают простое и естественное распараллеливание вычислений. Использование генетических алгоритмов для оптимизации решения в случае расчетов атомов с большим числом электронов заметно ускоряет сходимость итерационной процедуры. Тестовые расчеты, выполненные для проверки созданного программного модуля и алгоритмов его функционирования, состояли в определении энергий основных состояний многоэлектронных атомов с группами эквивалентных электронов на внешних оболочках. Результаты, полученные без использования какой-либо дополнительной эмпирической информации об энергиях групп электронов облака, согласуются с экспериментальными в пределах точности, приемлемой для входных данных для численного моделирования кинетики неравновесных плазм. Построенные таким образом волновые функции используются в качестве входных данных для разрабатываемых программных модулей расчетов сечений и констант скоростей элементарных процессов с участием электронов и атомов в рамках «обобщенного метода Борна» [24]. Последний, наряду со стандартными расчетами оптически разрешенных столкновительных переходов в первом порядке теории возмущений, включает учет существенно более ресурсоемких процедур: нормировку сечений, учет обменных процессов и вычисления вкладов от переходов через промежуточные («виртуальные») состояния, учитываемых во втором и более высоких приближениях. Точность перечисленных процедур зависит от числа дополнительных (т.е. не являющихся исходным и конечным для рассматриваемого процесса) состояний, что требует решения большого числа задач по построению волновых функций и делает практически безальтернативной идею использования упрощаемых без существенной потери точности вариантов их нахождения. Наконец, развиваемый полумпирический подход допускает свое развитие в область построения волновых функций оптических электронов простых молекул, информация о скоростях электронного возбуждения и ионизации которых крайне необходима для моделирования плазм газовых разрядов в воздушных и иных важных для приложений газовых смесях.

Литература

- Langmuir I. Oscillations in ionized gases // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1928. V. 14. N 8. P. 627–637. doi: 10.1073/pnas.14.8.627
- Грановский В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. М.: Наука, 1971. 490 с.
- Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопродный: Интеллект, 2009. 736 с.
- Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. СПб.: Лань, 2010. 512 с.
- Bogdanov E.A., Demidov V.I., Kaganovich I.D., Koepe M.E., Kudryavtsev A.A. Modeling a short DC discharge with thermionic cathode and auxiliary anode // *Physics of Plasmas*. 2013. V. 20. N 10. Art. 101605. doi: 10.1063/1.4823464
- Koepe M.E., Walker J.J., Zimmerman M.I., Farrell W.M., Demidov V.I. Signature of gyro-phase drift // *Journal of Plasma Physics*. 2013. V. 79. N 6. P. 1099–1105. doi: 10.1017/S0022377813001128
- Astafiev A.M., Gutsev S.A., Kudryavtsev A.A. Study of the discharge with an electrolytic electrode (Gatchina's discharge) // *Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия*. 2013. № 4. С. 139–142.
- Bogdanov E.A., Kudryavtsev A.A., Ochikova Z.S. Main scenarios of spatial distribution of charged and neutral components in SF₆ plasma // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2013. V. 41. N 12. P. 3254–3267. doi: 10.1109/TPS.2013.2278839
- Чернышева М.В., Чирцов А.С., Швагер Д.А., Сравнительный анализ плазмохимических моделей для компьютерного моделирования тлеющих разрядов в воздушных смесях. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2016. Т. 16. №5. С. 903–916. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-903-916
- Kaganovich I.D., Demidov V.I., Adams S.F., Raitses Y. Non-local collisionless and collisional electron transport in low-temperature plasma // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2009. V. 51. N 12. Art. 124003. doi: 10.1088/0741-3335/51/12/124003
- Tsendin L.D. Electron kinetics in non-uniform glow discharge

References

- Langmuir I. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1928, vol. 14, no. 8, pp. 627–637. doi: 10.1073/pnas.14.8.627
- Granovskii V.L. *Elektricheskii Tok v Gaze. Ustanovivshisya Tok* [Electric Current in the Gas. Sustained Current]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 490 p.
- Raizer Yu.P. *Fizika Gazovogo Razryada* [Gas Discharge Physics]. Dolgoprudnyi, Intellekt Publ., 2009, 736 p.
- Kudryavtsev A.A., Smirnov A.S., Tsendin L.D. *Fizika Tleyushchego Razryada* [Physics of Glow Discharge]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2010, 512 p.
- Bogdanov E.A., Demidov V.I., Kaganovich I.D., Koepe M.E., Kudryavtsev A.A. Modeling a short DC discharge with thermionic cathode and auxiliary anode. *Physics of Plasmas*, 2013, vol. 20, no. 10, art. 101605. doi: 10.1063/1.4823464
- Koepe M.E., Walker J.J., Zimmerman M.I., Farrell W.M., Demidov V.I. Signature of gyro-phase drift. *Journal of Plasma Physics*, 2013, vol. 79, no. 6, pp. 1099–1105. doi: 10.1017/S0022377813001128
- Astafiev A.M., Gutsev S.A., Kudryavtsev A.A. Study of the discharge with an electrolytic electrode (Gatchina's discharge). *Vestnik St. Petersburg State University. Ser. 4. Phys. Chem*, 2013, no. 4, pp. 139–142. (In Russian)
- Bogdanov E.A., Kudryavtsev A.A., Ochikova Z.S. Main scenarios of spatial distribution of charged and neutral components in SF₆ plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2013, vol. 41, no. 12, pp. 3254–3267. doi: 10.1109/TPS.2013.2278839
- Tchernycheva M.V., Chirtsov A.S., Shvager D.A. Comparative analysis of plasma-chemical models for computer simulation of glow discharges in air mixtures. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 903–916. (In Russian) doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-5-903-916
- Kaganovich I.D., Demidov V.I., Adams S.F., Raitses Y. Non-local collisionless and collisional electron transport in low-temperature plasma. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2009, vol. 51, no. 12, art. 124003. doi: 10.1088/0741-3335/51/12/124003

- plasmas // *Plasma Sources Science and Technology*. 1995. V. 4. N 2. P. 200–211. doi: 10.1088/0963-0252/4/2/004
12. DeJoseph Jr., C.A., Demidov V.I., Kudryavtsev A.A. Nonlocal effects in a bounded low-temperature plasmas with fast electrons // *Physics of Plasmas*. 2007. V. 14. N 5. Art. 057101. doi: 10.1063/1.2436470
 13. Walker J.J., Koepke M.E., Zimmerman M.I., Farrell W.M., Demidov V.I. Analytical model for gyro-phase drift arising from abrupt inhomogeneity // *Journal of Plasma Physics*. 2014. V. 80. N 3. P. 395–404. doi: 10.1017/S0022377813001359
 14. Morgan (Kinema Research & Software) Database [Электронный ресурс]. URL: www.lxcat.net/Morgan (дата обращения 22.04.2016).
 15. Tuhvatulin A.I., Sysolyatina E.V., Scheblyakov D.V. et. al. Non-thermal plasma causes P53-dependent apoptosis in human colon carcinoma cells // *Acta Naturae*. 2012. V. 4. N 3. P. 82–87.
 16. Стройкова И.К., Максимов А.И. Обеззараживание растворов тлеющим и диафрагменным разрядами атмосферного давления // *Электронная обработка материалов*. 2002. Т. 38. №6. С. 43–49.
 17. Фромм В. Плазменная обработка поверхности контактных линз // *Вестник оптометрии*. 2010. № 3. С. 54–58.
 18. Калинин Н.Г., Бошкова И.Л., Панченко Г.И., Коломийчук С.Г. Влияние низкочастотного и высокочастотного электромагнитного поля на семена // *Биофизика*. 2005. Т. 50. №2. С. 361–366.
 19. Кудрявцев А.А., Мустафаев А.С., Цыганов А.Б., Чирцов А.С., Яковлева В.И. Спектры энергии электронов в гелии, наблюдаемые в микроплазменном детекторе CES // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. № 10. С. 1–6.
 20. Eliseev S.I., Kudryavtsev A.A., Liu H., Ning Z., Yu D., Chirtsov A.S. Transition from glow microdischarge to arc discharge with thermionic cathode in argon at atmospheric pressure // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2016. V. 44. N 11. P. 2536–2544. doi: 10.1109/tps.2016.2557587
 21. Adams S.F., Demidov V.I., Bogdanov E.A., Koepke M.E., Kudryavtsev A.A., Kurlyandskaya I.P. Control of plasma properties in a short direct-current glow discharge with active boundaries // *Physics of Plasmas*. 2016. V. 23. N 10. P. 109901. doi: 10.1063/1.4941259
 22. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматлит, 1963, 641 с.
 23. Борн М. Атомная физика. М.: Мир, 1967, 493 с.
 24. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. М.: Наука, 1973, 142 с.
 25. Очкур В.И. О методе Борна-Оппенгеймера в теории атомных столкновений // *ЖЭТФ*. 1963. Т. 45. С. 753–756.
 26. Вайнштейн Л.А., Пресняков Л.П. Расчет оптически запрещенных столкновительных переходов во втором борновском приближении // *Труды Физ. Ин-та АН СССР*. 1970. Т. 51. С. 90–123.
 27. Майер И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 384 с.
 28. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: Иностранная литература, 1960. 256 с.
 29. Фок В.А. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.
 30. Мессиа А. Квантовая механика. М.: Наука, 1979. Т. 2. 583 р.
 31. Вайнштейн Л.А. Вычисление волновых функций и сил осцилляторов сложных атомов // *Тр. ФИАН*. 1961. Т. 15. С. 3.
 32. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 6-е изд. М.: Физматлит, 2004. Т. 3. 800 с.
 33. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. NY: Oxford University Press, 1989.
 34. Гордеев С.В., Чирцов А.С. Столкновительные переходы между различающимися по спину высоковозбужденными уровнями атомов второй группы // *Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия*. 1991. № 1. С. 146–149.
 11. Tsandin L.D. Electron kinetics in non-uniform glow discharge plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 1995, vol. 4, no. 2, pp. 200–211. doi: 10.1088/0963-0252/4/2/004
 12. DeJoseph Jr., C.A., Demidov V.I., Kudryavtsev A.A. Nonlocal effects in a bounded low-temperature plasmas with fast electrons. *Physics of Plasmas*, 2007, vol. 14, no. 5, art. 057101. doi: 10.1063/1.2436470
 13. Walker J.J., Koepke M.E., Zimmerman M.I., Farrell W.M., Demidov V.I. Analytical model for gyro-phase drift arising from abrupt inhomogeneity. *Journal of Plasma Physics*, 2014, vol. 80, no. 3, pp. 395–404. doi: 10.1017/S0022377813001359
 14. *Morgan (Kinema Research & Software) Database*. Available at: www.lxcat.net/Morgan (accessed 22.04.2016).
 15. Tuhvatulin A.I., Sysolyatina E.V., Scheblyakov D.V. et. al. Non-thermal plasma causes P53-dependent apoptosis in human colon carcinoma cells. *Acta Naturae*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 82–87.
 16. Stroikova I.K., Maksimov A.I. Disinfecting of solutions by glow and diaphragm discharges at atmospheric pressure. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 2002, vol. 38, no. 6, pp. 43–49. (In Russian)
 17. Fromm V. Plasma surface treatment of contact lenses. *Vestnik Optomarii*, 2010, no. 3, pp. 54–58. (In Russian)
 18. Kalinin L.G., Panchenko G.I., Boshkova I.L., Kolomiichuk S.G. Influence of low-frequency and microwave electromagnetic fields on seeds. *Biophysics*, 2005, vol. 50, no. 2, pp. 334–337.
 19. Kudryavtsev A.A., Chirtsov A.S., Yakovleva V.I., Mustafaev A.S., Tsyganov A.B. Electron energy spectra in helium observed in a microplasma collisional electron spectroscopy detector. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 57, no. 10, pp. 1325–1330. doi: 10.1134/S1063784212100106
 20. Eliseev S.I., Kudryavtsev A.A., Liu H., Ning Z., Yu D., Chirtsov A.S. Transition from glow microdischarge to arc discharge with thermionic cathode in argon at atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2016, vol. 44, no. 11, pp. 2536–2544. doi: 10.1109/tps.2016.2557587
 21. Adams S.F., Demidov V.I., Bogdanov E.A., Koepke M.E., Kudryavtsev A.A., Kurlyandskaya I.P. Control of plasma properties in a short direct-current glow discharge with active boundaries. *Physics of Plasmas*, 2016, vol. 23, no. 10, pp. 109901. doi: 10.1063/1.4941259
 22. Sobel'man I.I. *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*. Moscow, Fizmatlit Publ., 1963, 641 p.
 23. Born M. *Atomic Physics*. Moscow, Mir Publ., 1967, 493 p. (In Russian)
 24. Vainshtein L.A., Sobel'man I.I., Yukov E.A. *Secheniya Vozbuzhdeniya Atomov i Ionov Elektronami* [Excitation Cross Sections of Atoms and Ions by Electrons]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 142 p.
 25. Ochkur V.I. On the method of Born-Oppenheimer approximation in the theory of atomic collisions. *Soviet Physics*, 1963, vol. 45, pp. 753–756. (In Russian)
 26. Vainshtein L.A., Presnyakov L.P. Calculation of the optically forbidden collision transitions in the second Born approximation. *Trudy Fizicheskogo Instituta AN SSSR*, 1970, vol. 51, pp. 90–123.
 27. Mayer I. *Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. NY, 2003.
 28. Hartree D.R. *The Calculation of Atomic Structures*. NY: John Wiley and Sons, 1957.
 29. Fok V.A. *Nachala Kvantovoi Mekhaniki* [Principles of Quantum Mechanics]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 376 p.
 30. Messiah A. *Mécanique Quantique*. Dunod, Paris, 1965.
 31. Vainshtein L.A. Calculation of the wave functions and the oscillator strengths complicated atoms. *Trudy Fizicheskogo Instituta AN SSSR*, 1961, vol. 15, p. 3.
 32. Landau L.D., Lifshits E.M. *Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory)*. 6th ed. Moscow, Fizmatlit Publ., 2004, vol. 3, 800 p.
 33. Parr R.G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. NY, Oxford University Press, 1989.
 34. Gordееv S.V., Chirtsov A.S. Collisional transitions between distinct spin highly excited levels of atoms of the second

35. Sychov S., Chirtsov A. Genetic algorithm as a means for solving a radial Schrödinger equations system // Proc. 19th Int. Conf. on Soft Computing and Measurements. St. Petersburg, 2016. P. 265–267

group. *Vestnik SPbSU. Seriya 4. Fizika. Khimiya*, 1991, no. 1, pp. 146–149. (In Russian)

35. Sychov S., Chirtsov A. Genetic algorithm as a means for solving a radial Schrödinger equations system. *Proc. 19th Int. Conf. on Soft Computing and Measurements*. St. Petersburg, 2016, pp. 265–267

Авторы

Чернышева Мария Владимировна – работник-исследователь первого класса, Институт фундаментальной электроники, Париж, 91405, Франция, Maria.Tchernycheva@ief.u-psud.fr

Сычёв Сергей Владимирович – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, sergey.v.sychev@gmail.com

Чирцов Александр Сергеевич – доктор технических наук, доцент, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, alex_chirtov@mail.ru

Authors

Maria V. Tchernycheva – Researcher of the first class, Institut d'Electronique Fondamentale, Paris, 91405, France, Maria.Tchernycheva@ief.u-psud.fr

Sergey V. Sychov – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, sergey.v.sychev@gmail.com

Alexander S. Chirtsov – D.Sc., Associate professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, alex_chirtov@mail.ru