

专题: 原子分子和材料物性数据

Li⁺和 K(4s) 碰撞的非辐射及辐射过程的理论研究*

苏星光¹⁾ 王瑜²⁾ 侯晓慧³⁾ 米兰³⁾ 杨玉坤^{1)†} 李铁成^{4)‡} 王堃^{3)††}

1) (河南师范大学物理学院, 新乡 453000)

2) (太原科技大学应用科学学院, 太原 030024)

3) (山西大学环境科学研究所, 太原 030006)

4) (国家工业信息安全发展研究中心, 北京 100040)

(2026年4月21日收到; 2026年5月18日收到修改稿)

本文系统研究了Li⁺ + K(4s)碰撞体系在极低能至中低能区的电荷转移动力学, 并重点揭示了非辐射与辐射过程之间的跨能区竞争机制. 通过结合全量子分子轨道强耦合(QMOCC)和双中心原子轨道强耦合(TC-AOCC)方法, 计算了10⁻⁵—10 keV/u能区内的非辐射电荷转移截面. 结果表明, 非辐射电荷转移主要由通道间非绝热耦合主导: 在碰撞能量范围(0.08 eV/u < E < 200 eV/u)内, 电子主要通过转动耦合俘获至Li(2p)态; 随着能量升高, 多通道耦合作用增强, 3²Σ⁺与1²Π通道的贡献趋于竞争和平衡. 在此基础上, 结合全量子方法、光学势方法及半经典近似, 系统研究了10⁻¹¹—20 eV/u能区内的辐射电荷转移、辐射衰变及辐射缔合过程. 结果显示, 碰撞能量E < 0.08 eV/u时, 辐射过程取代非辐射过程成为主导机制; 进一步降至E < 0.01 eV/u极低能区时, 辐射缔合截面显著高于辐射电荷转移截面, 表明体系更倾向于形成束缚分子离子. 本研究表明, 在该体系中, 非绝热耦合与辐射跃迁在不同能区内主导不同的反应路径, 从而在整体上重塑了电荷转移动力学的主导机制与产物分布, 为低温离子-原子碰撞及相关建模提供了系统的物理图像. 相关结果可为等离子体物理、天体化学和冷分子物理领域的相关建模提供可靠理论支撑. 本文数据集可在<https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00247>中访问获取.

关键词: 重离子碰撞, 电荷转移, 辐射缔合, 散射截面**DOI:** 10.7498/aps.75.20260560**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260560

1 引言

离子与原子碰撞是研究低能量区量子散射机制和非绝热跃迁动力学的重要物理体系, 在等离子体物理、天体物理和冷碰撞研究中具有广泛应用^[1,2]. 其中, 碱金属离子与碱金属原子碰撞体系具有相对简单的电子结构, 通常可视为准单电子模型, 因此成为检验量子散射理论和发展可靠计算方法的重要基准体系.

在中低碰撞能区(约0.1 eV/u—keV/u), 非辐射电荷转移作为非辐射过程的核心, 通常是离子-原子碰撞中的主导反应机制, 其截面数据不仅是磁约束聚变装置中碱金属束发射光谱诊断的基础, 也是建立星际介质和中低能天体化学动力学模型的重要输入参数^[3,4,5]. 然而, 当碰撞能量进一步降低至极低能区(< 0.1 eV/u)时, 体系演化的绝热性显著增强, 非绝热跃迁概率迅速减小, 辐射电荷转移和辐射缔合等辐射过程逐渐占据主导地位. 对于能够形成异核分子离子的体系, 辐射缔合不仅决定

* 国家自然科学基金(批准号: 12204288, 12304279)资助的课题.

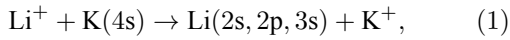
† 通信作者. E-mail: yangyukun@htu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: milanmilan1985@163.com

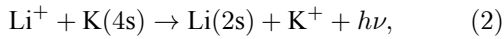
†† 通信作者. E-mail: wang_kun@sxu.edu.cn

低能碰撞中的电荷转移通道分配,还与冷分子制备、长程偶极相互作用调控以及量子态分辨的受控反应密切相关^[3].因此,系统研究非辐射与辐射过程随碰撞能量的演化及其主导机制,对于理解低能碰撞动力学具有重要意义.

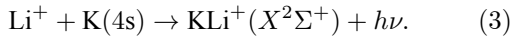
$\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 体系作为典型的异核碱金属碰撞体系,不仅具有上述科学背景,而且其辐射缔合过程生成的 KLi^+ 分子离子,在冷分子囚禁、量子调控等领域具有潜在应用,深入研究其动力学机制,对推动冷分子物理的发展也具有重要意义.基于此,本文系统研究该体系在极低能至中低能区的非辐射与辐射过程,包括非辐射电荷转移:



辐射电荷转移:



以及辐射缔合:



这里, (1) 式为非辐射电荷转移反应,重点关注电子被俘获至 Li 的不同态; (2) 式为辐射电荷转移反应,伴随光子发射; (3) 式为辐射缔合反应,生成束缚态 KLi^+ 分子离子,这也是极低能区的关键反应过程.

我们此前对 Li^+ 与 $\text{Na}(3s)$ 碰撞体系的研究中,已经系统分析了非辐射和辐射过程在不同能区的动力学特征^[6].相比之下, $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 体系虽同属碱金属离子-原子碰撞,但靶原子 K 的 4s 轨道半径、电离能与 Na 的 3s 轨道存在显著差异,且 KLi^+ 分子态的耦合特征与 LiNa^+ 不同,电荷转移动力学也会表现出不一样的能量依赖规律,这些差异尚未被系统研究.就目前已有文献而言,该体系仅有 Pivovarov 等^[7] 以及 Perel 和 Daley^[8] 在 20 世纪 70 年代报道的少量非辐射电荷转移总截面实验数据,且数据覆盖能区有限、未涉及态选择信息,难以支撑对动力学机制的深入理解,相关理论研究也十分有限.尤其是在极低能区,关于辐射电荷转移和辐射缔合过程的系统研究尚未见报道.因此,该体系中非辐射与辐射过程的主导通道、控制机制及其竞争关系仍有待澄清.

因此,本文围绕以下几个关键问题展开:非辐射电荷转移的主导捕获通道及其随碰撞能量的演化规律;极低能区辐射过程对非辐射过程的替代行

为;辐射电荷转移与辐射缔合之间的相对重要性.为此,本文系统研究 $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 碰撞体系中的非辐射电荷转移、辐射电荷转移及辐射缔合过程.在理论方法上,本文首先利用从头算的多参考单双电子激发组态相互作用 (MRDCI) 方法^[9,10] 计算 KLi^+ 体系的势能曲线、径向耦合矩阵元、转动耦合矩阵元以及跃迁偶极矩阵元等分子结构数据;在此基础上,采用全量子分子轨道强耦合 (QMOCC) 与双中心原子轨道强耦合 (TC-AOCC) 方法研究非辐射过程,并结合全量子、光学势及半经典方法研究辐射过程.

全文安排如下:第 2 节介绍散射理论方法;第 3 节对非辐射与辐射过程的散射计算结果进行分析与讨论;第 4 节为总结.除非另有说明,本文均采用原子单位.

2 散射理论

对于离子-原子碰撞中的非辐射电荷转移过程,不同理论方法的适用性取决于碰撞能区及相应的动力学特征.在低至中低碰撞能区,体系的量子散射效应显著,非辐射电荷转移过程通常可由 QMOCC 方法可靠描述^[11];而当碰撞能量升高至数百 eV/u 以上时,体系逐渐呈现更明显的半经典特征,此时 TC-AOCC 方法能够提供有效的理论框架^[12].对于辐射过程,本文分别采用全量子方法、光学势法及半经典方法,以覆盖从极低能到中低能区的不同动力学区域.其中光学势方法适用于处理离子-原子碰撞辐射衰变过程,但是随着碰撞能量升高,其计算代价迅速增加,因此本文进一步采用 JWKB 近似的半经典方法处理较高碰撞能区.而辐射衰变过程由辐射电荷转移和辐射缔合过程两部分构成,本文采用全量子方法计算辐射电荷转移过程,通过光学势方法计算的辐射衰变截面减去辐射电荷转移截面,得到了辐射缔合截面,并与全量子方法得到的辐射缔合截面结果进行了对比与相互检验.

2.1 非辐射电荷转移过程的全量子的分子轨道强耦合 (QMOCC) 方法

QMOCC 方法对离子-原子碰撞中非辐射电荷转移过程的系统描述可参见文献^[11],此处仅概述与本文计算直接相关的理论框架.在该方法中,碰撞体系被视为一个随核间距演化的准分子体系,其

散射动力学通过求解耦合二阶径向方程获得. 数值求解过程中采用 Johnson 提出的对数导数方法 [13].

在绝热表象下, 各反应通道之间的跃迁由矢量绝热势 $A(\mathbf{R})$ 的径向耦合矩阵元 A^r 和转动耦合矩阵元 A^θ 所驱动, 其中 \mathbf{R} 为核间距矢量. 由于绝热表象下的耦合方程包含一阶和二阶导数项, 实际计算中通常先通过数值变换将其整体转化到非绝热表象 [14]:

$$U(\mathbf{R}) = W(\mathbf{R}) [V(\mathbf{R}) - P(\mathbf{R})], \quad (4)$$

其中, $U(\mathbf{R})$ 为非绝热表象下的势能矩阵, $V(\mathbf{R})$ 为对角绝热势能矩阵, $P(\mathbf{R})$ 为转动耦合矩阵, $W(\mathbf{R})$ 为满足

$$\frac{dW(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} + A^r(\mathbf{R})W(\mathbf{R}) = 0 \quad (5)$$

的幺正变换矩阵. 经此变换后, 可在非绝热表象下求解耦合径向方程, 并进一步得到相应的散射矩阵.

由初始通道 i 到末态通道 j 的非辐射电荷转移截面可表示为

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{ij}^J|^2, \quad (6)$$

其中, k_i 为初始通道波数, J 为总角动量量子数, S_{ij}^J 为第 J 个分波对应的散射矩阵元. 散射矩阵与 K 矩阵之间满足

$$S_J = (I + iK_J)^{-1} (I - iK_J), \quad (7)$$

其中, I 为单位矩阵, K_J 可由分波展开后的散射振幅获得 [15].

2.2 非辐射电荷转移过程的双中心原子轨道强耦合 (TC-AOCC) 方法

TC-AOCC 方法是一种适用于较高碰撞能区的半经典理论方法 [12]. 在该方法中, 核与核的相对运动采用经典轨道描述, 而电子自由度则通过求解含时薛定谔方程处理. 体系总电子波函数在碰撞双方两个中心的原子轨道基组 ϕ_i^A 和 ϕ_j^B 上展开为

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i a_i(t) \phi_i^A(\mathbf{r}, t) + \sum_j b_j(t) \phi_j^B(\mathbf{r}, t). \quad (8)$$

相应的含时薛定谔方程写为

$$\left(H - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (9)$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_A(r_A) + V_B(r_B), \quad (10)$$

其中 $V_A(r_A)$ 和 $V_B(r_B)$ 分别表示活跃电子与入射离子 Li^+ 及靶原子 K 的相互作用势. 本文对核间相对

运动采用直线轨迹近似, 并对 Li^+ 和 K^+ 的离子实采用核冻结近似. 对于 Li^+ 与电子相互作用, 采用文献 [16] 给出的模型势:

$$V_{\text{Li}^+}(r) = -\frac{1}{r} - \frac{1}{r} (2 + 3.310r) e^{-3.310r}, \quad (11)$$

而对于 K^+ 与电子相互作用, 本研究基于 RSCF 程序计算结果拟合得到适用于 TC-AOCC 计算的模型势参数, 其表达式为

$$V_{\text{K}^+}(r) = -\frac{1}{r} - \frac{1}{r} (18 + 20.8528r) e^{-2.7r}. \quad (12)$$

将上述波函数展开式代入含时薛定谔方程, 可得到关于散射振幅 $a_i(t)$ 和 $b_j(t)$ 的耦合方程组:

$$\begin{cases} i(\dot{\mathbf{A}} + \mathbf{S}\dot{\mathbf{B}}) = \mathbf{H}\mathbf{A} + \mathbf{K}\mathbf{B}, \\ i(\dot{\mathbf{B}} + \mathbf{S}^\dagger\dot{\mathbf{A}}) = \bar{\mathbf{K}}\mathbf{A} + \bar{\mathbf{H}}\mathbf{B}, \end{cases} \quad (13)$$

其中, \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 分别为振幅列向量 $a_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, N_A$) 和 $b_j(t)$ ($j = 1, 2, \dots, N_B$), \mathbf{S} 为轨道重叠矩阵, \mathbf{H} 与 $\bar{\mathbf{H}}$ 分别表示直接耦合矩阵, \mathbf{K} 与 $\bar{\mathbf{K}}$ 表示电子交换耦合矩阵. 电子俘获到末态 j 的态选择截面可写为

$$\sigma_{\text{cx},j} = 2\pi \int_0^\infty |b_j(+\infty)|^2 b db, \quad (14)$$

其中, b 为碰撞参数.

本文所采用的展开基组包括 Li^+ 中心上主量子数 $n \leq 5$ 的全部束缚态, 以及 K 中心上的 $4s$, $5s$, $4p_{|m|}$, $5p_{|m|}$ 和 $3d_{|m|}$ 九个态. 为检验基组截断对结果的影响, 我们进一步比较了 Li^+ 中心上取最高主量子数 $n = 5$ 与 $n = 6$ 时得到的总截面和态选择截面. 结果表明, 两组计算的相对差异均在 5% 以内, 说明取 $n = 5$ 时结果已达到良好收敛, 因而本文的 TC-AOCC 计算是可靠的.

2.3 辐射电荷转移与辐射缔合过程的全量子方法

对于辐射电荷转移过程, 本文采用全量子理论方法进行描述 [17,18,19]. 其总截面可写为频率微分截面的积分:

$$\sigma = \int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega, \quad (15)$$

式中微分截面为

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\omega} = & \frac{8}{3} \left(\frac{\pi}{k_A} \right)^2 \frac{\omega^3}{c^3} \sum_J [J M_{J,J-1}^2(k_A, k_X) \\ & + (J+1) M_{J,J+1}^2(k_A, k_X)], \end{aligned} \quad (16)$$

其中, ω 为发射光子的角频率, c 为光速, 下标 A 和 X 分别表示入射上电子态和出射下电子态. 跃迁矩阵元定义为

$$M_{J,J'}(k_A, k_X) = \int_0^\infty f_J^A(k_A R) D(R) f_{J'}^X(k_X R) dR, \quad (17)$$

其中, $D(R)$ 为两个电子态之间的跃迁偶极矩.

入射与出射通道的波数分别为

$$\begin{cases} k_A = \sqrt{2\mu[E - V_A(\infty)]}, \\ k_X = \sqrt{2\mu[E - V_X(\infty)] - \hbar\omega}, \end{cases} \quad (18)$$

其中, E 为质心系相对碰撞能量, μ 为约化质量, V_A 和 V_X 分别为入射通道与出射通道的绝热势. 相应分波函数 $f_J^i(k_i R)$ ($i = A, X$) 满足径向方程

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} - 2\mu(V_i(R) - V_i(\infty)) + k_i^2 \right] \\ & \times f_J^i(k_i R) = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

并在渐近区满足归一化条件

$$f_J^i(k_i R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi k_i}} \sin\left(k_i R - \frac{J\pi}{2} + \delta_J^i\right), \quad (20)$$

其中 δ_J^i 为相移.

而对于辐射缔合过程, 其截面^[20]可表示为

$$\sigma = \sum_J \sum_n \sigma_J(\nu_n), \quad (21)$$

$$\sigma_J(\nu_n) = \frac{64\pi^5 v^3}{3c^3 k^2} [J M_{J,J-1}^2 + (J+1) M_{J,J+1}^2], \quad (22)$$

其中, ν_n 为末态振动量子数, J 为角动量量子数, c 为光速, v 为发射光子频率, k 为初态波数. $M_{J,J'}$ 满足

$$M_{J,J'} = \int_0^\infty f_J(R) D(R) \phi_{J'}^n(R) dR, \quad (23)$$

式中, $D(R)$ 为偶极跃迁矩阵元; f_J 和 $\phi_{J'}^n$ 分别为下面齐次径向方程的解:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} [V_A(R) - V_A(\infty)] + k^2 \right\} \\ & \times f_J(R) = 0, \\ & \left\{ \frac{d^2}{dR^2} - \frac{J'(J'+1)}{R^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} [V_X(R) - V_X(\infty)] - E_n \right\} \\ & \times \phi_{J'}(R) = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

其中, $V_A(R)$, $V_X(R)$ 分别为初、末态的势能.

2.4 辐射衰变过程的光学势法和半经典方法

除辐射电荷转移外, 本文还采用光学势法^[17,18,21]研究总辐射衰变过程, 其总截面同时包含辐射电荷转移和辐射缔合两部分贡献. 在该方法中, 辐射跃迁概率通过复光学势的虚部引入, 入射通道散射波函数 $F_A(\mathbf{R})$ 满足

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V_A(R) - E \right] F_A(\mathbf{R}) \\ & = \frac{i}{2} \mathcal{P}(R) F_A(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (25)$$

其中, R 为核间距, μ 为约化质量, 下标 A 表示入射上电子态. 辐射跃迁概率 $\mathcal{P}(R)$ 可写为

$$\mathcal{P}(R) = \frac{4}{3} D^2(R) \frac{|V_A(R) - V_X(R)|^3}{c^3}, \quad (26)$$

其中, $V_A(R)$ 和 $V_X(R)$ 分别对应上电子态 $A^2\Sigma^+$ 和下电子态 $X^2\Sigma^+$ 的绝热势, $D(R)$ 为两态之间的跃迁偶极矩. 碰撞诱导辐射衰变过程的总截面表示为

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{k_A^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) [1 - \exp(-4\eta_J)], \quad (27)$$

其中, η_J 为第 J 个分波相移的虚部. 在扭曲波近似下, 有

$$\eta_J = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty |f_J^A(k_A R)|^2 \mathcal{P}(R) dR. \quad (28)$$

光学势法在极低碰撞能区能够给出较可靠的辐射衰变描述, 但随着碰撞能量升高, 其计算代价迅速增加, 适用性也随之减弱. 为将结果扩展到更高碰撞能区, 本文进一步采用 JWKB 近似, 从 (27) 式出发得到辐射衰变截面的半经典表达式:

$$\begin{aligned} \sigma(E) = & 2\pi \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \int p dp \\ & \times \int_{R_A^{\text{cp}}} dR \frac{\mathcal{P}(R)}{\sqrt{1 - V_A(R)/E - p^2/R^2}}, \end{aligned} \quad (29)$$

其中, p 为碰撞参数, R_A^{cp} 为入射通道的经典转折点^[17,22]. 在较高碰撞能区 ($E \gg V_A$) 下, (29) 式中的双重积分对能量的依赖较弱, 因此辐射衰变截面近似遵循 $E^{-1/2}$ 标度律^[18,21]. 最后, 通过将总辐射衰变截面减去辐射电荷转移截面, 即可得到辐射缔合截面.

3 结果与讨论

3.1 KLi⁺分子离子的电子结构

为开展后续 QMOCC 及相关散射计算, 首先需要获得 KLi⁺体系的势能曲线、非绝热耦合矩阵元以及跃迁偶极矩阵元等关键电子结构数据. 为此, 本文采用从头算的 MRDCI 程序包^[9,10], 系统计算了 Li⁺ + K(4s) 碰撞体系所涉及的低激发分子态: 6 个 $2^2\Sigma^+$ 态和 2 个 $2^2\Pi$ 态. 对于 Li 原子, 采用 cc-pVQZ 型高斯基组, 其原始基组由 (12s, 6p, 3d, 2f, 1g) 收缩为 [5s, 4p, 3d, 2f, 1g], 并额外加入 (1s2d1f1g) 弥散函数^[23]. 对于 K 原子, 内层 10 个电子采用有效核势 (ECP) 处理^[24], 其余 8 个内壳层电子 (3s 和 3p) 及价电子 (4s) 则采用非收缩的 (5s4p) 型高斯基组, 并加入 (2s4p4d2f) 里德堡函数进行描述.

表 1 列出了 KLi⁺体系各分子态在分离原子极限下的理论能级, 并与 NIST 实验原子能级^[25]进行了比较. 可以看到, 所有理论能级与实验值的偏差均不超过 0.031 eV, 表明本文所采用的电子结构计算方案能够较为准确地描述该体系的渐近能级结构. 在获得电子波函数之后, 进一步分别采用有限差分和解析方法计算散射所需的径向耦合矩阵元和转动耦合矩阵元^[26]. 在本体系中, 电子平动效应通过引入适当的反应坐标加以处理. ψ_m 和 ψ_n 态之间的径向耦合及转动耦合矩阵元 ($A_{mn}^r = \langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_n \rangle$ 和 $A_{mn}^\theta = \langle \psi_m | iL_y | \psi_n \rangle$) 被分别变换为如下的 (30) 式和 (31) 式^[27]:

$$\langle \psi_m | \partial / \partial R - (\varepsilon_m - \varepsilon_n) z^2 / 2R | \psi_n \rangle, \quad (30)$$

表 1 分离原子区 KLi⁺ 各计算能级与 NIST 表中结果的比较 ($2^2\Sigma^+$ 为入射通道)

Table 1. Comparison of calculated energy levels for KLi⁺ in the separated atom region with NIST data (The incident channel is $2^2\Sigma^+$).

分子态	渐近原子态	能量/eV		
		理论计算	实验 ^[25]	理论与实验偏差
$1^2\Sigma^+$	$K^+ + Li(2s)$	0.000	0.000	0.000
$2^2\Sigma^+$	$K(4s) + Li^+$	1.082	1.051	0.031
$3^2\Sigma^+$	$K^+ + Li(2p\sigma)$	1.837	1.848	-0.011
$1^2\Pi$	$K^+ + Li(2p\pi)$	1.836	1.848	-0.012
$4^2\Sigma^+$	$K(4p\sigma) + Li^+$	2.665	2.666	-0.001
$2^2\Pi$	$K(4p\pi) + Li^+$	2.665	2.666	-0.001
$5^2\Sigma^+$	$K^+ + Li(3s)$	3.362	3.373	-0.011
$6^2\Sigma^+$	$K(5s) + Li^+$	3.635	3.658	-0.023

$$\langle \psi_m | iL_y + (\varepsilon_m - \varepsilon_n) zx | \psi_n \rangle, \quad (31)$$

其中, ε_m 和 ε_n 分别是 ψ_m 和 ψ_n 态的电子能级, z^2 和 zx 是构成四极矩张量的因子. 这种修正类似于电子平动因子 (ETF)^[28] 所产生的效果.

图 1 给出了 KLi⁺体系在 $R = 1.0 - 30.0$ a.u. 范围内的绝热势能曲线. 其中 $2^2\Sigma^+$ 态对应入射通道. 可以看出, $2^2\Sigma^+$ 与 $1^2\Sigma^+$ 之间的能隙明显大于其与 $3^2\Sigma^+$ 及 $1^2\Pi$ 之间的能量间隔. 除此之外, $5^2\Sigma^+$ 与 $6^2\Sigma^+$ 态在 $R \approx 6.0$ 和 16.0 a.u. 附近出现明显的避免交叉区, $4^2\Sigma^+$ 与 $5^2\Sigma^+$ 态也在 $R \approx 9.0$ a.u. 附近表现出显著的可避免交叉. 更值得注意的是, 当 $R < 12.0$ a.u. 时, $1^2\Pi$ 态逐渐接近入射通道 $2^2\Sigma^+$, 并在 $R \sim 7.0$ a.u. 附近形成交叉, 因此该区域的 $2^2\Sigma^+ - 1^2\Pi$ 转动耦合预期将对碰撞动力学产生重要影响.

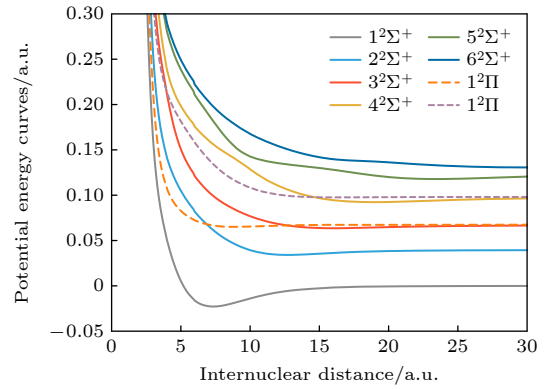


图 1 KLi⁺离子的绝热势能曲线. 实线代表 Σ^+ 电子态, 虚线代表 Π 电子态. $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $4^2\Sigma^+$, $5^2\Sigma^+$, $6^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$ 和 $2^2\Pi$ 分子态分别对应于渐近区的 $K^+ + Li(2s)$, $K(4s) + Li^+$, $K^+ + Li(2p\sigma)$, $K(4p\sigma) + Li^+$, $K^+ + Li(3s)$, $K(5s) + Li^+$, $K^+ + Li(2p\pi)$ 和 $K(4p\pi) + Li^+$ 原子态

Fig. 1. Adiabatic potential energy curves of KLi⁺. The solid and dashed lines represent the Σ^+ and Π electronic states, respectively. The $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $4^2\Sigma^+$, $5^2\Sigma^+$, $6^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$, and $2^2\Pi$ states correlate asymptotically to $K^+ + Li(2s)$, $K(4s) + Li^+$, $K^+ + Li(2p\sigma)$, $K(4p\sigma) + Li^+$, $K^+ + Li(3s)$, $K(5s) + Li^+$, $K^+ + Li(2p\pi)$, and $K(4p\pi) + Li^+$, respectively.

图 2(a) 与图 2(b) 分别给出基于 MRDCI 方法计算得到的主要径向耦合矩阵元与转动耦合矩阵元. 结果表明, 各径向耦合矩阵元的极值均分布在图 1 绝热势能曲线的避免交叉区域, 印证该核间距范围内非绝热耦合效应最为显著. 结合势能曲线结构特征可知, 由于 $2^2\Sigma^+$ 态分别与 $3^2\Sigma^+$ 态、 $1^2\Pi$ 态在特定核间距处能量近简并, $2^2\Sigma^+ - 3^2\Sigma^+$ 径向耦合与 $2^2\Sigma^+ - 1^2\Pi$ 转动耦合共同主导该体系的非辐射电荷

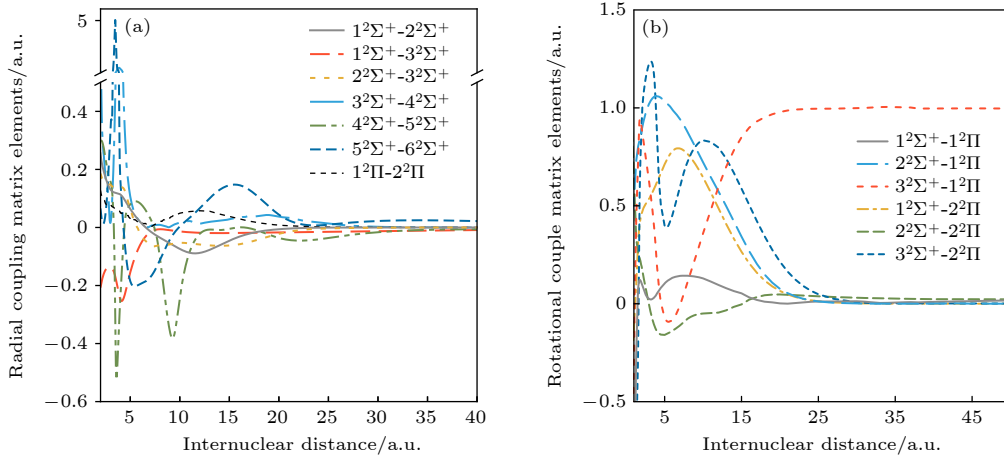
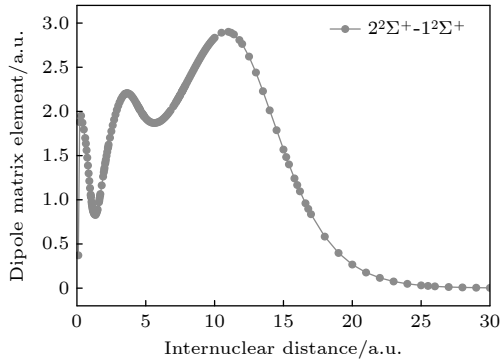

 图 2 KLi⁺系统各电子态之间的径向与转动耦合矩阵元

 Fig. 2. Radial and rotational coupling matrix elements among different electronic states of the KLi⁺.

转移过程. 图 3 展示了 KLi⁺体系 $1^2\Sigma^+$ 与 $2^2\Sigma^+$ 态在 $R = 1.0\text{--}30.0$ a.u. 范围内的跃迁偶极矩阵元. 可以看出, 在 $R \sim 11.0$ a.u. 附近跃迁偶极矩呈现明显宽峰结构, 其位置与图 1 中两态势能曲线的避免交叉区间完全吻合, 说明该核间距区域是辐射跃迁的优势作用区间. 该跃迁偶极矩的分布规律, 也为后续辐射衰变过程的定量计算提供了关键输入参数与理论支撑.


 图 3 KLi⁺的 $1^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^+$ 电子态之间的偶极跃迁矩阵元
 Fig. 3. Dipole transition matrix element between the $1^2\Sigma^+$ and $2^2\Sigma^+$ electronic states of KLi⁺.

3.2 非辐射电荷转移过程

采用 QMOCC 方法, 计算了 Li⁺与 K(4s) 碰撞体系在 $10^{-5}\text{--}2.0$ keV/u 能区内的非辐射电荷转移总截面. 为验证计算结果并将研究范围扩展至更高能区 ($0.1\text{--}10$ keV/u), 进一步采用 TC-AOCC 方法对该过程进行了补充计算.

图 4 给出了 QMOCC 与 TC-AOCC 方法计算的非辐射电荷转移总截面, 并与 Pivovar 等 [7] 以

及 Perel 和 Daley [8] 的实验数据开展对比分析. 在两种理论方法的公共重叠能区 $E \sim 1$ keV/u, 两套计算结果符合良好, 验证了本文理论方案与数值计算的可靠性. 整体来看, 该体系非辐射电荷转移总截面随碰撞能量平缓变化, 未出现显著振荡结构. 在 $E < 10$ keV/u 全域内, 本文理论计算截面整体高于早期实验测量结果. 鉴于上述实验测量工作开展于 20 世纪 70 年代, 受限于当时的实验条件与定标

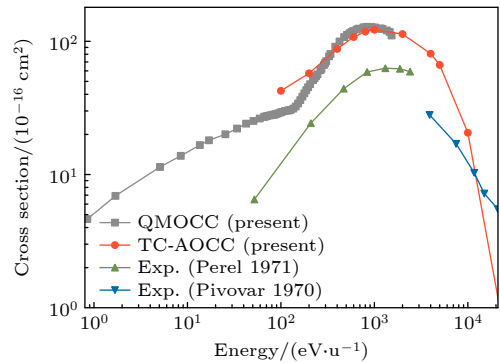

 图 4 Li⁺与 K(4s) 碰撞体系非辐射电荷转移总截面的理论结果与实验测量对比. 理论数据: 本文 QMOCC 计算结果 (灰色实线, 实心方块)、TC-AOCC 计算结果 (红色实线, 实心圆点); 实验数据: Perel 和 Daley [8] 实验结果 (橄榄绿实线, 实心上三角)、Pivovar 等 [7] 实验结果 (蓝色实线, 实心下三角)

 Fig. 4. Comparison of total non-radiative charge transfer cross sections for Li⁺ + K(4s) collisions between theoretical calculations and experimental measurements. Theoretical results: QMOCC results (gray solid line with solid squares) and TC-AOCC results (red solid line with solid circles) in this work; Experimental data: measured results from Perel and Daley [8] (olive solid line with solid up-triangles) and Pivovar et al. [7] (blue solid line with solid down-triangles).

精度, 其技术条件在产物离子的立体角收集效率和金属蒸气靶标定等方面可能存在一定的系统误差, 这往往会导致测得的绝对截面偏低^[29,30]. 同时本工作中关于 KLi^+ 准分子的势能曲线没有采用全电子计算模型, 也可能带来一定的不确定性. 因此, 仍亟需开展高精度新实验, 对该体系电荷转移截面数据进一步校验与完善.

为进一步揭示动力学机制, 本文计算了非辐射电荷转移的态选择截面, 如图 5 所示. 可以看到, 电子主要被俘获至 $\text{Li}(2p)$ 态, 其贡献占据总截面的主导地位. 这一特征源于 $2^2\Sigma^+$ 与 $3^2\Sigma^+$ 及 $1^2\Pi$ 态之间较小的能隙 (见图 1), 从而增强了相关通道之间的非绝热耦合, 这一点与 NaLi^+ 体系^[6] 存在明显差异.

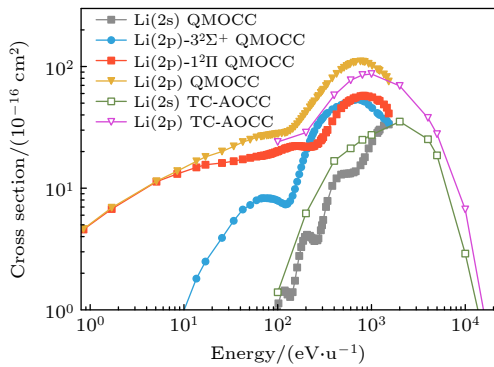


图 5 Li^+ 与 K 碰撞的非辐射电荷转移态选择截面及电子被俘获至 $3^2\Sigma^+$ 和 $1^2\Pi$ 态选择截面

Fig. 5. State-selective non-radiative charge transfer cross sections of $\text{Li}^+ + \text{K}$ collisions for electron capture into the $3^2\Sigma^+$ and $1^2\Pi$ states.

进一步分析 $\text{Li}(2p)$ 态的细分通道可知, 当 $E < 200 \text{ eV/u}$ 时, 电子主要通过 $2^2\Sigma^+ - 1^2\Pi$ 之间的转动耦合被俘获至 $1^2\Pi$ 态. 这是由于两态在较宽的核间距范围内存在显著转动耦合, 且在 $R \sim 7.0 \text{ a.u.}$ 附近发生能级交叉, 从而显著提高了该通道的跃迁概率. 相比之下, $2^2\Sigma^+ - 3^2\Sigma^+$ 之间主要通过径向耦合作用实现跃迁, 耦合虽较为宽广但强度相对较弱, 因此在低能区并非主导通道, 但其贡献随碰撞能量的增加逐渐增强. 当碰撞能量高于约 200 eV/u 后, $3^2\Sigma^+$ 与 $1^2\Pi$ 两个通道的态选择截面趋于相当. 这一行为反映出在较高能区, 小核间距区域的多通道耦合作用逐渐增强, 使得不同电子态之间的跃迁概率趋于竞争和平衡. 在该区域内, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ 与 $1^2\Pi$ 态之间的相互耦合共同决定了非辐射电荷转移动力学.

此外, 在电子俘获至 $\text{Li}(2s)$ 态的截面中可以观察到明显的振荡结构. 该振荡行为可归因于类似 Stueckelberg 干涉的量子效应^[6]. 然而, $1^2\Sigma^+$ 电子态与初始通道之间的大能隙导致其对总截面的贡献较小, 其振荡特征未在总截面中得到体现. 同样, 如图 1 所示, $4^2\Sigma^+$, $5^2\Sigma^+$ 和 $6^2\Sigma^+$ 通道与初始通道 $2^2\Sigma^+$ 之间的能量间隔更大, 进一步导致散射贡献极其微弱, 对整个碰撞动力学过程几乎无显著影响. 尽管如图 2 所示, $4^2\Sigma^+$ 与 $5^2\Sigma^+$ 和 $5^2\Sigma^+$ 与 $6^2\Sigma^+$ 电子态间虽存在较强的非绝热耦合相互作用, 但散射截面计算结果表明, 其截面数值比研究涉及的其他通道低数个数量级. 因此本工作未对这几个通道进行展示与深入探讨.

3.3 辐射衰变、辐射电荷转移和辐射缔合过程

对于 Li^+ 与 $\text{K}(4s)$ 碰撞体系的辐射过程, 方程 (15)–(29) 中的上态 A 和下态 X 分别对应于 KLi^+ 的 $2^2\Sigma^+$ 和 $1^2\Sigma^+$ 两个电子态. 该辐射跃迁过程主要受长程极化相互作用控制. 在本工作中, 碰撞能量覆盖 10^{-11} – 20 eV/u . 为保证极低能区散射波函数的渐近边界条件得到充分满足, 积分上限 R_{max} 随碰撞能量的降低由 500 a.u. 逐步增大至 2000 a.u. . 当核间距 $R > 20 \text{ a.u.}$ 时, $1^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^+$ 态的长程势采用如下形式描述:

$$V_L(R) = -\frac{1}{2} \left[\frac{C_4}{R^4} + \frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} \right], \quad (32)$$

其中, C_4 , C_6 和 C_8 分别为 $\text{Li}(2s)$ 和 $\text{K}(4s)$ 原子的偶极、四极和八极极化率^[31]. 辐射跃迁概率 $\mathcal{P}(R)$ 可由方程 (26) 计算得到.

图 6 给出了 $1^2\Sigma^+$ 与 $2^2\Sigma^+$ 电子态之间的跃迁概率随核间距的变化. 可以看到, $\mathcal{P}(R)$ 在短程和中程区域分别出现一个尖峰和一个宽峰, 其峰位分别位于 $R \approx 1.6 \text{ a.u.}$ 和 $R \approx 5.0 \text{ a.u.}$; 当 $R > 19.0 \text{ a.u.}$ 时, 跃迁概率迅速衰减并趋近于零. 这表明辐射跃迁主要发生在有限的核间距区域内, 而非由极长程区直接贡献.

图 7 给出了辐射衰变截面的计算结果, 其中辐射衰变总截面同时包含辐射电荷转移和辐射缔合两部分贡献. 利用光学势方法, 我们计算了 10^{-11} – 10^{-2} eV/u 能区内的辐射衰变截面. 由于该方法在较高碰撞能区的计算代价迅速上升, 为将结果扩展至更高能区, 进一步利用方程 (29) 采用半经典方

法计算了 10^{-6} — 20 eV/u 范围内的辐射衰变截面。从图 7 可以看出, 在两种方法的重叠能区 10^{-6} — 10^{-2} eV/u 内, 除光学势结果中出现的共振结构外, 半经典结果与全量子结果整体符合良好。这表明半经典方法虽不能再现共振行为, 但在较高能区能够

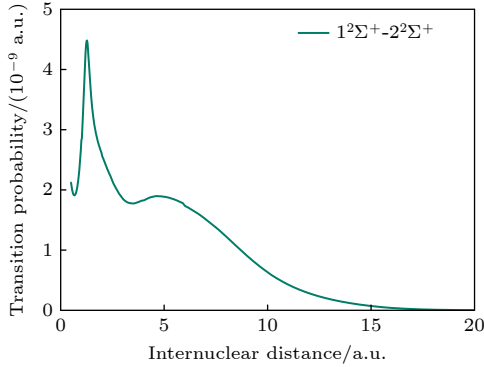


图 6 Li^+ 与 K 碰撞体系 $1^2\Sigma^+$ 和 $2^2\Sigma^+$ 分子态之间的跃迁概率 $\mathcal{P}(R)$ 随核间距的变化

Fig. 6. Variation of the transition probability $\mathcal{P}(R)$ with internuclear distance between the $1^2\Sigma^+$ and $2^2\Sigma^+$ molecular states in Li^+ and K collisions.

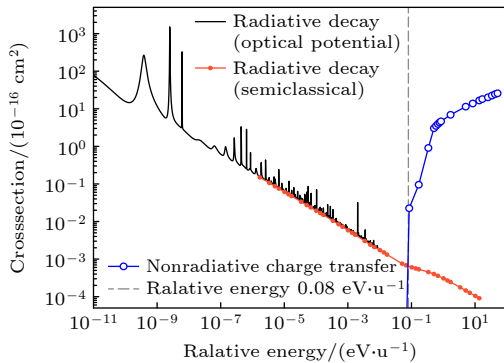


图 7 Li^+ 与 K 碰撞体系辐射衰变与非辐射电荷转移截面对比。其中, 光学势方法求解的辐射衰变截面以黑色实线表示; 半经典方法所得辐射衰变截面为红色实线结合实心圆点; QMOCC 方法计算的非辐射电荷转移截面采用蓝色实线与空心圆点标注。灰色虚线对应碰撞能量 0.08 eV/u, 该能量处辐射缔合截面与非辐射电荷转移截面数值近乎相等, 对应两种动力学过程的主导机制转变阈值

Fig. 7. Comparison between radiative decay and non-radiative charge transfer cross sections for Li^+ and K collisions. The radiative decay cross sections are calculated by the optical potential method (black solid line) and the semiclassical method (red solid line with solid dots). The non-radiative charge transfer cross sections from the QMOCC method are marked by blue solid lines with open dots. The gray dashed line corresponds to the collision energy of 0.08 eV/u. At this energy, the radiative association cross section is nearly equal to the non-radiative charge transfer cross section, which marks the threshold for the dominant mechanism transition between the two dynamic processes.

为辐射衰变截面提供可靠描述。特别是在 10^{-11} — 8×10^{-3} eV/u 范围内, 光学势结果中出现了显著的共振结构, 其物理起源正是入射通道中准束缚态和虚振转能级的存在^[18,19,21]。除共振区外, 辐射衰变截面随碰撞能量降低整体呈增大趋势, 并在相当宽的能区内近似服从 $E^{-1/2}$ 标度律, 这与极化势主导下经典 Langevin 型行为一致。然而, 半经典结果还显示出一个值得注意的非单调特征: 随着碰撞能量升高, 在 $E \approx 0.04 - 0.55$ eV/u 时, 辐射衰变截面呈现出一个近似平台结构, 随后再次回到近似 $E^{-1/2}$ 的衰减规律。这一行为与 NaLi^+ 体系中的结果相似^[6]。这一非单调行为可以从初始势能曲线与跃迁概率的共同作用得到理解。对于初始态 $2^2\Sigma^+$, 当碰撞能量高于 0.04 eV/u 时, 相应的经典拐点 R_a^{cl} 已减小至 8.6 a.u. 以下。与此同时, 图 6 表明跃迁概率 $\mathcal{P}(R)$ 在较小核间距区域迅速增大。因此, 在这一能区内, 随着碰撞能量升高, 经典拐点不断向小 R 移动, 使得体系进入辐射跃迁更强的空间区域, 由此导致方程 (29) 中的积分项增长接近于 $E^{-1/2}$ 因子的衰减, 从而使辐射衰变截面衰减趋势变缓并形成近似平台结构。当碰撞能量进一步增大并超过 0.55 eV/u 后, 经典拐点减小至 3.7 a.u. 以下, 此时 $\mathcal{P}(R)$ 对 R 的变化已趋于平缓, 积分项不再明显增加, 因此截面重新恢复近似 $E^{-1/2}$ 的标度行为。

图 7 同时比较了辐射衰变截面与前文 QMOCC 计算得到的非辐射电荷转移截面。可以看到, 当碰撞能量低于约 0.08 eV/u 时, 辐射过程已超过非辐射过程并成为主导机制; 而在更高能区, 非辐射电荷转移迅速增强, 并在 $E > 0.1$ eV/u 后重新成为主要反应通道。这一交叉行为表明, 在 $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 体系中, 极低能区的电荷转移动力学主要由辐射跃迁控制, 而随着碰撞能量升高, 非绝热耦合驱动的非辐射过程重新占据优势。

图 8 进一步给出了 10^{-11} — 10^{-2} eV/u 范围内辐射衰变、辐射电荷转移和辐射缔合三类截面的比较。对于 10^{-11} — 2×10^{-4} eV/u 能区, 辐射电荷转移截面由全量子方法直接得到, 而辐射缔合截面则通过辐射衰变总截面减去辐射电荷转移截面得到。为检验这一处理的可靠性, 我们又在 10^{-6} — 10^{-2} eV/u 范围内利用全量子方法直接计算了辐射缔合截面。两种方式得到的辐射缔合截面符合良好, 说明上述求差方法在对应能区内是可靠的。在所研究

的极低能区内, 辐射缔合截面整体上比辐射电荷转移截面高约一个数量级, 说明辐射缔合是辐射衰变过程中的主导贡献. 随着碰撞能量的升高, 两者之间的差距逐渐缩小, 但辐射缔合截面的衰减速度仍慢于辐射电荷转移截面. 这一行为可以从末态有效势的角动量依赖性得到解释: 随着碰撞能量升高, 可参与过程的有效角动量子数增加, 从而使末态 $1^2\Sigma^+$ 对应的有效势 $V_J^{\text{eff}}(R) = V(R) + J(J+1)/2\mu R^2$ 中的势阱逐渐变浅, 并减少可支持的准束缚振动态数目. 正是这种末态准束缚结构的演化, 决定了辐射缔合与辐射电荷转移随能量变化的相对行为.

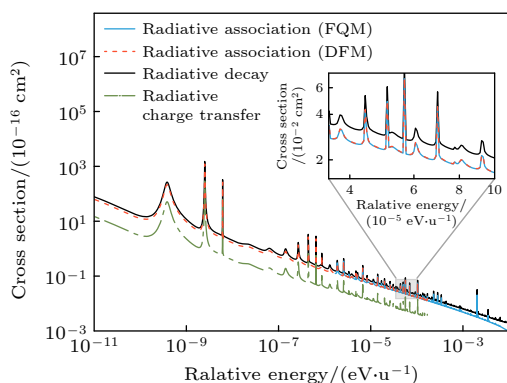


图 8 Li^+ 与 K 碰撞体系中, $2^2\Sigma^+ \rightarrow 1^2\Sigma^+$ 跃迁对应的辐射衰变截面 (黑色实线)、辐射电荷转移截面 (橄榄绿点划线) 以及辐射缔合截面. 其中, 辐射缔合截面分别采用两种方式获得: 全量子方法 (FQM) 直接计算 (蓝色实线), 以及通过总辐射衰变截面扣除辐射电荷转移截面的方法 (DFM) 间接求得 (红色点线)

Fig. 8. Radiative decay cross sections (black solid line), radiative charge transfer cross sections (olive dash-dotted line), and radiative association cross sections for the $2^2\Sigma^+ \rightarrow 1^2\Sigma^+$ transition in $\text{Li}^+ + \text{K}$ collisions. The radiative association results are separately determined via the full-quantum method (FQM) and the difference between total radiative decay and radiative charge transfer cross sections (DFM) using blue solid and red dotted lines, separately.

4 总 结

本文系统开展了 $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 碰撞体系在极低能至中低能区间的非辐射与辐射动力学研究. 针对非辐射电荷转移过程, 分别采用 QMOCC 与 TC-AOCC 方法, 系统计算了 10^{-5} — 2 keV/u 及 0.1 — 10 keV/u 能区的总碰撞截面. 两种理论方法在重叠能量区间 (约 1 keV/u) 结果符合较好, 验证了本文理论方案与数值计算的合理性与可靠性. 态选择分

析结果表明, 低能碰撞条件下, 转动耦合是非辐射电荷转移过程的核心控制机制. 尽管电子俘获至 $\text{Li}(2s)$ 通道的截面呈现显著的 Stueckelberg 振荡特征, 但由于 $1^2\Sigma^+$ 与入射通道 $2^2\Sigma^+$ 之间存在较大能量差, 该通道对总截面的贡献被显著抑制, 致使振荡行为并未在总截面曲线中明显体现.

对于辐射过程, 结合光学势方法、半经典近似与全量子方法, 系统获得了辐射衰变、辐射电荷转移与辐射缔合在宽能范围内的截面变化规律. 光学势计算与半经典结果在共用能区自洽性良好, 证明半经典方案可有效描述中高能区的辐射衰变过程. 极低能范围内, 受分子准束缚态与虚振转能级调制, 辐射衰变截面呈现丰富的共振结构; 远离共振区间时, 截面整体满足 $E^{-1/2}$ 变化标度. 辐射与非辐射过程的定量对比表明, 碰撞能量低于 0.08 eV/u 时, 辐射过程取代非辐射过程成为体系演化的主导路径. 在 10^{-11} — 10^{-2} eV/u 极低能区间, 辐射缔合截面整体高出辐射电荷转移截面约一个数量级, 是低温辐射损耗的主要贡献通道. 随碰撞能量逐步提升, 两类辐射过程的截面差异持续收敛, 该演化规律源于不同角动量条件下末态有效势准束缚结构的差异演变.

综上, 本文完整揭示了 $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ 体系中非辐射与辐射过程的能量依赖规律与竞争机制, 厘清了极低能区共振行为、态耦合效应与辐射通道占优的物理本质, 可为同类碱金属离子-原子碰撞体系的低温动力学研究及相关天体化学、冷分子物理建模提供系统的理论依据与清晰物理图像.

数据可用性说明

支撑本研究数据的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00247> 中访问获取.

参考文献

- [1] Bell M T, Softley T P 2009 *Mol. Phys.* **107** 99
- [2] Tomza M, Jachymski K, Gerritsma R, Negretti A, Calarco T, Idziaszek Z, Julienne P S 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 035001
- [3] Schorn R P, Hintz E, Rusbüldt D, Aumayr F, Schneider M, Unterreiter E, Winter H 1991 *Appl. Phys. B* **52** 71
- [4] Csillag B G, Anda G, Cseh G, Dunai D, Ford O P, Flom E, Gradic D, Henke F, Krychowiak M, Nagy D, Otte M, Réfy D I, Tökési K, Vécsei M, Zoletnik S 2024 *Rev. Sci. Instrum.* **95** 073524
- [5] Kingdon J B, Ferland G J 1996 *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **106**

205

- [6] Li T C, Qu Y Z, Wu Y, Liu L, Wang J G, Liebermann H P, Buenker R J 2015 *Phys. Rev. A* **91** 052702
- [7] Pivovarov L I, Nikolaichuk L I, Grigor'ev A N 1970 *Sov. Phys. JETP* **30** 236
- [8] Perel J, Daley H L 1971 *Phys. Rev. A* **4** 162
- [9] Buenker R J, Phillips R A 1985 *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **123** 3
- [10] Krebs S, Buenker R J 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 5613
- [11] Zygelman B, Cooper D L, Ford M J, Dalgarno A, Gerratt J, Raimondi M 1992 *Phys. Rev. A* **46** 3846
- [12] Fritsch W, Lin C D 1991 *Phys. Rep.* **202** 1
- [13] Johnson B R 1973 *J. Comput. Phys.* **13** 445
- [14] Heil T G, Butler S E, Dalgarno A 1981 *Phys. Rev. A* **23** 1100
- [15] Zygelman B, Dalgarno A 1986 *Phys. Rev. A* **33** 3853
- [16] McMillan W L 1971 *Phys. Rev. A* **4** 69
- [17] Zygelman B, Dalgarno A 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1877
- [18] Stancil P C, Zygelman B 1996 *Astrophys. J.* **472** 102
- [19] Zhao L B, Stancil P C, Gu J P, Liebermann H P, Li Y, Funke P, Buenker R J, Zygelman B, Kimura M, Dalgarno A 2004 *Astrophys. J.* **615** 1063
- [20] Zygelman B, Dalgarno A 1990 *Astrophys. J.* **365** 239
- [21] Zhao L B, Wang J G, Stancil P C, Gu J P, Liebermann H P, Buenker R J, M K 2006 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** 5151
- [22] Bates D R 1951 *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **111** 303
- [23] Dunning Jr T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [24] Fernandez Pacios L, Christiansen P A 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 2664
- [25] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, NIST ASD Team 2024 *NIST Atomic Spectra Database* (Ver. 5.12) <https://physics.nist.gov/asd> [2026-4-8]
- [26] Hirsch G, Bruna P J, Buenker R J, et al. 1980 *Chem. Phys.* **45** 335
- [27] Bacchus-Montabonel M C, Ceyzeriat P 1998 *Phys. Rev. A* **58** 1162
- [28] Errea L F, Mendez L, Riera A 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 101
- [29] Tawara H 1978 *At. Data Nucl. Data Tables* **22** 491
- [30] Olson R E, Kimura M 1982 *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 4231
- [31] Marinescu M, Sadeghpour H R, Dalgarno A 1994 *Phys. Rev. A* **49** 982

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Theoretical study on non-radiative and radiative processes in collisions of Li^+ with $\text{K}(4s)^*$

SU Xingguang¹⁾ WANG Yu²⁾ HOU Xiaohui³⁾ MI Lan³⁾YANG Yukun^{1)†} LI Tiecheng^{4)‡} WANG Kun^{3)††}¹⁾ (*School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453000, China*)²⁾ (*School of Applied Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)³⁾ (*Institute of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)⁴⁾ (*China Industrial Control Systems Cyber Emergency Response Team, Beijing 100040, China*)

(Received 21 April 2026; revised manuscript received 18 May 2026)

Abstract

This work systematically investigates the charge-transfer dynamics in $\text{Li}^+ + \text{K}(4s)$ collisions from ultralow to moderately low energies, with emphasis on the cross-energy competition between non-radiative and radiative processes. Non-radiative charge-transfer cross sections are calculated over the range of 10^{-5} – 10 keV/u using the QMOCC and TC-AOCC methods. The results show that non-radiative charge transfer is dominated by nonadiabatic coupling between channels. In the collision energy range ($0.08 \text{ eV/u} < E < 200 \text{ eV/u}$), electron capture mainly occurs via rotational coupling into the $\text{Li}(2p)$ state. As energy increases, multichannel coupling becomes stronger, and the contributions of the $3^2\Sigma^+$ and $1^2\Pi$ channels approach competition. Radiative charge transfer, radiative decay, and radiative association are further studied within 10^{-11} – 20 eV/u using full-quantum, optical potential, and semiclassical methods. When the collision energy is below 0.08 eV/u , radiative processes become dominant. When further reduced to the ultralow energy region ($E < 0.01 \text{ eV/u}$), radiative association cross sections are significantly larger than those of radiative charge transfer, indicating a strong tendency for bound molecular ion formation. These results show that nonadiabatic coupling and radiative transitions dominate different reaction pathways in different energy regimes, thereby reshaping the overall charge-transfer dynamics and product distribution. This work provides a coherent physical picture and reliable data for modeling low-temperature ion-atom collisions in plasma physics, astrochemistry, and cold molecular physics. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00247>.

Keywords: heavy-ion collision, charge transfer, radiative association, cross section**DOI:** [10.7498/aps.75.20260560](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260560)**CSTR:** [32037.14.aps.75.20260560](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260560)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204288, 12304279).

† Corresponding author. E-mail: yangyukun@htu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: milanmilan1985@163.com

†† Corresponding author. E-mail: wang_kun@sxu.edu.cn

Li⁺和K(4s)碰撞的非辐射及辐射过程的理论研究

苏星光 王瑜 侯晓慧 米兰 杨玉坤 李铁成 王堃

Theoretical study on non-radiative and radiative processes in collisions of Li⁺ with K(4s)

SU Xingguang WANG Yu HOU Xiaohui MI Lan YANG Yukun LI Tiecheng WANG Kun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120303 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260560

CSTR: 32037.14.aps.75.20260560

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260560>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低能区N³⁺离子与He原子碰撞电荷转移截面研究

Charge transfer cross sections of collisions of N³⁺ ions with He atoms in low energy region

物理学报. 2025, 74(15): 152501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250581>

He⁺离子与H₂O分子碰撞的单电荷转移截面

Single charge transfer cross sections of He⁺-H₂O collisions

物理学报. 2025, 74(24): 243101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251230>

高电荷态N⁶⁺离子与H原子碰撞中态选择电荷交换过程理论研究

Theoretical study of state-selective charge exchange processes in collisions between highly charged N⁶⁺ ions and H atoms

物理学报. 2025, 74(15): 153402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250541>

重离子碰撞中QCD物质整体极化的实验测量

Measurements of global polarization of QCD matter in heavy-ion collisions

物理学报. 2023, 72(7): 072401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222452>

质子碰撞硼原子非辐射的电荷转移过程

Non-radiative charge transfer process of proton impinging B atom

物理学报. 2023, 72(16): 163401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230470>

Au/CeO₂(111)表面吸附的电荷转移特性

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO₂(111) surface

物理学报. 2025, 74(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>