Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

Червинская Анастасия Сергеевна

Спектроскопические характеристики и динамика процессов в ридберговских атомах и полярных молекулах

Специальность 1.3.3. Теоретическая физика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент Чернов Владислав Евгеньевич

Научный консультант:
кандидат физико-математических наук
Дорофеев Дмитрий Львович

Воронеж — 2022

Оглавление

Введение 4

Обзор литературы 11

Глава 1. Оптимизация диполь-кулоновского приближения 19

1.1. Теория квантового дефекта для атомов и молекул 19

1.2. Диполь-кулоновское приближение (ДКП) 20

1.3. Использование диполь-кулоновского приближения для расчета сил осцилляторов молекулы NaHe 22

1.4. Оптимальный выбор начала отсчета для ДКП 26

1.5. Вклад высших мультиполей. Учет квадрупольного слагаемого 40

1.6. Выводы к первой главе 46

Глава 2. Спектры и силы осцилляторов эксимерных молекул на примере NaHe 47

2.1. Общий формализм 47

2.2. Результаты и обсуждение 51

2.3. Выводы ко второй главе 55

Глава 3. Диффузионная динамика ридберговских состояний в поле излучения с непрерывным спектром 57

3.1. Ионизация под действием излучения с непрерывным спектром 57

3.2. Кинетические уравнения 59

3.3. Моделирование случайных блужданий методом Монте-Карло 62

3.4. Переход к уравнению Фоккера-Планка 64

3.5. Диффузионная динамика проникающих состояний атома натрия 65

3.6. Диффузионная динамика состояний атома водорода 72

3.7. Выводы к третьей главе 85

Заключение 87

Список литературы 89

Приложение А. Точность слагаемых в гамильтониане (2.1) 105

Список сокращений и условных обозначений

РС	–	ридберговские состояния
ТКД/МКД	–	теория/метод квантового дефекта
ДКП	–	диполь-кулоновское приближение
КПЭ	–	кривые потенциальной энергии
ГЦ	–	геометрический центр
ДЦ	–	дипольный центр (начало отсчета, при котором дипольный момент системы равен 0)
ДКПГЦ	–	диполь-кулоновское приближение с началом отсчета в геометрическом центре системы
ДКПГЦ	–	диполь-кулоновское приближение с началом отсчета в дипольном центре системы

Введение

Актуальность темы исследования.

Ридберговские состояния (РС) атомов и молекул интенсивно изучаются в течение последних нескольких десятилетий. Интерес к РС в значительной степени обусловлен необходимостью интерпретации линий переходов между ними в спектрах астрономических объектов. Высокая чувствительность РС к внешним полям и большие времена жизни делают РС привлекательными для потенциальных технологических применений, например, ридберговские атомы могут использоваться в качестве логических ключей в квантовом компьютере [1]. Особый интерес представляют РС с высоким значением орбитального квантового числа l, поскольку анализ их характеристик позволяет определять с высокой точностью свойства соответствующего катиона (атомного или молекулярного), такие как дипольный и квадрупольный моменты, поляризуемость и т.д. [2].

Знание спектров и электромагнитных характеристик (сил осцилляторов) РС необходимо для вышеуказанных приложений. Получение этих характеристик методами *ab initio* требует значительных вычислительных ресурсов; при этом точность расчетных спектров РС намного ниже, чем в экспериментальных измерениях. Для РС с высокими l эта проблема может решена использованием эффективного одноэлектронного гамильтониана в сочетании с методом квантового дефекта (МКД) [3].

Корректное применение МКД к молекулярным РС требует определенной модификации его базовых положений. В основе МКД лежит допущение, что начиная с некоторого конечного расстояния потенциал остова можно считать кулоновским, а угловую зависимость волновой функции электрона – сферической функцией $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Вместе с тем в работах [4, 5] в качестве модели для РС полярных молекул было получено аналитическое решение уравнения Шредингера для электрона, движущегося в кулоновском поле и поле точечного диполя, называемое далее диполь-кулоновским приближением (ДКП). Существен-

но, что угловая зависимость волновой функции электрона в ДКП дается т.н. диполь-сферической функцией, которая отличается от $Y_{lm}(\theta, \phi)$. При этом необходимо учитывать, что дипольный момент молекулярного остова, как и любой неэлектронейтральной системы, не является инвариантом, а зависит от выбора начала отсчета. В полной мере эта проблема не снимается и при использовании многоканальной теории квантового дефекта. Тем самым становится актуальным вопрос: как следует выбрать начало отсчета, иначе говоря, какое значение дипольного и других мультипольных моментов остова следует брать при использовании ДКП и расчете эффектов, определяющихся этими моментами.

Важность этого вопроса для теоретической молекулярной спектроскопии отмечалась в работах [6, 7]. Так, в работе Букингема и Лонге-Хиггинса [6] рассматривался вопрос корректного выбора начала отсчета при описании полярных молекул в приложении к расчету анизотропии показателя преломления в неоднородном электрическом поле. В работе [7] был построен ряд комбинаций мультипольных моментов, инвариантных по отношению к выбору начала отсчета.

Однако в работах [6, 7] не рассматривалось влияние остовных мультипольных моментов на асимптотику волновой функции ридберговского электрона на больших расстояниях. Как было отмечено выше, в случае полярного остова эта асимптотика не является кулоновской. Вместе с тем точная асимптотика не может быть и диполь-кулоновской в силу вышеуказанной зависимости остовного дипольного момента от выбора начала отсчета. В связи с этим приобретает актуальность задача построения асимптотики волновой функции в случае неэлектронейтрального остова. Можно добавить, что построение такой асимптотики имеет не только общетеоретическое значение, но важно и для ряда прикладных задач, таких как исследование межмолекулярных взаимодействий [8]. Кроме того, корректным образом построенная асимптотика волновой функции РС в дальней зоне может быть использована для построения улучшенного базиса в многоканальной теории квантового дефекта.

Знание мультипольных моментов системы позволяет построить модельные потенциалы, удобные для расчета и для анализа последующих результатов. Построение и использование подобных потенциалов возможно, если характеристики молекулярного остова системы известны заранее. Однако в ряде случаев взаимодействие с ридберговским электроном приводит к существенному изменению параметров остова. В данном случае требуется явный учет трехчастичных взаимодействий при построении модельного потенциала, более сложного, чем хорошо известный потенциал Фьюса. Такая ситуация имеет место в частности для эксимерных молекул [9]. Основные состояния данных молекул нестабильны, и они могут существовать только в возбужденных состояниях, являющихся ридберговскими. Простейшими примерами эксимерных молекул являются двухатомные молекулы MRg, где M и Rg – атом щелочного металла и инертного газа соответственно. Исследование таких ридберговских молекул важно для понимания процессов, которые могут происходить в эксимерных лазерах на щелочных металлах и инертных газах. Знание кривых потенциальной энергии ридберговских молекул MRg важно для анализа столкновительного уширения в спектрах атомов M вследствие столкновений с атомами Rg. Корректный учет этого уширения необходим, например, при интерпретации спектров астрофизических объектов, таких как коричневые карлики и экзопланеты [10].

Для практических применений, в частности, для астрофизических расчетов, оказываются интересными не только сами спектроскопические характеристики электронных состояний, но и динамика переходов между этими состояниями, а также переходов из них в непрерывный спектр. Определенную сложность при этом представляет рассмотрение каскадных переходов, включающих большое количество ступеней [11, 12]. Подобные каскадные процессы могут играть существенную роль в астрофизических приложениях. В частности, эти процессы могут приводить к отклонениям от локального термодинамического равновесия в распределении заселенности для разреженных звездных атмосфер и туманностей. Как правило, для вычисления соответствующих поправок необ-

ходимо решать уравнения статистического баланса. Однако большое количество ступеней в каскаде резко увеличивает количество состояний, входящих в эти уравнения. Эту проблему можно решить, используя уравнение Фоккера – Планка для перехода от дискретного представления процесса к непрерывному, т.е. перехода к диффузионному приближению.

Цель диссертационной работы — разработка теоретических методов, повышающих точность расчета спектроскопических характеристик РС (нахождение корректной асимптотики волновой функции РС на больших расстояниях, модификация метода модельного потенциала для эксимерных молекул), и позволяющих проанализировать динамику переходов между данными состояниями (усовершенствование метода диффузионного приближения).

В рамках данной цели выделяются следующие конкретные задачи:

1. Построение асимптотики волновой функции РС на больших расстояниях. Анализ точности волновых функций и сил осцилляторов в диполь-кулоновском приближении по сравнению с точным аналитическим решением (для двухцентрового остова) и с численным расчетом (для трехцентрового остова). Определение оптимального положения начала отсчета для системы из N точечных зарядов, обеспечивающего наилучшую точность волновых функций в диполь-кулоновском приближении. Асимптотический учет влияния квадрупольного момента остова.

2. Построение модельного потенциала для молекулы NaHe. Учет трехчастичного взаимодействия M – Rg – ридберговский электрон. Расчет термов и глубины потенциальной ямы для основного и ряда возбужденных электронных состояний. Исследование вида кривых потенциальной энергии для высоких РС.

3. Изучение диффузионной динамики РС в поле излучения с непрерывным частотным спектром. Сопоставление диффузионного приближения с численным решением кинетических уравнений на примере атома натрия. Получение аналитических оценок для заселенности состояний, скорости ионизации и минимальной спектральной плотности излучения, необходимой для значительной

ионизации. Анализ перераспределения заселенности в пространстве квантовых чисел n и l для атома водорода.

Научная новизна.

В диссертации впервые проанализирован совместный вклад мультипольных моментов в асимптотику волновой функции РС на больших расстояниях. Показано, что вклад дипольного момента в волновую функцию системы, представимой в виде совокупности точечных зарядов, учитывается наиболее точным образом при выборе начала отсчета в геометрическом центре данной совокупности точечных зарядов. Впервые показано, что вклад квадрупольного момента остова в угловую часть волновой функции системы не стремится к 0 при увеличении расстояния между ридберговским электроном и остовом, и произведен асимптотический учет данного вклада.

В диссертации разработан метод модельного потенциала в применении к эксимерным молекулам. Данный метод использован для расчета спектроскопических характеристик основного и ряда возбужденных электронных состояний молекулы NaHe. 12 из этих состояний изучаются впервые. Для NaHe впервые подтверждено расчетами, что кривые потенциальной энергии для ее возбужденных состояний имеют многоямный характер.

Также в диссертации впервые произведен с использованием диффузионного приближения анализ скорости стохастической ионизации и перераспределения заселенности РС под действием излучения с непрерывным частотным спектром. Впервые получены аналитические оценки для временнóй динамики заселенности и скорости ионизации s- и p- состояний щелочного атома. Показано, что в случае существенного вклада диффузионной ионизации в динамику системы зависимость скорости ионизации от времени имеет характерный вид с выраженным максимумом. Впервые произведен анализ перераспределения заселенности в пространстве квантовых чисел n и l для РС атома водорода.

Научная ценность и практическая значимость состоит в разработке методов, повышающих точность расчета спектроскопических характеристик

РС, и позволяющих проанализировать динамику переходов между данными состояниями. Можно ожидать, что полученные результаты будут использоваться для интерпретации астрофизических данных, в частности, результаты, полученные для эксимерной молекулы NaHe могут быть использованы для анализа крыльев уширения линии Na в спектрах коричневых карликов и экзопланет [10]. Обнаруженная многоямная структура кривых потенциальной энергии молекулы NaHe может представлять интерес для создания ридберговских поляронов [13]. Полученные результаты для диффузионной динамики РС могут быть использованы для исследования эффекта «ридберговской лестницы» в спектрах красных гигантов и туманностей [14]. Наличие данного эффекта приводит, например, к возникновению спектральных линий Mg I 12 мкм в атмосфере Солнца и красных гигантов [14]. Также полученные результаты по диффузионной динамике могут представлять интерес для планирования экспериментов с РС в электростатических и магнито-оптических ловушках [11, 15].

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Оптимальное положение начала отсчета для вычисления дипольного момента заряженной системы в теории диполь-кулоновского приближения находится в геометрическом центре данной системы, определяемом как центр минимальной сферы, включающей в себя все заряды системы.

2. Асимптотические выражения, явно учитывающие вклад квадрупольного момента остова в угловую часть волновой функции ридберговских состояний.

3. Метод расчета спектроскопических характеристик эксимерных молекул с использованием модельного потенциала.

4. Термы для стационарных состояний молекулы NaHe, рассчитанные разработанным методом.

5. Аналитические оценки для временно́й динамики заселенности ридберговских состояний в пространстве квантовых чисел n и l и для скорости ионизации при воздействии на ридберговский атом излучения с непрерывным спектром.

Апробация результатов.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Прага (Чехия) 30 августа – 3 сентября 2016 г.

2. 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Бильбао (Испания) 3–7 сентября 2018 г.

3. The XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Нижний Новгород, 1–5 июля 2019 г.

4. Научные сессии ФГБОУ ВО "ВГУ"(2021, 2022).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 8 печатных работах, из них 5 статей, опубликованных в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus [16–20], и 3 публикации в сборниках трудов и тезисов международных конференций [21–23].

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был существенным или определяющим. Положения диссертационной работы, выносимые на защиту, получены автором лично. Настоящая работа выполнена на кафедре математической физики и компьютерных технологий Воронежского государственного университета, а также поддержана грантами РФФИ №19-32-90204 и РНФ №19-12-00095.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, 3 глав, Заключения и Библиографии. Общий объем диссертации 108 страниц, из них 89 страниц текста, включая 24 рисунка и 9 таблиц. Библиография включает 140 наименований на 16 страницах.

Обзор литературы

Спектроскопия высоковозбужденных состояний представляет собой важную область атомной и молекулярной спектроскопии. Высоковозбужденными считают состояния, энергии которых близки к энергиям ионизации системы. Также такие состояния называют ридберговскими. Такие состояния допускают эффективное описание в одночастичном приближении, при котором один из электронов, так называемый ридберговский электрон, обладает большой энергией и движется в поле потенциала атомного или молекулярного остова. В поле остова доминирует монопольный кулоновский потенциал, тогда как вклад высших мультипольных компонент относительно невелик. По этой причине состояние ридберговского электрона близко к водородоподобному, отличие от которого характеризуется поправкой к главному квантовому числу ридберговского электрона, называемой квантовым дефектом. Таким образом, именно анализ квантовых дефектов ридберовских состояний позволяет получить информацию о свойствах остова системы.

Среди методов расчета спектроскопических характеристик (в частности, сил осцилляторов) ридберговских состояний особое положение занимает метод квантового дефекта, использующий для расчетов сил осцилляторов данные об энергиях низковозбужденных состояний атомов/молекул [3, 24]; этот метод идеально приспособлен для описания ридберговских состояний, в том числе с большим орбитальным квантовым числом l. Хорошо известно, насколько популярным был этот метод во второй половине 20-го века для расчета сил осцилляторов атомов, в том числе и массовых расчетов, необходимых для астрофизики [25]. Предложенный крупнейшими специалистами в области атомной физики (Бейтс, Ситон, Фано, Герцберг), он развивался впоследствии многими авторами. Этот метод описывает ридберговские состояния с точностью, значительно более высокой, чем точность квантовохимических расчетов.

Однако этот метод невозможно напрямую использовать в молекулах, в свя-

зи с тем, что из-за отсутствия сферической симметрии в молекулах предположение о сохранении орбитального квантового числа ридберговского электрона не выполняется. Возможным решением этой проблемы является использование многоканальной теории квантового дефекта. Этот подход активно используется для расчета спектроскопических характеристик щелочно-земельных галидов и эксиплексов [26–29].

Можно совмещать методы многоканальной теории квантового дефекта и квантовохимические расчеты. Пример такого рода совмещения дан в работе [30]. В данной работе были получены кривые потенциальной энергии для основного и тринадцати низколежащих возбужденных электронных состояний молекулы ArH в широком диапазоне межъядерных расстояний с помощью метода многокомпонентных усредненных квадратичных связанных кластеров. Далее из результатов *ab initio* были извлечены квантовые дефекты и построены квантово-дефектные функции. Полученные квантовые дефекты были использованы для расчета энергий и вероятностей переходов для более высоко лежащих ридберговских состояний.

Хорошо известно, что квантовые дефекты РС с высокими l довольно малы, как и отличие между их волновыми функциями и водородными. Однако следует подчеркнуть, что это небольшое различие принципиально для анализа влияния структуры молекулярного остова на движение ридберговского электрона в этих состояниях.

Ридберговский электрон с достаточно большим угловым моментом значительную часть времени проводит на далеком расстоянии от молекулярного остова. Поэтому на движение электрона оказывают влияние лишь дальнодействующие компоненты остовного потенциала. Эта концепция известна как модель дальнего взаимодействия (long-range interaction model). Поэтому довольно часто для описания потенциала иона остова молекулы в ридберговском состоянии также используют мультипольное разложение. При этом предполагается, что при описании волновых функций электрона на больших расстояниях от остова

достаточно учесть лишь кулоновский и дипольный член, ведь вклад высших мультиполей на больших расстояниях от остова быстро убывает.

В соответствии с этим предположением, в работах [4, 5] был предложен простой способ использовать метод квантового дефекта в полярных молекулах для РС с высокими l. В данных работах рассматривалось движение электрона в потенциале, включающем точечный кулоновский и точечный дипольный член. В рамках этого подхода переменные можно разделить, а решение одноэлектронного уравнения Шредингера можно записать следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r}) = R(r)\tilde{Y}_{lm}(d;\theta,\phi), \tag{1}$$

где угловая часть

$$\tilde{Y}_{lm}(d;\theta,\phi) = \sum_{l'=|m|}^{\infty} a^{l}_{l'm}(d) Y_{l'm}(\theta,\phi) \tag{2}$$

– диполь-сферическая функция [4], Y_{lm} – обычная сферическая гармоника, $\mathbf{d}$ – дипольный момент, а $d = |\mathbf{d}|$. Ось z направлена вдоль $\mathbf{d}$, и молекула предполагается невращающейся (приближение Борна–Оппенгеймера). Для $d \to 0,\ a^{l}_{l'm} \to \delta_{ll'}$.

Результаты, полученные в работе [4], активно использовались для расчета сил осцилляторов электронных переходов ридберговских состояний полярных молекул [16, 31, 32]. Устранение ошибки в существовавшей ранее теории квантового дефекта [33, 34], привело к необходимости учета для каждого атомного состояния энергии всех уровней рассматриваемой серии, за счёт чего эффективно учитываются многочастичные явления.

Это позволило рассчитать динамические поляризуемости [35, 36] и силы осцилляторов для возбуждённых (ридберговских) состояний довольно большого количества атомов с разным количеством электронов сверх заполненных оболочек [35, 36]. С помощью расчётов сил осцилляторов (вероятностей однофотонных переходов) было идентифицировано большое количество измеренных атомных ИК линий и получены значения энергий атомных уровней с высоким орбитальным моментом, отсутствовавшие в литературе [37–42].

Также данный метод использовался для расчета времён жизни дипольно-связанных молекулярных анионов в поле теплового излучения [43] и сечений столкновений между нейтральными ридберговскими молекулами и диполь-анионами [44].

Однако при расчете спектров и сил осцилляторов молекул, основывающемся на учете в потенциале только кулоновского и дипольного слагаемых, возникает неопределенность, связанная с тем, что слагаемые мультипольного разложения, в том числе (для неэлектронейтральных систем) и дипольный момент зависят от выбора начала отсчета.

Вопрос выбора начала отсчета при описании полярных молекул был впервые поставлен в работе Букингема и Лонге-Хиггинса [6]. Согласно данной работе, выбор начала отсчета определялся минимизацией значения первого отбрасываемого члена в мультипольном разложении энергии. В дальнейшем этот подход использовался при измерении квадрупольного момента ряда дипольных молекул [45–50]. Похожий подход использовался в работе [51]. В применении к ДКП, выбранное таким образом начало отсчета представляет собой точку, в которой квадрупольный момент равен 0. В соответствии с [7], в дальнейшем это начало отсчета будет обозначаться как дипольный центр (ДЦ).

С другой стороны, Ватсон [5] утверждал, что оптимальное начало отсчета представляет собой центр заряда, в котором дипольный момент равен 0. Вопрос о таком выборе начала отсчета также обсуждался в [7], где было указано, что для полярной молекулы зарядовый центр может находится вне ее остова, что ведет к резкому увеличению значений мультипольных моментов остова и менее точному описанию РС. Заметим, однако, что выбор начала отсчета в центре заряда может быть предпочтительным при расчете туннельной ионизации полярных молекул в сильном лазерном поле [52].

Диполь-кулоновское приближение при корректно выбранном начале отсчета оказывается достаточно удобным для расчетов сил осцилляторов полярных молекул, однако оно не позволяет получить кривые потенциальной энергии и

иные спектроскопические константы. В случае необходимости получить эти константы оказывается возможным, в качестве альтернативы вычислительно сложным методам *ab initio*, использовать метод модельного потенциала. Интересным оказывается использовать этот метод для расчета спектроскопических констант эксимерных молекул, особенно сложных для расчетов *ab initio*. Основные состояния таких молекул неустойчивы, поэтому они могут существовать только в возбужденных состояниях, все из которых имеют ридберговский характер [53].

Случай Rg = He занимает особое положение среди эксимерных молекул MRg. Дело в том, что гелий, наряду с неоном, является наиболее химически инертным элементом в периодической таблице. Из-за чрезвычайно стабильной конфигурации электронов с закрытой оболочкой с рекордным потенциалом ионизации и нулевым сродством к электрону гелий, как известно, не образует термодинамически стабильные соединения, за исключением нескольких [54]. В работах Еномото и др. было проведено теоретическое и экспериментальное исследование спектров излучения эксиплекса MHe в холодном газообразном гелии [55]. Паскаль [56] сообщил о расчете модельного потенциала для двухатомных молекул Li – Cs / He. Многоканальный расчет квантовых дефектов для молекулы Na – Cs / He был выполнен Дю и Грином [27]. Используя расчет *ab initio* для молекулы LiHe, Юнген и Штеммлер [57] показали множественные потенциальные барьеры на кривых потенциальной энергии (КПЭ) его ридберговских состояний и приписали их узловой структуре атомного ридберговского состояния. Беменбург *et al.* [58] выполнил более точный расчет для молекулы LiHe, однако не нашел минимумов в ее КПЭ, в то время как Янопуло *et al.* [59] высказал предположение, что несколько минимумов в поверхности потенциальной энергии – общая черта ридберговских состояний в малых молекулах. Более поздние расчеты *ab initio* для молекулы NaHe, выполненные Кимом и Чоном [60], также показали наличиние минимумов в КПЭ. В теоретических работах [61–75] была исследована электронная структура двухатомных щелочно-гелиевых систем. Для молекулы NaHe в приведенных выше теоретических иссле-

дованиях и экспериментальной работе [76] рассматривались только основное состояние и первые возбужденные, за исключением работ [60, 77, 78].

Для практических применений, в частности, для астрофизических расчетов, оказываются интересными не только сами спектроскопические характеристики электронных состояний, но и динамика переходов между этими состояниями, а также переходов из них в непрерывный спектр. Отдельный интерес при этом представляют процессы, связанные с так называемой диффузионной или стохастической ионизацией, представляющей собой каскадный процесс множественных переходов.

По сравнению с диффузионной ионизацией в поле монохроматического излучения, для излучения с непрерывным спектром данный тип ионизации исследован значительно меньше. В работе Каулакиса [79] была теоретически рассмотрена диффузионная ионизация ридберговских состояний в поле чернотельного излучения, однако были сделаны только достаточно грубые оценки, и данная работа не имела продолжения. В экспериментальной работе [80] было отмечено существенное влияние каскадных процессов на вероятность фотоионизации, однако систематического исследования этих процессов не проводилось. Следует отметить также публикации Бетерова и сотрудников, которые экспериментально измерили скорость ионизации ридберговских состояний атомов щелочных металлов под действием чернотельного излучения [81], а также провели соответствующие теоретические расчеты [12, 82], учитывая при этом каскадные процессы, но с длиной каскадов, не превышающей четыре ступени.

Вопрос перераспределения заселенности по квантовым состояниям при взаимодействии с излучением черного тела важен в экспериментах с захватом ридберговских атомов в ловушки [83–85]. Детальные эксперименты по исследованию влияния теплового излучения, а также столкновительных процессов, на время нахождения атома в электростатической ловушке были приведены в работе [15].

Диффузионная кинетика при столкновительных процессах рассматрива-

лись в работах [86—90]. В работе [86] был разработан общий подход, позволяющий учесть перераспределение ридберговских состояний в квазимолекулярном комплексе, возникающем при единичном столкновении. В работе [88] рассматривалось перераспределение ридберговских состояний при столкновении с атомом в основном состоянии, вызванное неадибатическими процессами при перекрытии квазимолекулярных ридберговских состояний. Аналогичный подход использовался в работе [87] при рассмотрении столкновения двух щелочных атомов. Экспериментально диффузионная динамика при единичном столкновении наблюдалась в недавней работе [11]. Основное отличие данного подхода от используемого в данной работе заключается в том, что рассмотрение диффузионной кинетики проводится не в рамках единичного столкновения, а в рамках множественных столкновений с частицами различного типа. Более близкий подход к предлагаемому нами использовался в работах [89, 90], в которых рассматривалась диффузионная кинетика при множественных столкновениях. Однако в этих работах рассматривалось перераспределение только в энергетическом пространстве, без анализа динамики перераспределения заселенности в пространстве орбитальных квантовых чисел. Тем не менее, в астрофизике наблюдаются процессы, в которых играет роль перераспределение по l, например, так называемая «ридберговская лестница» [14, 91]. Представленные в диссертации результаты могут оказаться полезными для описания подобных процессов.

В работе [19] автором была исследована диффузионная ионизация атома натрия излучением с прямоугольным спектром. Рассмотрение производилось как путем непосредственного численного решения кинетических уравнений для заселенности состояний, так и посредством диффузионного приближения на основе уравнения Фоккера-Планка. Рассмотрен случай, когда в процессе перераспределения заселенность все время остается сосредоточенной в s- и p- состояниях, что связано с их относительно большими квантовыми дефектами. Диффузионное приближение дало результат, хорошо согласующийся с численными расчетами.

В работе [19] было исследовано перераспределение заселенности в атоме водорода по n и l под действием излучения с непрерывным спектром в результате многоступенчатых каскадных процессов. Показано, что заселенность перераспределяется преимущественно вдоль некоторой линии в координатах n,l (линия распространения) внутри некоторых границ. С помощью диффузионного приближения, т.е. перехода от кинетических уравнений к уравнению Фоккера–Планка получено простое выражение для этой линии. Изначально рассматривается излучение с прямоугольным спектром, далее полученные результаты обобщаются на излучение с произвольной зависимостью спектральной плотности от частоты. Результаты, полученные с использованием диффузионного приближения, показали хорошее согласие с расчетом непосредственно на основе системы кинетических уравнений.

Глава 1

Оптимизация диполь-кулоновского приближения

1.1. Теория квантового дефекта для атомов и молекул

Спектр ридберговских состояний описывается формулой Ридберга:

$$E_{nq} = -\frac{Z^2}{2(n-\mu_{nq})^2}, \tag{1.1}$$

где Z – полный заряд ядра (далее предполагается $Z = 1$), n – главное квантовое число, q – другие квантовые числа, а μ_{nq} – квантовый дефект, который можно найти по значениям энергии, известным из эксперимента или рассчитанным теоретически [34, 92–98]. Здесь и далее везде используются атомные единицы, за исключением случаев, где единицы специально указаны.

В рамках ТКД пространство вокруг атомного остова разделено на две области: область остова, где электрон испытывает короткодействующее взаимодействие, и внешняя область, где электрон движется в кулоновском потенциале [3]. Как кулоновский, так и короткодействующий потенциалы в атомах обладают центральной симметрией, поэтому можно предположить, что радиальные и угловые переменные в одноэлектронном уравнении Шредингера могут быть разделены. Угловая часть полученной волновой функция в этом приближении представляет собой сферическую гармонику. Радиальная часть может быть выражена в виде суммы двух линейно независимых кулоновских функций, удовлетворяющих граничному условию, которое задается не в начале координат, а на границе между остовом и внешней областью. Таким образом, энергии связанных состояний отличаются от энергий атома водорода, и появляется квантовый дефект μ_{nq}.

Однако предположение о сохранении момента импульса l для ридберговского электрона не очень хорошо выполняется в молекулах, особенно в полярных, в отличие от атомов. Одним из возможных решений этой проблемы являет-

ся использование многоканальной теории квантового дефекта [99, 100]. Чтобы учесть отклонение от сферичности, используется разложение по парциальным волнам электронной волновой функции.

Галогениды и эксиплексы щелочноземельных металлов были тщательно исследованы [28, 29, 99, 100] в рамках такого подхода. Вычислительная сложность этого подхода вполне адекватна в случае состояний с низким l, но, по-видимому, для состояний с высоким l должен существовать более простой подход.

1.2. Диполь-кулоновское приближение (ДКП)

Хорошо известно, что квантовые дефекты РС с высокими l довольно малы, как и отличие между их волновыми функциями и водородными. Однако следует подчеркнуть, что это небольшое различие принципиально для анализа влияния структуры молекулярного остова на движение ридберговского электрона в этих состояниях. Это играет особую роль для полярных молекул из-за электрического дипольного момента из остова. Простой способ использовать ТКД в полярных молекулах для РС с высокими l был предложен в [4, 5], где рассматривалось движение электрона в потенциале, включающем точечный кулоновский и точечный дипольный член.

С учетом дипольного взаимодействия запишем гамильтониан, описывающий движение ридберговского электрона, следующим образом:

$$\widehat{H} = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{dr}}{r^3}. \tag{1.2}$$

При выборе сферической системы координат, в которой ось z направлена вдоль дипольного момента остова $\mathbf{d}$, уравнение Шредингера принимает вид:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right) + 2\left(\frac{1}{r} - \frac{d\cos\theta}{r^2} + E\right)\psi = 0. \tag{1.3}$$

Разделим в этом уравнении переменные, записав

$$\psi(\mathbf{r}) = R\,(r)\,\widetilde{Y}(\theta,\varphi). \tag{1.4}$$

Тогда

$$\begin{cases} \dfrac{1}{r^2}\dfrac{d}{dr}\left(r^2\dfrac{dR}{dr}\right) - \dfrac{\lambda}{r^2}R + 2\left(\dfrac{1}{r}+E\right)R = 0, \\ 2d\widetilde{Y}\cos\theta - \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\dfrac{\partial\widetilde{Y}}{\partial\theta}\right) - \dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2\widetilde{Y}}{\partial\varphi^2} = \lambda\widetilde{Y}. \end{cases} \tag{1.5}$$

В соответствии с ТКД, значение энергии электрона E здесь берется из экспериментальных данных, тогда как λ есть собственное значение второго уравнения (1.5).

Разложим функцию $\widetilde{Y}$ в ряд по сферическим гармоникам:

$$\widetilde{Y}_{lm} = \sum_{\ell=|m|}^{\infty} a_\ell^{lm} Y_{\ell m}. \tag{1.6}$$

Заметим, что индекс l в уравнении (1.6) не является собственным значением оператора углового момента ридберговского электрона. В данном случае индекс l – нумератор функций $\widetilde{Y}$. Чтобы найти коэффициенты a_ℓ^{lm}, подставим разложение (1.6) во второе уравнение (1.5). В результате получаем соотношение:

$$2d\sqrt{\frac{\ell^2-m^2}{4\ell^2-1}}a_{\ell-1}^{lm} + 2d\sqrt{\frac{(\ell+1)^2-m^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}a_{\ell+1}^{lm} + a_\ell^{lm}\left(\ell(\ell+1)-\lambda^{lm}\right) = 0, \tag{1.7}$$

с граничными условиями

$$a_{\ell=|m|-1}^{lm} = a_{\ell=+\infty}^{lm} = 0. \tag{1.8}$$

Если $d = 0$, то $\lambda^{lm} = l(l+1)$ для всех m. Если же $d \neq 0$, то λ^{lm} и набор коэффициентов a_ℓ^{lm} находятся численно, как собственные значения и собственные векторы системы алгебраических уравнений (1.7).

Значения λ^{lm} удобно записать через эффективный орбитальный момент ридберговского электрона $\widetilde{l}$:

$$\lambda^{lm} = \widetilde{l}(\widetilde{l}+1). \tag{1.9}$$

В общем случае величина $\widetilde{l}$ не является целым числом.

Перейдем теперь к рассмотрению радиальной части волновой функции, удовлетворяющей первому уравнению (1.5) и граничному условию: $R(r) \to 0$ при $r \to \infty$. Функция $R(r)$ может быть записана следующим образом:

$$R_{nlm}(r) = NW_{\nu,\widetilde{l}+\frac{1}{2}}\left(\frac{2r}{\nu}\right), \tag{1.10}$$

где W – функция Уиттекера [101], для краткости обозначено: $\nu \equiv \nu_{nlm}$, а нормировочный множитель имеет вид [3]:

$$N = \left[\left(1 + \frac{\partial \mu_{lm}}{\partial \nu_{nlm}}\right)\nu_{nlm}\Gamma\left(\nu_{nlm} + \widetilde{l} - 1\right)\Gamma\left(\nu_{nlm} - \widetilde{l}\right)\right]^{-1/2}. \tag{1.11}$$

Заметим, что для низколежащих возбужденных состояний нормировочный множитель (1.11) изменяется [102].

Для нахождения нормировочного множителя (1.11) требуется учет зависимости квантового дефекта μ_{lm} от эффективного главного квантового числа ν_{nlm}, рассматриваемого как непрерывная переменная.

1.3. Использование диполь-кулоновского приближения для расчета сил осцилляторов молекулы NaHe

Проведем расчет сил осцилляторов полярной молекулы NaHe с использованием диполь-кулоновского приближения.

Параметры основного состояния иона $NaHe^+$ были рассчитаны в Gaussian 09W с использованием базисов aug-cc-pVTZ (aug-cc-pV5Z), обеспечивающих хорошее согласие с экспериментальными данными по значениям энергии диссоциации и межядерного расстояния для $NaHe^+$ [103]. Были получены значения дипольного момента относительно центра масс $d_0 = 0.60$, квадрупольного момента относительно центра масс $Q_0 = 0.30$.

Для перехода ридберговского электрона из состояния a в состояние b сила

Таблица 1.1. Силы осцилляторов для разрешенных переходов молекулы NaHe

Переход	$f*1000$	$f*1000$ [77]	$f*1000$ [104]	Переход	$f*1000$	$f*1000$ [77]	$f*1000$ [104]
Σ (3s) $\to$ Σ (3p)	305	-	-	Δ (4d) $\to$ Φ (5f)	641	-	-
Σ (3s) $\to$ Π (3p)	567	590	561	Δ (4d) $\to$ Φ (5f)	641	-	-
Σ (3s) $\to$ Π (4p)	3.09	6.41	6.41	Δ (4d) $\to$ Δ (5f)	469	-	-
Σ (3s) $\to$ Π (5p)	1.09	1.44	1,33	Δ (4d) $\to$ Π (5f)	106	-	-
Σ (3p) $\to$ Σ (3d)	389	175	3207	Δ (4d) $\to$ Π (5p)	467	-	185
Σ (3p) $\to$ Π (3d)	585	490	470	Δ (4d) $\to$ Φ (4f)	564	-	-
Σ (3p) $\to$ Σ (4s)	180	202	166	Π (4d) $\to$ Δ (5f)	952	-	-
Σ (3p) $\to$ Σ (4d)	26.82	8.9	14.6	Π (4d) $\to$ Π (5f)	860	-	-
Σ (3p) $\to$ Π (4d)	40.89	34.95	41	Π (4d) $\to$ Σ (5f)	143	-	-
Σ (3p) $\to$ Σ (5s)	1.68	0.08	1.18	Π (4d) $\to$ Π (5p)	235	-	92.7
Σ (3p) $\to$ Σ (5d)	7.29	-	-	Σ (4d) $\to$ Π (5f)	636	-	-
Σ (3p) $\to$ Π (5d)	10.92	-	-	Σ (4d) $\to$ Σ (5f)	423	-	-
Π (3p) $\to$ Σ (3d)	79.84	63.58	76.4	Σ (4d) $\to$ Π (5p)	77.21	-	-
Π (3p) $\to$ Π (3d)	499	526	363	Π (4p) $\to$ Δ (5d)	186	-	126
Π (3p) $\to$ Δ (3d)	963	500	-	Π (4p) $\to$ Π (5d)	92.61	-	69.4
Π (3p) $\to$ Σ (4s)	153	140	135	Π (4p) $\to$ Σ (5d)	15.46	-	9.32
Π (3p) $\to$ Σ (4d)	12.05	4.19	7.97	Π (4p) $\to$ Σ (5s)	327	294	283
Π (3p) $\to$ Π (4d)	73.6	44.63	39.3	Π (4p) $\to$ Δ (4d)	921	678	681
Π (3p) $\to$ Δ (4d)	145.63	87.01	79.4	Π (4p) $\to$ Π (4d)	466	486	355
Π (3p) $\to$ Σ (5s)	11.62	2.94	-	Π (4p) $\to$ Σ (4d)	76.44	72.63	71
Π (3p) $\to$ Σ (5d)	4.32	-	3.18	Σ (4s) $\to$ Π (5p)	55.17	47.84	11.0
Π (3p) $\to$ Π (5d)	25.90	-	11.7	Σ (4s) $\to$ Π (4p)	955	-	34.1
Π (3p) $\to$ Δ (5d)	52.22	-	24.3	Δ (3d) $\to$ Φ (5f)	235		-
Σ (3d) $\to$ Π (4p)	35.43	-	26.5	Δ (3d) $\to$ Δ (5f)	78.27	-	-
Σ (3d) $\to$ Σ (4f)	397	366	-	Δ (3d) $\to$ Π (5f)	13.85		-
Σ (3d) $\to$ Π (4f)	558	68.35	-	Δ (3d) $\to$ Π (5p)	0.9462	0.2473	1.37
Σ (3d) $\to$ Π (5p)	0.1588	3.192	0.457	Δ (3d) $\to$ Φ (4f)	793	714	-
Σ (3d) $\to$ Σ (5f)	70.35		-	Δ (3d) $\to$ Δ (4f)	439	584	-
Σ (3d) $\to$ Π (5f)	83.29		-	Δ (3d) $\to$ Π (4f)	93.05	34.05	-
Π (3d) $\to$ Π (4p)	129	125	48.3	Δ (3d) $\to$ Π (4p)	214	-	79.4
Π (3d) $\to$ Σ (4f)	127	160	-	Π (3d) $\to$ Δ (5f)	164	-	-
Π (3d) $\to$ Π (4f)	722	598	-	Π (3d) $\to$ Π (5f)	118	-	-
Π (3d) $\to$ Δ (4f)	847	558	-	Π (3d) $\to$ Σ (5f)	24.57	-	-
Π (3d) $\to$ Π (5p)	1.437	2.074	1.12				

осциллятора определяется как

$$f_{ab} = \frac{2}{3}\left(E_b - E_a\right)\left|\langle\psi_b|\mathbf{r}|\psi_a\rangle\right|^2. \tag{1.12}$$

Силы осцилляторов в данном случае принимают вид:

$$f_{ab} = \frac{2}{3}\left(E_b - E_a\right)\left|\langle n_1 l_1 m_1 \left|r\right| n_2 l_2 m_2\rangle\right|^2 Q\left(\widetilde{l}_1 m_1 \to \widetilde{l}_2 m_2\right), \tag{1.13}$$

где

$$\langle n_1 l_1 m_1 \left| r \right| n_2 l_2 m_2 \rangle = \int_{r_0}^{\infty} r^3 R_{n_1 l_1 m_1}(r) R_{n_2 l_2 m_2}(r) dr. \tag{1.14}$$

Здесь r_0 является левой классической точкой поворота для наибольшего из значений n_1, n_2:

$$r_0 = \left(1 - \sqrt{1 - \frac{(\widetilde{l} + 1/2)^2}{\nu_{nlm}^2}}\right) \nu_{nlm}^2. \tag{1.15}$$

Величина Q определяется угловой частью матричного элемента [31]:

$$Q\left(l_1 m_1 \to l_2 m_2\right) = \\ (2 - \delta_{0m_2}) \left(\sum_{l_1'=|m_1|}^{\infty} \sum_{l_2'=|m_2|}^{\infty} \sqrt{\frac{2l_1' + 1}{2l'_2 + 1}} a_{l_1'}^{l_1 m_1} a_{l_2'}^{l_2 m_2} C_{l'_1 0 1 0}^{l'_2 0} C_{l'_1 m_1 1 m_2 - m_1}^{l'_2 m_2} \right)^2. \tag{1.16}$$

Множитель $2 - \delta_{0m_2}$ здесь обеспечивает учет двукратного вырождения состояний при $m_2 \neq 0$ [31].

Рассчитанные на основе данных параметров силы осцилляторов для ридберговских переходов в молекуле NaHe приведены в Таблицах 1.1 и 1.2 в сравнении с результатами работ [77, 104]. Из Таблиц исключены переходы с участием состояний $4p(\Sigma)$ и $5p(\Sigma)$, так как эти состояния обладают аномальными свойствами, в частности сильно отличающимся значением межядерного расстояния [77]. Эти переходы требуют особого рассмотрения.

В Таблице 1.1 представлены переходы, разрешенные в атомной модели, то есть с правилами отбора $|\triangle l| = 1$ и $|\triangle m| \leq 1$. Расчеты в рамках этой модели проводились в работе [104]. Остальные переходы представлены в Таблице 1.2. Поскольку в атомной модели эти переходы запрещены, в работе [104] они отсутствуют. В данной работе и в работе [77] для них получены ненулевые значения, однако различие результатов довольно значительно. Заметное расхождение результатов наблюдается и для других переходов. Одной из причин этого может быть относительно невысокая точность расчетов, выполненных в [77]. Таким образом, следует констатировать необходимость проведения дальнейших исследований молекулы NaHe.

Таблица 1.2. Силы осцилляторов для запрешенных переходов молекулы NaHe

Переход	$f*1000$	$f*1000$ [77]	Переход	$f*1000$	$f*1000$ [77]
Σ (3s) $\to$ Σ (3d)	0.96	7.89	Σ (3d) $\to$ Π (5d)	0.006	-
Σ (3s) $\to$ Π (3d)	1.57	14.92	Σ (3d) $\to$ Σ (5d)	0.015	-
Σ (3s) $\to$ Σ (4s)	4.32	17.8	Σ (3d) $\to$ Σ (4s)	0.27	1.08
Σ (3s) $\to$ Σ (4d)	0.25	0.17	Σ (3d) $\to$ Π (4d)	0.02	508
Σ (3s) $\to$ Π (4d)	0.38	2.67	Σ (3d) $\to$ Σ (4d)	0.06	62.3
Σ (3s) $\to$ Σ (4f)	0.00001	0.003	Π (3p) $\to$ Δ (5f)	0.03	-
Σ (3s) $\to$ Π (4f)	0.00002	4.47	Π (3p) $\to$ Π (5f)	0.02	-
Σ (3s) $\to$ Σ (5s)	1.11	2.56	Π (3p) $\to$ Σ (5f)	0.003	-
Σ (3s) $\to$ Σ (5d)	0.11	-	Π (3p) $\to$ Π (5p)	0.08	0.94
Σ (3s) $\to$ Π (5d)	0.16	-	Π (3p) $\to$ Σ (5p)	0.02	16.14
Σ (3s) $\to$ Σ (5f)	0.00001	-	Π (3p) $\to$ Δ (4f)	0.04	$9.52*10^{-6}$
Σ (3s) $\to$ Π (5f)	0.00002	-	Π (3p) $\to$ Π (4f)	0.04	25.34
Σ (3p) $\to$ Σ (4p)	1.5	308.68	Π (3p) $\to$ Σ (4f)	0.007	0.06
Σ (3p) $\to$ Π (4p)	5.31	41.52	Π (3p) $\to$ Π (4p)	0.74	0.91
Σ (3p) $\to$ Σ (4f)	0.07	13.19	Π (3p) $\to$ Σ (4p)	0.05	39.69
Σ (3p) $\to$ Π (4f)	0.11	0.48	Π (3p) $\to$ Σ (3p)	0.53	2.34
Σ (3p) $\to$ Σ (5p)	0.37	115.7	Σ (3p) $\to$ Π (5f)	0.05	-
Π (3p) $\to$ Π (5p)	0.68	12.18	Σ (3p) $\to$ Σ (5f)	0.03	-
Π (3d) $\to$ Δ (5d)	0.02	-	Δ (3d) $\to$ Π (4d)	0.14	23.12
Π (3d) $\to$ Σ (5d)	0.002	-	Δ (3d) $\to$ Δ (4d)	0.12	0.24
Π (3d) $\to$ Π (5d)	0.005	-	Δ (3d) $\to$ Π (5d)	0.032	-
Π (3d) $\to$ Σ (5s)	0.17	0.21	Δ (3d) $\to$ Δ (5d)	0.029	-
Π (3d) $\to$ Δ (4d)	0.1	1.6	Σ (4s) $\to$ Π (5f)	0.0002	-
Π (3d) $\to$ Σ (4d)	0.008	1	Σ (4s) $\to$ Σ (5f)	0.00016	-
Π (3d) $\to$ Π (4d)	0.02	299	Σ (4s) $\to$ Π (5d)	0.09	-
Π (3d) $\to$ Δ (3d)	0.1	-	Σ (4s) $\to$ Σ (5d)	0.06	-
Π (3d) $\to$ Σ (3d)	0.009	-	Σ (4s) $\to$ Σ (5s)	5.74	0.75
Σ (4s) $\to$ Σ (4d)	0.092	14.52	Σ (4s) $\to$ Π (4f)	0.0009	5.9
Σ (4s) $\to$ Π (4d)	0.14	2.51	Σ (4s) $\to$ Σ (4f)	0.0006	10.5

1.4. Оптимальный выбор начала отсчета для ДКП

1.4.1. Оптимальный выбор начала отсчета для линейного остова

Расчеты с использованием диполь-кулоновского приближения достаточно просты вычислительно и делают возможным качественный анализ результатов. Однако дипольный момент заряженной системы зависит от положения начала координат:

$$\mathbf{d}' = \mathbf{d} + Z\mathbf{a}, \tag{1.17}$$

где $\mathbf{a}$ – вектор смещения начала отсчета. Таким образом, поскольку угловая часть волновой функции (1.6) зависит от дипольного момента, она зависит от местоположения начала координат.

Для того, чтобы выбрать начало отсчета оптимальным образом, вернемся к уравнению Шредингера

$$(-\Delta/2 + V(r))\Psi = E\Psi. \tag{1.18}$$

Предполагая, что потенциал V является осесимметричным, его мультипольное разложение можно записать следующим образом

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{1}{r^{k+1}}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}Q^{(k)}Y^*_{k0}(\theta,\phi), \tag{1.19}$$

где $Q^{(k)}$ – k-й мультипольный момент.

Представляется разумным предположить, что оптимальное положение начала координат соответствует максимальной скорости сходимости мультипольного разложения. Это означает, что $Q^{(k+1)}/Q^{(k)}$ должно быть как можно меньше.

Например, пусть молекулярный остов представляет собой линейную систему из N точечных зарядов Z_i с координатами x_i, $i = 1, \ldots, N$ соответственно. Для такой системы k -ый мультипольный момент можно записать следующим

образом:

$$Q^{(k)} = \sum_{i=1}^{N} Z_i x_i^k. \tag{1.20}$$

Пусть Z_1 – наиболее удаленный от начала отсчета заряд; обозначим $x_1 = b$. Тогда

$$Q^{(k)} = b^k \left(Z_1 + \sum_{i=2}^{N} Z_i \left(\frac{x_i}{b} \right)^k \right). \tag{1.21}$$

Следовательно,

$$\lim_{k\to\infty} \frac{Q^{(k)}}{b^k} = Z_1, \tag{1.22}$$

и скорость сходимости мультипольного разложения можно записать следующим образом:

$$\lim_{k\to\infty} \frac{Q^{(k+1)}}{Q^{(k)}} = b. \tag{1.23}$$

Соответственно, можно предположить, что точность приближения (1.4) улучшится, если начало отсчета выбрано так, чтобы расстояние b до наиболее удаленного заряда было минимальным. Это местоположение далее будет обозначаться как геометрический центр системы или ГЦ. Для линейного остова ГЦ находится посередине между двумя крайними зарядами. Ниже показывается на двух примерах линейных остовов, что выбранное таким образом начало координат оптимально для приближения волновой функции функцией (1.4), а также обсудим случай произвольного (нелинейного и асимметричного) остова из N точечных зарядов.

1.4.2. Система из двух кулоновских центров

Одним из простейших потенциалов, который позволяет получить аналитическое решение уравнения Шредингера, является потенциал двух кулоновских центров (в дальнейшем будем называть такую систему двухцентровой). Уравнение Шредингера для такого потенциала записывается следующим образом:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} \right) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \tag{1.24}$$

где Z_1 и Z_2 – заряды кулоновских центров, расположенных на оси z, а r_1 и r_2 – расстояния до каждого из таких центров (см. Рис. 1.1(а)). Уравнение (1.24) допускает разделение переменных в сфероидальных координатах и аналитическое решение уравнения Шредингера. Это точное решение далее будем называть двухцентровой волновой функцией.

В дальнейшем будем рассматривать вытянутые сфероидальные координаты.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}; \qquad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}; \qquad \phi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}. \tag{1.25}$$

Вытянутые сфероидальные координаты связаны со сферическими следующим образом:

$$r = \frac{R}{2}\sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1}, \tag{1.26}$$

$$\cos\theta = \frac{\xi\eta}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2 - 1}}. \tag{1.27}$$

В пределе при $r \to \infty$

$$\lim_{r\to\infty} \eta = \cos\theta, \tag{1.28}$$

$$\lim_{r\to\infty} \xi = \frac{2r}{R}. \tag{1.29}$$

Поэтому η и ξ называют соответственно «угловой» и «радиальной» переменной.

В сфероидальных координатах уравнение Шредингера записывается следующим образом [27]:

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\left(\xi^2 - 1\right)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right] + \frac{\partial}{\partial\eta}\left[\left(1 - \eta^2\right)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right] + \left[\left(\xi^2 - 1\right)^{-1} + \left(1 - \eta^2\right)^{-1}\right]\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \left[\frac{1}{2}ER^2\left(\xi^2 - \eta^2\right) + R\left(Z_1 + Z_2\right)\xi - R\left(Z_1 - Z_2\right)\eta\right]\psi = 0. \tag{1.30}$$

После разделения переменных получаем следующие уравнения – так на-

зываемое угловое уравнение:

$$\frac{d}{d\eta}\left(1-\eta^2\right)\frac{d}{d\eta}\Xi\left(p,b;\eta\right)+ \\ \left[\lambda_{mq}^{(\eta)}-p^2\left(1-\eta^2\right)+b\eta-\frac{m^2}{1-\eta^2}\right]\Xi\left(p,b;\eta\right)=0 \quad (1.31)$$

при $-1\leq\eta\leq 1$, и так называемое радиальное уравнение:

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2-1\right)\frac{d}{d\xi}\Pi\left(p,a;\xi\right)+ \\ \left[-\lambda_{mk}^{(\xi)}-p^2\left(\xi^2-1\right)+a\xi-\frac{m^2}{\xi^2-1}\right]\Pi\left(p,a;\xi\right)=0. \quad (1.32)$$

при $1\leq\xi<\infty$. Здесь $p=\frac{R}{2}\sqrt{-2E}$, $a=R(Z_1+Z_2)$, $b=R(Z_2-Z_1)$.

В целом волновая функция записывается как:

$$\Phi\left(\boldsymbol{r};R\right)=\Phi_{kqm}\left(\xi,\eta,\phi;R\right)=N_{kqm}\left(p,a,b\right)\Pi_{mk}(p,a;\xi)\Xi_{mq}\left(p,b;\eta\right)\frac{e^{\pm im\phi}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (1.33)$$

Далее будем рассматривать связанные состояния, т.е. $E<0$.

Для того, чтобы находить энергии и волновые функции, используется следующий алгоритм [105]. Кулоновскую сфероидальную функцию вначале разлагают в ряд, как правило, предварительно выделяя особенности в точках $z=\pm1$ и $z=\pm\infty$ с помощью представления

$$u(z)=\left(1-z^2\right)^{\frac{m}{2}}e^{-p(1\pm z)}f(z). \quad (1.34)$$

Функция $f(z)$ ищется в виде разложения по базису $u_s(z)$:

$$f(z)=\sum_{s=0}^{\infty}g_s\left(p,b,\lambda\right)u_s(z). \quad (1.35)$$

При удачном выборе базисных функций подстановка разложений в уравнение приводит к трехчленным рекуррентным соотношениям вида

$$\alpha_s g_{s+1}-\beta_s g_s+\gamma_s g_{s-1}=0. \quad (1.36)$$

Отсюда можно определить коэффициенты разложения g_s и собственные значения λ.

В матричном виде система рекуррентных соотношений приобретает вид:

$$\hat{A}\boldsymbol{g}=\begin{pmatrix} -\beta_0 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \gamma_1 & -\beta_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \gamma_2 & -\beta_2 & \alpha_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \gamma_3 & -\beta_3 & \alpha_3 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_4 & -\beta_4 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} g_0 \\ g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \dots \end{pmatrix}=0$$

.

При практической реализации бесконечную матрицу $\hat{A}$ обычно заменяют на конечную достаточно большого размера N. Собственные значения находятся из условия

$$\det \hat{A} = F(p, b, \lambda) = 0. \tag{1.37}$$

$\det \hat{A}$ можно представить в виде цепной дроби [105]:

$$F\left(p, b, \lambda\right) = \beta_0 - \frac{\alpha_0\gamma_1}{\beta_1 - \frac{\alpha_1\gamma_2}{\beta_2 - \dots}}. \tag{1.38}$$

Эту цепную дробь можно представить как дробно-рациональную функцию

$$F_{N+1}\left(p, b, \lambda\right) = \frac{Q_{N+1}\left(p, b, \lambda\right)}{P_{N+1}\left(p, b, \lambda\right)}. \tag{1.39}$$

Здесь полиномы Q_{N+1} рассчитываются с помощью рекуррентных соотношений

$$Q_{k+1} = Q_k\widetilde{\beta}_{N-k} - Q_{k-1}\widetilde{\alpha}_{N-k}\widetilde{\gamma}_{N-k+1}, \qquad Q_{-1} = 0, \qquad Q_0 = 1. \tag{1.40}$$

Тогда собственные значения матрицы $\hat{A}$ вычисляются как корни полинома $Q_{N+1}(p, b, \lambda)$ степени $N + 1$.

Для разложения в ряд угловой кулоновской сфероидальной функции в качестве функции $u(z)$ (1.34), как правило, используют разложение Бабера-Хассе [106]

$$\Xi_{mq}\left(p, b; \eta\right) = e^{-p(1+\eta)} \sum_{s=0}^{\infty} g_s P_{s+m}^{m}(\eta). \tag{1.41}$$

Коэффициенты рекуррентных соотношений (1.36) для этого разложения имеют вид:

$$\alpha_s = \frac{(s+2m+1)[b-2p(s+m+1)]}{2(s+m)+3}, \tag{1.42}$$

$$\beta_s = (s+m)\,(s+m+1) - \lambda, \tag{1.43}$$

$$\gamma_s = \frac{s[b+2p(s+m)]}{2(s+m)-1}. \tag{1.44}$$

Данное разложение начинает сходится при $s > 2p$.

Для разложения в ряд радиальной кулоновской сфероидальной функции часто используют разложение Яффе [107]:

$$\Pi_{mq}\,(p,a;\xi) = \left(\xi^2-1\right)^{\frac{m}{2}} e^{-p(\xi-1)} (\xi+1)^{\frac{a}{2p}-(m+1)} \sum_{s=0}^{\infty} g_s \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^s, \tag{1.45}$$

$$\sigma = \frac{a}{2p} - (m+1). \tag{1.46}$$

Коэффициенты рекуррентных соотношений (1.36) для разложения Яффе выглядят так:

$$\alpha_s = (s+1)(s+m+1), \tag{1.47}$$

$$\beta_s = 2s^2 + (2s+m+1)(2p-\sigma) - a - m(m+1) + \lambda, \tag{1.48}$$

$$\gamma_s = (s-1-\sigma)(s-m-1-\sigma). \tag{1.49}$$

Численный расчет сфероидальных волновых функций и энергий состояний был выполнен с использованием следующего алгоритма:

1) В качестве начального приближения для p и λ при некотором малом начальном значении R берутся выражения, получаемые в рамках теории возмущений:

$$p = \frac{R}{2}\sqrt{-2E}, \qquad \lambda = A - p^2,$$

$$E = -\frac{(Z_1+Z_2)^2}{2N^2} - 2R^2 \frac{Z_1 Z_2 (Z_1+Z_2)^2}{N^3(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \left[1 - \frac{3m^2}{l(l+1)}\right],$$

$$A = -l(l+1) + \frac{1}{2}p^2 \left[1 - \frac{m^2}{l(l+1)}\right] - \frac{1}{8}\frac{R^2(Z_1-Z_2)^2}{N^2} \left[1 - \frac{3m^2}{l(l+1)}\right].$$

2) Постепенно увеличивается значение R, и на каждой новой итерации производится численное решение характеристического уравнения (1.37). При этом в алгоритме численного решения данного уравнения в качестве начального приближения используются значения параметров p и λ, найденные на предыдущей итерации. Точность решения определяется размером матрицы $\hat{A}$, т.е. числом N.

Для того, чтобы исследовать поведение угловой кулоновской сфероидальной функции, сравним уравнения на угловую часть для двухцентровой системы (1.31) и уравнения на угловую часть для диполь-кулоновской системы (1.5). Учитывая асимптотику «угловой» переменной $\lim_{r\to\infty}\eta = \cos\theta$, угловое уравнение двухцентровой системы легко привести к виду:

$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx}\Xi(x) + \left[\lambda + p^2x^2 - bx - \frac{m^2}{1-x^2}\right]\Xi(x) = 0. \tag{1.50}$$

Здесь $b = 2d$, $p = \frac{R}{2}\sqrt{-2E}$, $x = \cos\theta$, d – дипольный момент, R – межъядерное расстояние, E – энергия.

Заменой $x = \cos\theta$ уравнение на угловую часть для дипольного случая (1.5) легко привести к аналогичному виду.

$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx}\Xi(x) + \left[\lambda' - bx - \frac{m^2}{1-x^2}\right]\Xi(x) = 0. \tag{1.51}$$

Начало координат выбираем также в геометрическом центре между зарядами.

Видно, что уравнение (1.51) является частным случаем уравнения (1.50), при котором параметр $p = 0$, поэтому далее будем рассматривать только уравнение (1.50).

Подставим в уравнение (1.50) разложение по присоединенным полиномам Лежандра:

$$\Xi(x) = \sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm}P_l^m(x). \tag{1.52}$$

Используем уравнение на присоединенные полиномы Лежандра:

$$\frac{d}{dx}\left(1-x^2\right)\frac{d}{dx}P_l^m(x) - \frac{m^2}{1-x^2}P_l^m(x) = -l(l+1)P_l^m(x). \tag{1.53}$$

Подставляем разложение и заменяем оператор на собственное значение:

$$\sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm}\left(\lambda - l\left(l+1\right)\right) P_l^m(x) + p^2 \sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm} x^2 P_l^m(x) - b \sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm} x P_l^m\left(x\right) = 0.$$

Умножим на $P_{l'}^m\left(x\right)$ и проинтегрируем

$$\sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm}\left(\lambda - l\left(l+1\right)\right) \int_{-1}^{1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx +$$
$$p^2 \sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm} \int_{-1}^{1} x^2 P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx - b \sum_{l=|m|}^{\infty} a_{lm} \int_{-1}^{1} x P_l^m\left(x\right) P_{l'}^m\left(x\right) dx = 0. \quad (1.54)$$

Используем нормировку для полиномов Лежандра:

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(x) P_{l'}^m(x) dx = \frac{2\left(l+m\right)!}{\left(2l+1\right)\left(l-m\right)!} \delta_{ll'}.$$

Для преобразования 2-го и 3-го слагаемого используем рекуррентные соотношения для полиномов Лежандра. После преобразований получается рекуррентное соотношение:

$$a_{lm}\left(\alpha + p^2\sigma\right) - b\left(\beta a_{l+1,m} + \gamma a_{l-1,m}\right) + p^2\left(\tau a_{l+2,m} + \varphi a_{l-2,m}\right) = 0 \quad .$$

Здесь

$$\alpha = \left(\lambda - l\left(l+1\right)\right) \frac{2\left(l+m\right)!}{\left(2l+1\right)\left(l-m\right)!},$$
$$\beta = \frac{2\left(l+1+m\right)!}{\left(2l+1\right)\left(l+1-m\right)!} \frac{\left(l-m+1\right)}{\left(2l+1\right)},$$
$$\gamma = \frac{2\left(l-1+m\right)!}{\left(2l-1\right)\left(l-1-m\right)!} \frac{\left(l+m\right)}{\left(2l+1\right)},$$
$$\sigma = \left(\frac{\left(l-m+1\right)\left(l+m+1\right)}{\left(2l+1\right)\left(2l+3\right)} + \frac{\left(l+m\right)\left(l+m\right)}{\left(2l+1\right)\left(2l-1\right)}\right) \frac{2\left(l+m\right)!}{\left(2l+1\right)\left(l-m\right)!},$$
$$\tau = \frac{\left(l-m+1\right)\left(l-m+2\right)}{\left(2l+1\right)\left(2l'+3\right)} \frac{2\left(l+2+m\right)!}{\left(2l+5\right)\left(l+2-m\right)!},$$
$$\varphi = \frac{\left(l+m\right)\left(l+m-1\right)}{\left(2l+1\right)\left(2l-1\right)} \frac{2\left(l-2+m\right)!}{\left(2l-3\right)\left(l-2-m\right)!}.$$

При $p = 0$ это рекуррентное соотношение становится аналогичным соотношению для уравнения (1.5). Таким образом, получается, что при энергии,

Таблица 1.3. Дипольные матричные элементы для некоторых дипольно-запрещенных переходов в двухцентровой системе ($Z_1 = 1.3$, $Z_2 = -0.3$, и $R = 1.5$).

Начальное состояние	Конечное состояние	$\lvert\langle f\lvert\mathbf{r}\rvert i\rangle\rvert^2$		
		Двухцентновая в.ф.	ДКПГЦ	ДКПДЦ
4dΣ	4dΠ	3.4	3.2	1.8
4dΣ	5dΣ	0.77	0.60	0.35
4dΣ	5dΠ	0.38	0.27	0.15
4dΣ	5gΣ	0.33	0.31	0.19
4dΣ	5gΠ	0.41	0.39	0.24
4dΠ	5dΣ	0.17	0.14	0.08
4dΠ	5dΠ	0.17	0.13	0.10
4dΠ	5gΣ	0.11	0.10	0.06
4dΠ	5gΠ	0.54	0.50	0.31
4fΣ	4fΠ	0.19	0.19	0.11
4fΣ	5fΣ	0.11	0.08	0.05
4fΣ	5fΠ	0.021	0.016	0.010
4fΠ	5fΣ	0.011	0.008	0.005
4fΠ	5fΠ	0.12	0.09	0.05
5dΣ	5dΠ	9.0	8.7	4.7
5dΣ	5gΣ	0.23	0.22	0.13
5dΣ	5gΠ	0.29	0.28	0.17
5dΠ	5gΣ	0.08	0.07	0.04
5dΠ	5gΠ	0.40	0.35	0.22
5fΣ	5fΠ	0.59	0.57	0.34
5gΣ	5gΠ	0.086	0.084	0.051

стремящейся к 0 (ридберговские электроны), угловая часть двухцентровой волновой функции становится диполь-сферической. Но обратим внимание, что дипольный момент такой диполь-сферической волновой функции соответствует дипольному моменту относительно начала отсчета, выбранному в геометрическом центре между двумя зарядами, что полностью соответствует гипотезе, высказанной в начале настоящего раздела (диполь-кулоновское приближение имеет наивысшую точность, если начало отсчета выбрано в ГЦ системы).

Теперь проверим данную гипотезу путем численного сравнения двухцен-

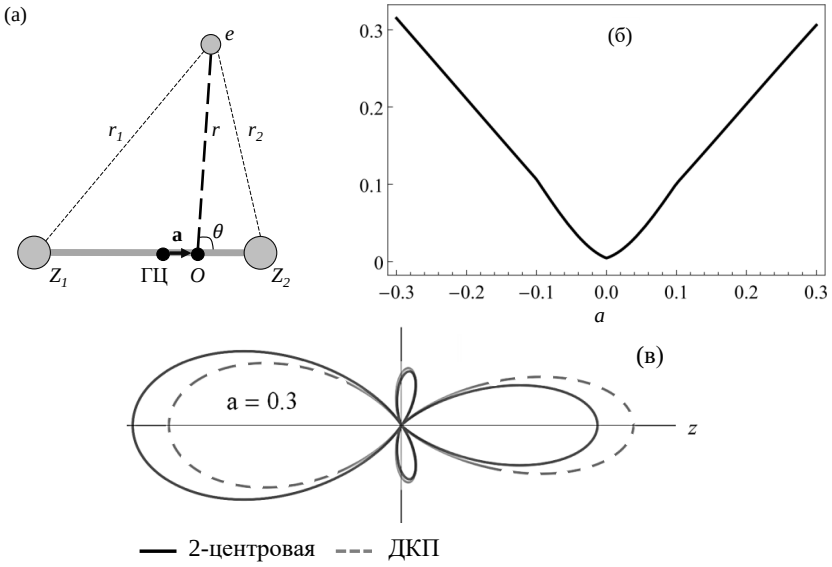

Рис. 1.1. (а) Двухцентровая система. **a** - смещение ГЦ относительно начала отсчета O, r_1 и r_2 - расстояния от зарядов Z_1 и Z_2 до электрона, а межъядерное расстояние обозначается как R. (б) Угловая невязка ρ между двухцентровой волновой функцией ($Z_1 = 1.6$, $Z_2 = -0.6$, $R = 1$, состояние $3d\sigma$) и диполь-кулоновской волновой функцией при $r = 40$. ρ принимает минимальное значение (примерно 0.004), если $a = 0$ и возрастает почти линейно с ростом $|a|$. (в) Угловая часть плотности вероятности ридберговского электрона для двухцентровой в.ф. и диполь-кулоновской в.ф. для $a = 0.3$; все параметры такие же, как на Рис.1.1(б).

тровой волновой функции с ее приближением диполь-кулоновской функцией с началом отсчета, выбранном в геометрическом центре (ДКПГЦ) и с началом отсчета, выбранном в дипольном центре (ДКПДЦ). Сначала сравним угловые части этих функций.

Возьмем нормированную угловую часть двухцентровой волновой функции $\Psi(r, \theta)$ для фиксированного r в следующем виде:

$$f(r, \theta) = \frac{\Phi(r, \theta)}{\left[\int\limits_0^\pi |\Phi(r, \theta)|^2 \sin\theta d\theta\right]^{1/2}}, \tag{1.55}$$

где $\Phi(r, \theta)$ определяется из $\Psi(\mathbf{r}) = e^{im\phi}\Phi(r, \theta)$.

Разница между угловой зависимостью в двухцентровой в.ф. и диполь-кулоновской в.ф. может быть количественно охарактеризована угловой невязкой

(которая эквивалентна стандартной метрике L^2 на единичной сфере):

$$\rho_{lm}(r) = \left[\int_0^\pi |f - \tilde{Y}_{lm}|^2 \sin\theta d\theta \right]^{1/2}. \tag{1.56}$$

Рис. 1.1(б) показывает зависимость угловой невязки (1.56) от положения начала отсчета. Если начало отсчета расположено в геометрическом центре, угловая невязка минимальна. С другой стороны при смещении начала отсчета невязка резко растет.

Таким образом, чтобы получить наиболее точную угловую зависимость на большом расстоянии от двухцентрового остова, следует выбрать начало координат в ГЦ остова. Как видно из вышеизложенного, такой же вывод можно сделать и из прямого анализа уравнений, полученных после разделения переменных в сфероидальных координатах.

Далее проверим точность диполь-кулоновской волновой функции в целом. Для этого рассчитаем дипольные матричные элементы $|\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2$ (Таблица 1.3) с $|\Delta l| \neq 1$. Для атомов эти переходы дипольно-запрещены. Следовательно, они очень чувствительны к любому незначительному отличию молекулярных волновых функций от атомных и могут использоваться для проверки точности приближенных молекулярных ридберговских волновых функций.

В Таблице 1.3 эти матричные элементы рассчитаны с двухцентровыми волновыми функциями, в ДКПГЦ и в ДКПДЦ. Можно видеть, что при выборе начала отсчета в геометрическом центре получаются значительно более точные результаты, чем в центре диполя, что вновь подтверждает гипотезу, высказанную в начале настоящего раздела.

1.4.3. Система из трех кулоновских центров

В качестве другого примера можно рассмотреть линейную систему из трех зарядов. Уравнение Шредингера для этой системы можно записать следующим образом:

Таблица 1.4. Дипольные матричные элементы для некоторых дипольно-запрещенных переходов в трехцентровой системе ($Z_1 = 1$, $Z_2 = 0.2$, $Z_3 = -0.2$, $b_{12} = 0.2$, и $b_{23} = 1$).

Начальное состояние	Конечное состояние	$\lvert\langle f\lvert\mathbf{r}\rvert i\rangle\rvert^2$		
		Трехцентровые	ДКПГЦ	ДКПДЦ
4dΣ	4dΠ	1.244	1.169	0.522
4dΣ	5dΣ	0.250	0.232	0.109
4dΣ	5dΠ	0.115	0.099	0.044
4dΣ	5gΣ	0.152	0.136	0.067
4dΣ	5gΠ	0.175	0.171	0.084
4dΠ	5dΣ	0.049	0.048	0.021
4dΠ	5dΠ	0.095	0.080	0.045
4dΠ	5gΣ	0.050	0.045	0.022
4dΠ	5gΠ	0.256	0.224	0.110
4fΣ	4fΠ	0.083	0.079	0.038
4fΣ	5fΣ	0.042	0.035	0.017
4fΣ	5fΠ	0.010	0.007	0.003
4fΠ	5fΣ	0.003	0.003	0.002
4fΠ	5fΠ	0.047	0.038	0.019
5dΣ	5dΠ	3.817	3.179	1.418
5dΣ	5gΣ	0.112	0.093	0.045
5dΣ	5gΠ	0.143	0.117	0.057
5dΠ	5gΣ	0.035	0.031	0.015
5dΠ	5gΠ	0.177	0.154	0.076
5fΣ	5fΠ	0.274	0.244	0.118
5gΣ	5gΠ	0.038	0.037	0.018

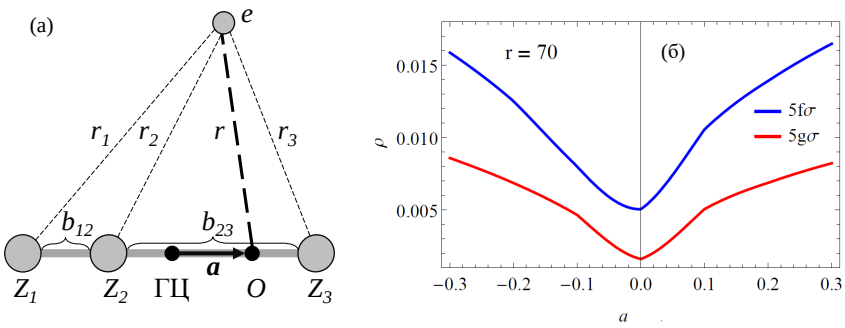

Рис. 1.2. (а) Трехцентровая система. Геометрический центр (ГЦ) находится посередине между зарядами Z_1 и Z_3. (б) Угловая невязка при $r = 70$ между трехцентровой волновой функцией ($Z_1 = 1$, $Z_2 = 1$, $Z_3 = -1$, $b_{12} = b_{23} = 1$, состояния $5f\sigma$ и $5g\sigma$) и диполь-кулоновской волновой функцией. Невязка минимальна, когда $a = 0$ (0.0052 для $5f\sigma$ и 0.0017 для $5g\sigma$) и резко возрастает с ростом $|a|$.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} - \frac{Z_3}{r_3}\right)\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}), \tag{1.57}$$

где Z_1, Z_2, и Z_3 - заряды кулоновских центров. Уравнение Шредингера для потенциала с тремя центрами решалось численно методом конечных элементов. Это решение далее будет обозначаться, как трехцентровая волновая функция. Угловая часть волновой функции на больших расстояниях от ядра сравнивается с таковой для диполь-кулоновских волновых функций (Рис. 1.2). Также сравниваются дипольные матричные элементы (Таблица 1.4). Снова видно, что диполь-кулоновская функция значительно точнее, если начало отсчета выбрано в геометрическом центре остова.

1.4.4. Оптимальный выбор начала отсчета для системы из N точечных зарядов

Рассмотрим уравнение Шредингера с потенциалом, образованным N точечными зарядами Z_i с координатами $\mathbf{r}_i$:

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} = -\frac{1}{r}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{i=1}^{N} Z_i \left(\frac{r_i}{r}\right)^k P_k(\cos\varphi_i), \tag{1.58}$$

где P_k – полиномы Лежандра, а φ_i – углы между $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_i$.

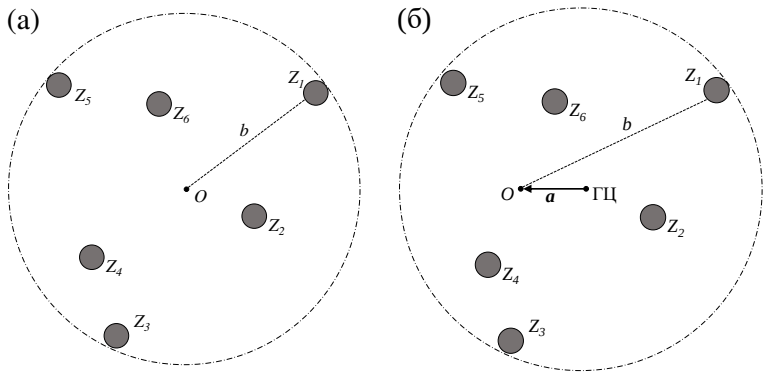

Рис. 1.3. Пунктирной линией нарисована сфера, содержащая все заряды. (а) Начало отсчета O расположено в геометрическом центре системы зарядов Z_1, Z_2, и.т.д. Расстояние b до наиболее удаленного заряда минимально. (б) Начало отсчета O сдвинуто, $\mathbf{a}$ - вектор сдвига, и расстояние до наиболее удаленного заряда b растет.

Мы рассматриваем приближенное решение уравнения Шредингера, полученное путем усечения (1.58) до некоторого значения k. В частности, диполь-кулоновское приближение соответствует усечению до $k = 1$. Точность такого приближения зависит от выбора начала отсчета.

Наша гипотеза состоит в том, что почти максимально возможная точность определяется выбором начала отсчета, при котором ряд сходится наиболее быстро (1.58).

С другой стороны, скорость сходимости разложения (1.58), очевидно, определяется слагаемым с максимальным r_i, т.е. наиболее удаленным от начала отсчета зарядом.

Обозначим максимальный r_i как b. Тогда, согласно вышеупомянутой гипотезе, оптимальным выбором начала отсчета должен быть выбор, обеспечивающий минимальное значение b. Это достигается путем расположения начала координат в центре минимальной сферы, содержащей все заряды системы. Мы обозначаем это местоположение как геометрический центр (ГЦ) системы (см. Рис. 1.3).

1.5. Вклад высших мультиполей. Учет квадрупольного слагаемого

Как было указано во Введении, актуальной является задача учета вклада мультипольных моментов остова в асимптотику волновой функции ридберговского электрона на больших расстояниях. В данном разделе будет показано, как данный учет может быть осуществлен для квадрупольного момента остова.

Рассмотрим уравнение Шредингера с «кулон-квадрупольным» потенциалом, заданным в виде:

$$V(r) = \begin{cases} \dfrac{1}{r_c} + \dfrac{Q\,(1+3\cos 2\theta)\,r^2}{4r_c^5}, & r < r_c \\ \dfrac{1}{r} + \dfrac{Q(1+3\cos 2\theta)}{4r^3}, & r \geq r_c \end{cases} \tag{1.59}$$

Здесь параметр r_c и вид $V(r)$ при $r < r_c$ выбраны искусственно для регуляризации решения при $r \to 0$ [24].

Численное решение уравнения Шредингера для электрона в потенциале (1.59) осуществлялось в пакете Wolfram Mathematica сеточным методом с помощью функции NDEigensystem на треугольной сетке с размером ячейки 0.0005 с заменой $r = \mathrm{tg}(z)$, $0 \leq z \leq \pi/2$.

Радиальная зависимость полученных волновых функций для $Q = 0.5$, $r_c = 0.5$ при $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ представлена на Рис. 2.4. Как можно видеть, при $r \to \infty$ кулон-квадрупольные функции, так же как и кулоновские, стремятся к нулю. Однако отношение кулон-квадрупольной функции к кулоновской при фиксированном θ стремится с ростом r к некоторому пределу, отличному от 1.

Чтобы более детально исследовать отличие этих волновых функций, рассмотрим нормированную угловую зависимость волновой функции при некотором фиксированном r

$$Y(\theta) = \frac{\Psi(r,\theta)}{\sqrt{\int_0^\pi |\Psi|^2(r,\theta)\sin\theta d\theta}}. \tag{1.60}$$

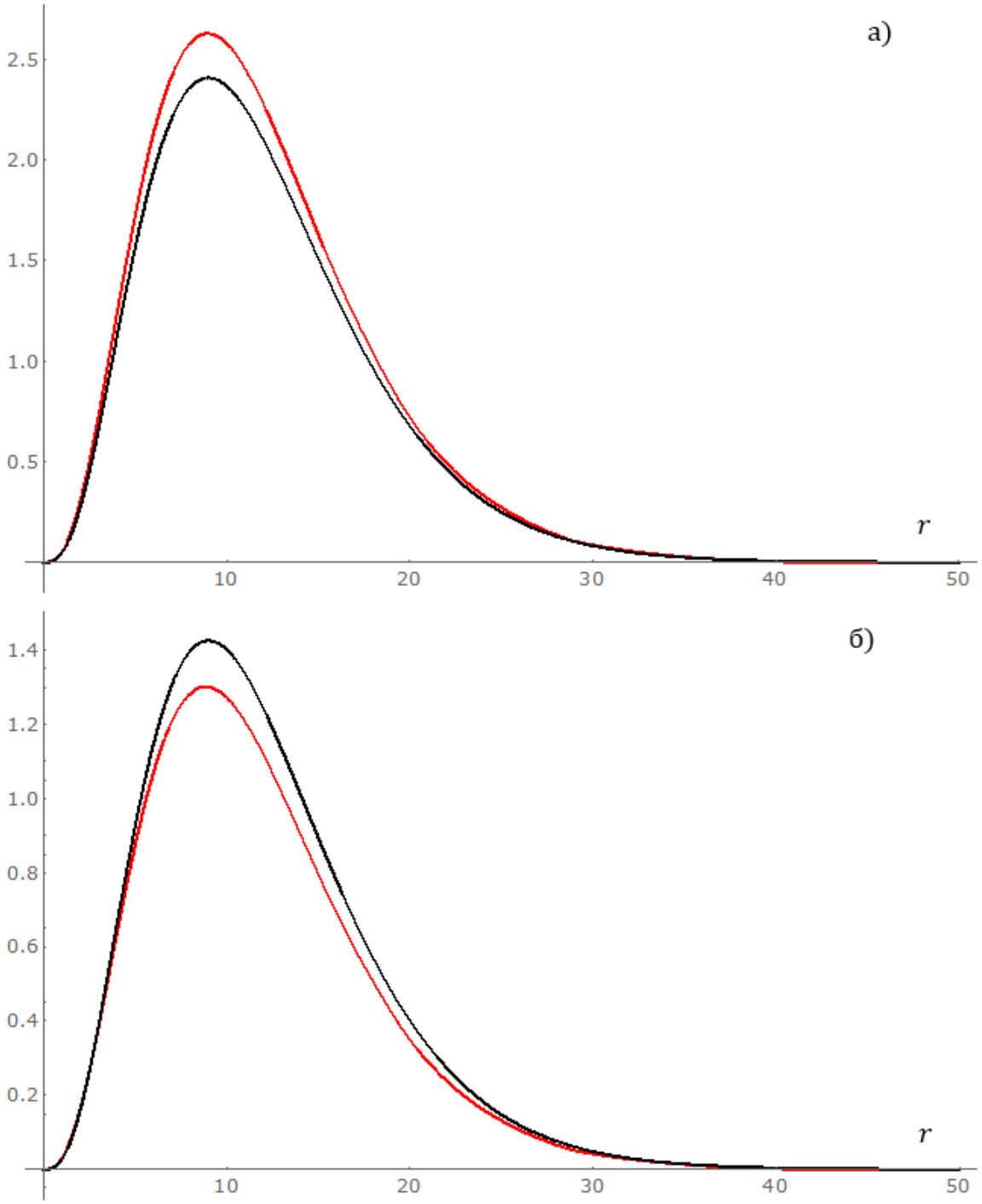

Рис. 1.4. Радиальная зависимость волновой функции состояния 3dσ. Черная линия: кулоновская функция. Красная линия: кулон-квадрупольная функция ($Q = 0.5$, $r_c = 0.5$). а) $\theta = 0$, б) $\theta = \pi/2$)

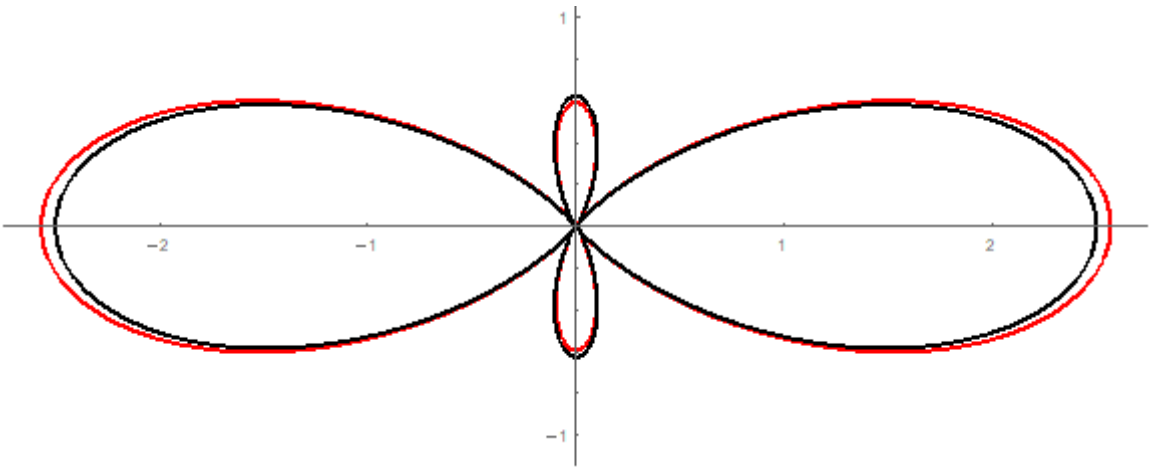

Рис. 1.5. Угловая зависимость кулоновской и кулон-квадрупольной волновых функций состояния 3dσ при $r = 50$ ($Q = 0.8$, $r_c = 0.5$. Черная линия: кулоновская функция. Красная линия: кулон-квадрупольная функция

На Рис. 1.5 представлены угловые зависимости для кулон-квадрупольной и кулоновской волновых функций ($Q = 0.5$, $r_c = 0.5$) при $r = 50$. Между ними имеется заметное различие. При дальнейшем увеличении r это различие остается практически таким же.

Далее рассмотрим невязку между этими угловыми зависимостями:

$$\Delta = \sqrt{\int_0^\pi |Y - Y_{lm}|^2 \sin\theta d\theta}. \tag{1.61}$$

С ростом r угловая невязка не стремится к нулю (см. Рис. 1.6), а выходит на некоторое постоянное ненулевое значение.

Таким образом, действительно, можно видеть, что вклад высших мультиполей в волновую функцию не убывает с увеличением расстояния от остова.

Исследуем аналитически наличие асимптотики у угловой части волновой функции. Запишем стационарное уравнение Шредингера для потенциала с кулоновским и цилиндрически-симметричным квадрупольным членом

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right) + 2\left(\frac{1}{r} + Q\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\frac{Y_{20}(\theta,\phi)}{r^3} + E\right)\psi = 0. \tag{1.62}$$

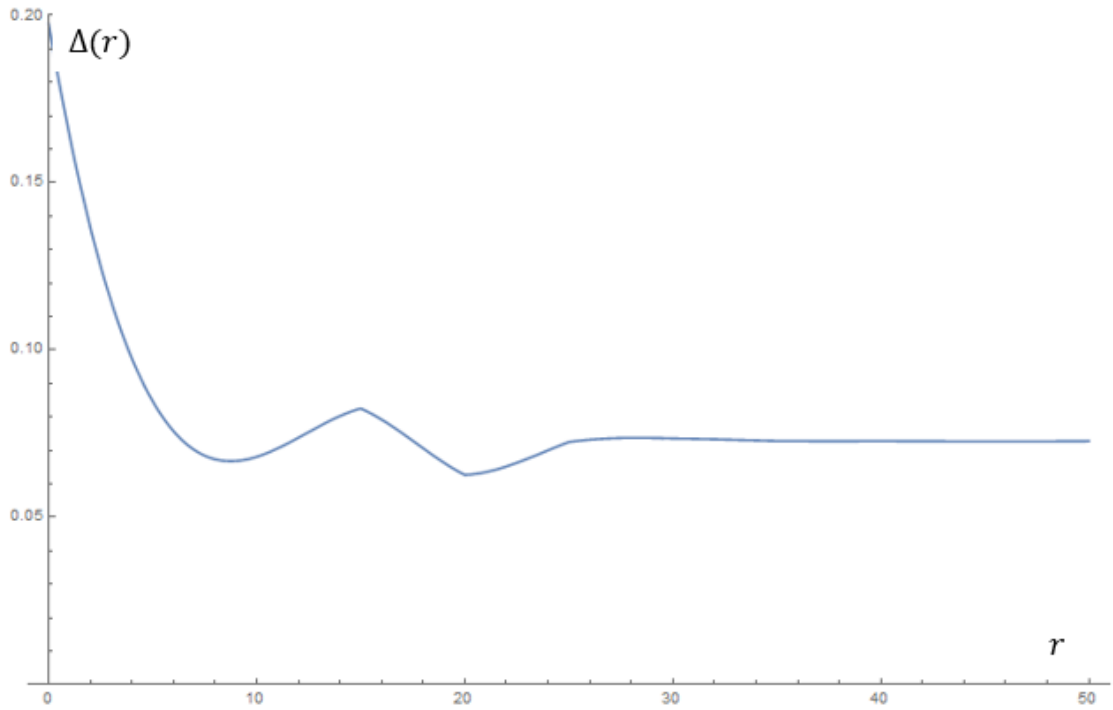

Рис. 1.6. Зависимость угловой невязки от r. Состояние $3d\sigma$. Угловая невязка выходит на фиксированное значение 7.6%

Нам необходимо исследовать асимптотику $\psi(r \to \infty, \theta, \phi)$. Используем обозначение $E = -\frac{1}{2\nu^2}$ и сделаем замену $\psi = \frac{\Phi}{r}$. Тогда уравнение (1.62) можно переписать как

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\Phi + \\ 2\left(\frac{1}{r} + d\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\frac{Y_{10}(\theta,\phi)}{r^2}\right)\Phi - \frac{\Phi}{\nu^2} = 0. \quad (1.63)$$

Сделаем замену $\Phi = \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right)\psi$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{2}{\nu}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi \\ + 2\left(\frac{1}{r} + d\sqrt{\frac{4\pi}{3}}\frac{Y_{10}(\theta,\phi)}{r^2}\right)\psi = 0. \quad (1.64)$$

Сделаем замену $\psi = r^\nu f$. После упрощений получим

$$\nu(\nu-1)f+2\nu r f'+r^2 f''-\frac{2r}{\nu}(\nu f+rf')+\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)f+ \\ 2\left(\frac{1}{r}+Q\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\frac{Y_{20}(\theta,\phi)}{r^3}\right)r^2 f=0. \quad (1.65)$$

Представим ψ в виде разложения по сферическим гармоникам

$$\psi=\sum_{l=|m|}^{\infty} f_l(r)Y_{lm}(\theta,\phi). \quad (1.66)$$

После подстановки в (1.67) получим

$$\sum_{l=|m|}^{\infty} f_l'' Y_{lm}(\theta,\phi)-\frac{2}{\nu}\sum_{l=|m|}^{\infty} f_l' Y_{lm}(\theta,\phi)-\frac{1}{r^2}\sum_{l=|m|}^{\infty} f_l(r)l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi)+ \\ 2\left(\frac{1}{r}+Q\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\frac{Y_{20}(\theta,\phi)}{r^3}\right)\sum_{l=|m|}^{\infty} f_l(r)Y_{lm}(\theta,\phi)=0. \quad (1.67)$$

Умножим на $Y^*_{l'm}(\theta,\phi)$ и проинтегрируем. Получим связанную систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$f_l''-\frac{2}{\nu}f_l'+\frac{2}{r}f_l(r)-\frac{f_l(r)\,l\,(l+1)}{r^2}+ \\ \frac{2Q}{r^3}\left(\sqrt{\frac{2l-3}{2l+1}}C^{l0}_{l-2\ 020}C^{lm}_{l-2\ m20}f_{l-2}+C^{l0}_{l020}C^{lm}_{lm20}f_l+\sqrt{\frac{2l+5}{2l+1}}C^{l0}_{l+2\ 020}C^{lm}_{l+2\ m20}f_{l+2}\right) \\ =0. \quad (1.68)$$

Рассмотрим асимптотику при $r\to\infty$. Пусть $f_l(r)=a_l r^\nu+b_l r^{\nu-1}+c_l r^{\nu-2}+\ldots$. Будем рассматривать только степени r от r^ν до $r^{\nu-3}$. После подстановки в (1.68) получим

$$a_l\nu\left(\nu-1\right)r^{\nu-2}+b_l\left(\nu-1\right)\left(\nu-2\right)r^{\nu-3}-2b_l\frac{(\nu-1)}{\nu}r^{\nu-2}-2c_l\frac{(\nu-2)}{\nu}r^{\nu-3}+2b_lr^{\nu-2}$$
$$+2c_lr^{\nu-3}-l\left(l+1\right)a_lr^{\nu-2}-l\left(l+1\right)b_lr^{\nu-3}+$$
$$2Q\left(\sqrt{\frac{2l-3}{2l+1}}C^{l0}_{l-2\ 020}C^{lm}_{l-2\ m20}a_{l-2}r^{\nu-3}+C^{l0}_{l020}C^{lm}_{lm20}a_lr^{\nu-3}\right.$$
$$\left.+\sqrt{\frac{2l+5}{2l+1}}C^{l0}_{l+2\ 020}C^{lm}_{l+2\ m20}a_{l+2}r^{\nu-3}\right)=0. \quad (1.69)$$

Приравняем коэффициенты при равных степенях. Приравнивая коэффициенты при $r^{\nu-2}$, можно выразить b_l через a_l.

$$b_l=-\frac{\nu\left(\nu\left(\nu-1\right)-l\left(l+1\right)\right)}{2}a_l. \quad (1.70)$$

Используя полученное выражение (1.70), приравняем коэффициенты при $r^{\nu-3}$

$$\left(-\frac{\nu\left(\nu\left(\nu-1\right)-l\left(l+1\right)\right)\left(\left(\nu-1\right)\left(\nu-2\right)-l\left(l+1\right)\right)}{2}+\lambda+2QC^{l0}_{l020}C^{lm}_{lm20}\right)a_l$$
$$+2Q\left(\sqrt{\frac{2l-3}{2l+1}}C^{l0}_{l-2\ 020}C^{lm}_{l-2\ m20}a_{l-2}+\sqrt{\frac{2l+5}{2l+1}}C^{l0}_{l+2\ 020}C^{lm}_{l+2m20}a_{l+2}\right)=0. \quad (1.71)$$

В конечном итоге получена связанная бесконечная система линейных уравнения на коэффициенты разложения угловой части волновой функции при старшей степени r. Именно эти коэффициенты будут определять асимптотику угловой части волновой функции на бесконечности.

Далее находим фундаментальную систему решений этой системы уравнений и таким образом определяем коэффициенты разложения $f_l(r)$ по сферическим гармоникам для угловой части волновой функции (1.66).

Данный подход может быть использован и для расчета вкладов более высоких мультипольных моментов остова (октупольного, гексадекапольного и т.д.)

1.6. Выводы к первой главе

Представленные аналитические и численные данные позволяют предположить, что почти максимальная точность диполь-кулоновского приближения для ридберговских состояний полярных молекул с высоким l достигается при выборе начала координат в геометрическом центре ядра.

Тем не менее, предлагаемый оптимальный выбор начала отсчета не является универсальным. Оптимальный выбор начала отсчета несколько изменится, если учесть, например, поляризуемость компонентов остова. С другой стороны, выбор начала отсчета может зависеть от специфики рассматриваемого вопроса. Например, выбор начала координат в зарядовом центре ядра может быть предпочтительным при расчете туннельной ионизации полярных молекул в сильном лазерном поле [52].

Дополнительно уточнить расчеты сил осцилляторов и волновой функции на больших расстояниях позволяет учет не только дипольного, но и квадрупольного слагаемого в потенциале.

Глава 2

Спектры и силы осцилляторов эксимерных молекул на примере NaHe

2.1. Общий формализм

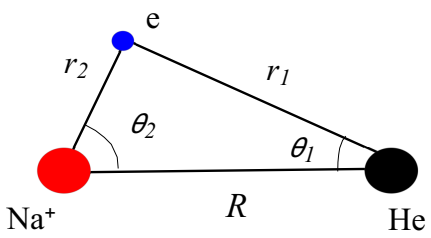

Рис. 2.1. Геометрические параметры двухцентровой модели NaHe.

В молекулах типа MHe (где M – атом щелочного металла), как и в ряде других полярных молекул, ридберговские состояния существенно отличаются от водородоподобных. Это связано с наличием в полярных молекулах дальнодействующего мультипольного взаимодействия ядра с ридберговским электроном. В части 3 главы 1, посвященной изучению молекулы NaHe, учтена монопольная, дипольная и квадрупольная компоненты потенциала взаимодействия (см. также [4, 108, 109]). В данной главе используется модель с двухцентровым эффективным гамильтонианом, аналогичным модели, разработанной ранее, например, для CaF [62, 110–112], которая позволяет учитывать также более высокие мультипольные компоненты. Представлены и обсуждены результаты для 38 дублетных электронных состояний.

Природа химической связи в эксимерных / эксиплексных молекулах, таких как NaHe, может быть легко понята с помощью следующей простой модели. Электронная плотность валентного электрона Na распределяется между Na^+ и He и, таким образом, образует ридберговское состояние всей молекулы. Оставшийся ион Na^+ поляризует атом He, что приводит к притяжению между Na^+

Таблица 2.1. Параметры Na^+ и He [113, 114].

Параметр		Значение, а.е.
Поляризуемость He	α_1	1.38
Поляризуемость Na^+	α_2	1.06
Радиус атомного остова He	r_{1c}	0.83
Радиус атомного остова Na^+	r_{2c}	0.96

и He.

Модельный гамильтониан для ридберговского электрона в молекуле NaHe построен по методу Ботчера и Далгарно [115]. Этот гамильтониан имеет вид:

$$H = T + V_{\mathrm{Na^+,He}}(R) + V_{\mathrm{He},e}(r_1) + V_{\mathrm{Na^+},e}(r_2) + V_{\mathrm{Na^+,He},e}(r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, R), \quad (2.1)$$

где T – кинетическая энергия электрона, $r_{1(2)}$ – расстояния от ридберговского электрона до атомов He и Na^+, соответственно, $\theta_{1(2)}$ – углы между $\mathbf{r}_{1(2)}$ и межъядерной осью (см. Рис. 2.1).

Член $V_{\mathrm{Na^+,He}}$ описывает взаимодействие иона Na^+ и He:

$$V_{\mathrm{Na^+,He}}(R) = ae^{-bR} - \frac{\alpha_1}{2R^4}, \quad (2.2)$$

где R – расстояние между ядрами, α_1 – дипольная поляризуемость He. Первое слагаемое в (2.2) представляет собой близкодействующее отталкивание между Na^+ и He. В расчетах для моделирования этого отталкивания использовалась убывающая экспонента, предложенная в [116]. Значения a и b обсуждаются в Приложении А. Второе слагаемое отражает поляризационное взаимодействие иона Na^+ и He.

Слагаемое $V_{\mathrm{He},e}(r_1)$ описывает взаимодействие между ридберговским электроном и атомом He и берется в следующей форме [113]

$$V_{\mathrm{He},e}(r_1) = -\frac{(2 + 3.38r_1)e^{-3.38r_1}}{r_1} - \frac{\alpha_1 f_1^2(r_1)}{2r_1^4}, \quad (2.3)$$

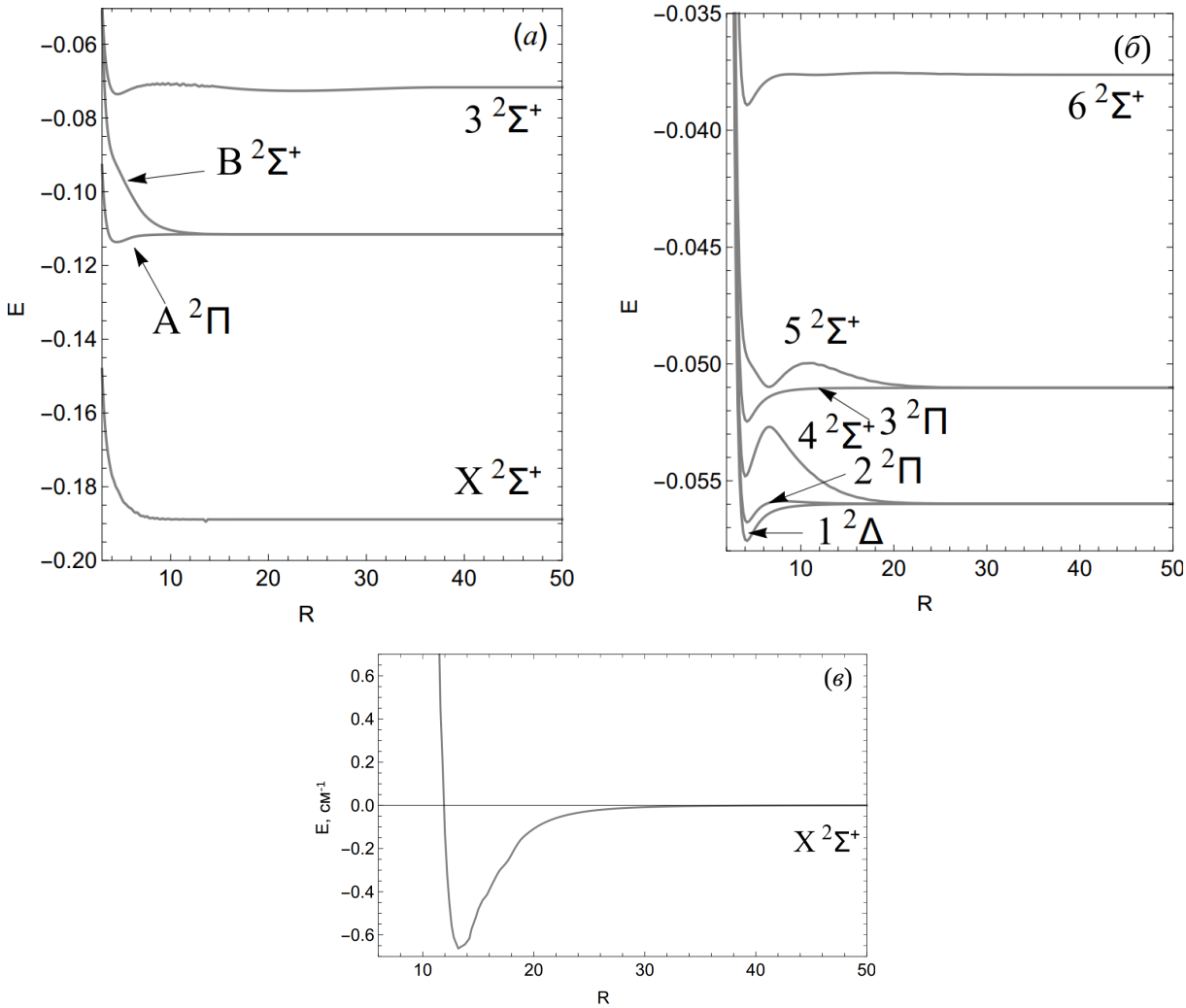

Рис. 2.2. КПЭ для основного и возбужденных состояний NaHe.

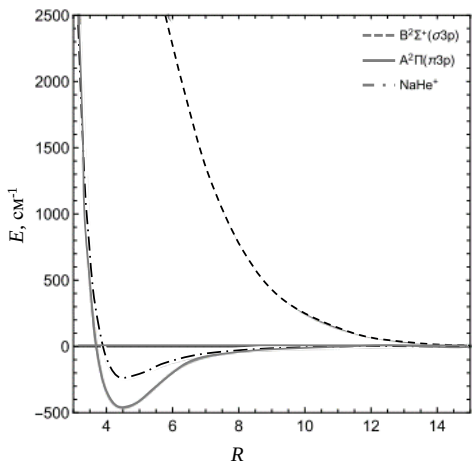

Рис. 2.3. КПЭ для основного состояния $NaHe^+$ и 3p состояния NaHe.

где функции обрезки $f_{1(2)}$ задаются выражением

$$f_n(r_n) = \sqrt{1 - \exp\left[-\left(r_n/r_{nc}\right)^6\right]}, \quad n = 1, 2, \tag{2.4}$$

$r_{1c(2c)}$ – радиусы атомных остовов He и Na^+, соответственно.

$V_{Na^+,e}(r_2)$ – потенциал ридберговского электрона в атоме натрия. Он берется в следующей форме [117]

$$V_{Na^+,e}(r_2) = -\frac{10e^{-7.902r_2} + 23.51r_2e^{-2.688r_2} + 1}{r_2}. \tag{2.5}$$

Потенциал $V_{Na^+,He,e}(r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, R)$ описывает трехчастичное взаимодействие между ридберговским электроном, Na^+ и He [110, 118]:

$$V_{Na^+,He,e}(r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, R) = \alpha_1 f_1(r_1)\frac{\cos\theta_1}{r_1^2R^2} - \frac{2\alpha_2 f_2(r_2)\alpha_1 f_1(r_1)}{R^5}\frac{\cos\theta_2}{r_2^2} + \frac{\alpha_2 f_2(r_2)\alpha_1 f_1(r_1)}{R^3r_1^2r_2^2}\left(2\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\right) \tag{2.6}$$

где α_2 – дипольная поляризуемость Na^+. Потенциал (2.6) состоит из следующих компонентов: (i) энергия взаимодействия ридберговского электрона с электрическим диполем, индуцированным на He зарядом Na^+; (ii) энергия взаимодействия диполя, индуцированного ридберговским электроном на Na^+, и диполя, индуцированного Na^+ на He; (iii) энергия взаимодействия диполей, индуцированных ридберговским электроном на Na^+ и на He.

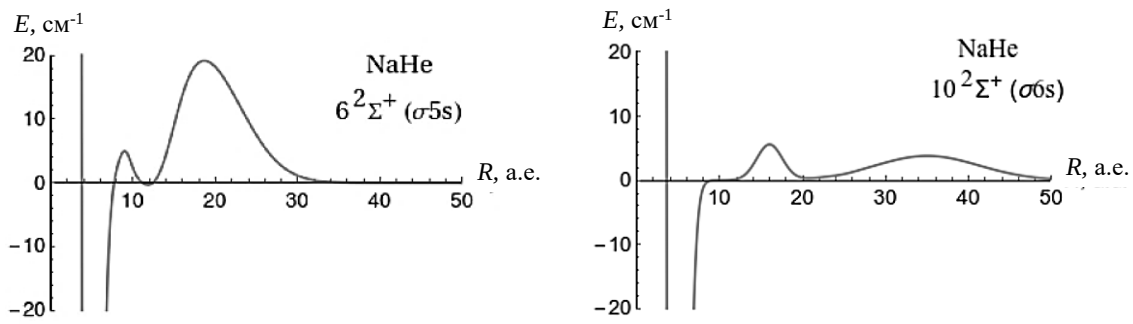

Рис. 2.4. Радиальные электронные плотности для атомных состояний Na и КПЭ NaHe

Значения параметров остова, использованные в расчётах данной работы, приведены в Таблице 2.1.

2.2. Результаты и обсуждение

Уравнение Шредингера с гамильтонианом (2.1) решалось численно с использованием метода конечных элементов. Спектр был получен при значениях R от 2 до 50 а.е. для 38 дублетных электронных состояний молекулы NaHe. Рассчитанные спектроскопические константы перечислены в Таблицах 2.2 и 2.3, а КПЭ показаны на Рис. 2.2. Состояния приведены в порядке возрастания энергии. Для первого связанного состояния $A^2\Pi$ (π3p) полученные в данной работе результаты сравниваются с экспериментальной работой [76]. Для 26 состояний результаты данной работы сравниваются с предыдущими теоретическими пуцбликациями. Двенадцать электронных состояний в Таблице 2.3 теоретически получены в настоящей работе впервые.

КПЭ для основного состояния X $^2\Sigma^+$ (σ3s) молекулы NaHe можно интерпретировать как взаимодействие Ван-дер-Ваальса между нейтральным натрием и гелием. Это взаимодействие в основном отталкивающее, однако оно имеет яму с положением равновесия $R_e = 13.22$ а.е. (см. Рис. 2.2(c)) и очень малой глубиной $D_e = 3.0 \cdot 10^{-6}$ а.е. (0.66 см$^{-1}$), что удовлетворительно согласуется с другими работами (см. Таблицу 2.2). Следует подчеркнуть, что вышеупо-

Таблица 2.2. Спектроскопические константы для электронных состояний молекулы NaHe.

Состояние	R_e, a.u.	D_e, см$^{-1}$	ω_e, см$^{-1}$	Состояние	R_e, a.u.	D_e, см$^{-1}$	ω_e, см$^{-1}$
$X^2\Sigma^+(\sigma 3s)$	13.22^a	0.66^a	–	$1^2\Delta(\delta 3d)$	4.46^a	502.56^a	168.9^a
	11.55^b	21.23^b	–		11.94^b	12.04^b	–
	11.51^d	2.54^d	–		9.34^c	84.15^c	–
	12.09^e	–	–		4.17^l	811^l	229.6^l
	12.13^f	1.29^f	–	$2^2\Pi(\pi 3d)$	4.58^a	214.97^a	138.11^a
	12.79^g	0.66^g	–		6.86^b	11.67^b	–
	12.11^h	1.45^h	–		4.40^c	159.12^c	–
	12.08^j	1.22^j	–		4.15^l	508^l	227.9^l
	11.87^i	3.86^i	–	$4^2\Sigma^+(\sigma 3d)^*$	4.25^a	818.86^a	227.18^a
	11.98^k	3.84^k	–		4.09^l	593^l	268.6^l
$A^2\Pi(\pi 3p)$	4.27^a	472.25^a	196.12^a		4.15^p	938^p	–
	4.21^c	229.00^c	–	$3^2\Pi(\pi 4p)$	4.5^a	256.6^a	154.23^a
	4.26^g	462.00^g	–		12.81^b	8.58^b	–
	4.60^h	355.00^h	–		14.28^c	19.62^c	–
	4.57^j	299.00^j	–		4.2^l	522^l	229.9^l
	4.49^i	283.00^i	–	$5^2\Sigma^+(\sigma 4p)^*$	7.33^a	281.82^a	114.13^a
	4.19^l	636^l	212.7^l		8.32^b	33.45^b	32.95^b
	4.52^m	210.00^m	–		8.53^c	13.61^c	–
	4.34^n	730.00^n	–		7.26^l	172^l	111^l
	4.40 ± 0.2^o	480 ± 50^o	–	$6^2\Sigma^+(\sigma 5s)^*$	4.49^a	348.06^a	180.72^a
$3^2\Sigma^+(\sigma 4s)^*$	4.57^a	641.33^a	195.51^a		8^b	67.71^b	–
	4.94^b	603.64^b	213.80^b		8.64^c	8.08^c	–
	4.68^c	437.41^c	–		4.23^l	623^l	252.6^l
	4.28^l	616^l	212.7^l		4.35^p	438^p	99.3^p
	4.49^p	438.00^p	99.30^p				

* Глубина потенциальных ям по отношению к барьерам в том же потенциале

[a] Настоящая работа; [b] Теоретически, RSPT2, [78]; [c] Теоретически, MRCI, [78]; [d] Теоретически, [65]; [e] Теоретически, [63]; [f] Теоретически, [119]; [g] Теоретически, [67]; [h] Теоретически, [66]; [j] Теоретически, [74]; [i]Теоретически, ALDET-CI, [69]; [k]Теоретически, MCSCF, [69]; [l]Теоретически, [77]; [m]Теоретически, [61]; [n]Теоретически, [120]; [o]Экспериментально, [76]; [p]Теоретически, [60].

Таблица 2.3. Спектроскопические константы для электронных состояний молекулы NaHe.

Состояние	R_e, a.u.	D_e, см$^{-1}$	ω_e, см$^{-1}$	Состояние	R_e, a.u.	D_e, см$^{-1}$	ω_e, см$^{-1}$
$2^2\Delta(\delta 4d)$	4.56[a]	231.38[a]	142.47[a]	$10^2\Sigma^+(\sigma 6s)^*$	4.51 [a]	268.39[a]	156.72[a]
	8.67[b]	21.50[b]	26.82[b]		4.33[d]	345[d]	95.2[d]
	8.47[c]	15.03[c]	–	$4^2\Delta(\delta 5d)$	4.56[a]	236.58[a]	143.65[a]
$1^2\Phi(\phi 4f)$	4.56[a]	231.08[a]	142.9[a]		14.72[b]	3.23[b]	–
	8.96[b]	8.95[b]	22.34[b]	$1^2\Gamma(\gamma 5g)$	4.55[a]	237.79[a]	144.15[a]
$4^2\Pi(\pi 4d)$	4.49[a]	367.25 [a]	159.81[a]		3.72[b]	1 338[b]	331.02[b]
	19.67[b]	0.33[b]	–	$2^2\Phi(\phi 5f)$	4.55[a]	240.66[a]	144.52[a]
	16.37[c]	6.14[c]	–	$3^2\Phi(\phi 5g)$	4.56[a]	236.32[a]	143.77[a]
$3^2\Delta(\delta 4f)$	4.55[a]	245.25[a]	144.61[a]	$5^2\Delta(\delta 5f)$	4.55[a]	243.19[a]	144.7[a]
	8.19[b]	59.98[b]	38.31[b]		15.55[b]	2.28[b]	–
	8.68[c]	9.31[c]	–	$6^2\Delta(\delta 5g)$	4.55[a]	243.51[a]	144.64[a]
$7^2\Sigma^+(\sigma 4d)^*$	4.56[a]	311.09[a]	141.20[a]		3.66[b]	1 969[b]	372.43[b]
	14.96[b]	2.83[b]	–	$7^2\Pi(\pi 5d)$	4.52[a]	307.35[a]	153.63[a]
	4.37[d]	312[d]	87.5[d]		17.11[b]	1.01[b]	–
$5^2\Pi(\pi 4f)$	4.56[a]	263.29 [a]	143.66[a]	$8^2\Pi(\pi 5f)$	4.56[a]	249.09[a]	143.65[a]
	6.28[b]	2.85[b]	–		5.15[b]	128.46[b]	–
	6.25[c]	1.03[c]	–	$9^2\Pi(\pi 5g)$	4.55[a]	249.87[a]	144.86[a]
$8^2\Sigma^+(\sigma 4f)^*$	4.36[a]	388.95[a]	203.06[a]	$11^2\Sigma(\sigma 5d)^*$	4.56[a]	279.06[a]	141.52[a]
	15.49[b]	2.59[b]	–	$12^2\Sigma(\sigma 5f)^*$	4.55[a]	249.61[a]	144.9[a]
	4.22[d]	488[d]	–	$13^2\Sigma(\sigma 5g)^*$	4.44[a]	363.65[a]	173.77[a]
$6^2\Pi(\pi 5p)$	4.53[a]	245.43[a]	143.66[a]	$10^2\Pi(\pi 6p)$	4.54[a]	242.86[a]	146.42[a]
	8.05[c]	26.55[c]	–	$14^2\Sigma(\sigma 6p)^*$	5.2[a]	194.58[a]	147.53[a]
	4.21[e]	519[e]	227.8[e]	$15^2\Sigma(\sigma 7s)^*$	4.51[a]	360.02[a]	161.17[a]
$9^2\Sigma^+(\sigma 5p)^*$	6.72 [a]	139.73[a]	59.82[a]	$7^2\Delta(\delta 6d)$	4.55[a]	241.83[a]	144.68[a]
	6.49[d]	421[d]	–	$2^2\Gamma(\gamma 6g)$	4.55[a]	240.71[a]	144.56[a]
	6.95[e]	–	74.9[e]	$3^2\Gamma(\gamma 6h)$	4.55[a]	239.11[a]	144.32[a]

[*] Глубина потенциальных ям по отношению к барьерам в том же потенциале

[a] Настоящая работа

[b] Теоретически, RSPT2, [78]

[c] Теоретически, MRCI, [78]

[d] Теоретически, [60]

[e] Теоретически, [77]

мянутое взаимодействие Ван-дер-Ваальса является чрезвычайно слабым при $R_e = 13.22$ а.е. и, следовательно, выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее расчет обнаруживает его и дает для него положение равновесия, согласующееся с другими работами, что демонстрирует высокую надежность предлагаемого в диссертации метода.

Для первого возбужденного состояния $A^2\Pi$ (π3p) поведение КПЭ аналогично $NaHe^+$ (см. Рис. 2.2). Это может быть легко объяснено пространственным распределением ридберговской электронной волновой функции (см. Рис. 2.5(а)). В этом состоянии электрон находится далеко от гелия, поэтому взаимодействие He и Na^+ является доминирующим. Такое поведение характерно для всех состояний, кроме Σ. Следует отметить, что $A^2\Pi$ (π3p) является единственным состоянием NaHe, для которого имеются экспериментальные данные [76], и проведённый в данной работе расчет дает наилучшее согласие с ними по сравнению с другими теоретическими работами.

Для второго возбужденного состояния $B^2\Sigma^+$ (σ3p) КПЭ снова в основном отталкивающая (см. Рис. 2.3), как и для основного состояния, но менее крутая из-за диффузного распределения ридберговской электронной волновой функции вдоль межъядерной оси (см. Рис. 2.5 (б)).

В Таблице 2.3 не приводятся данные из [77] для состояний 4d и 4f, поскольку в этой работе есть очевидная ошибка в идентификации этих состояний. Действительно, в работе [77] состояния 4f лежат ниже 4d при больших R, что противоречит тому, что для атома Na состояние 4f лежит выше 4d [121].

Для большинства других состояний результаты данной работы также удовлетворительно согласуются с другими теоретическими работами, за исключением [78].

Следует отметить, что проведённые в данной работе расчёты подтверждают волнообразный характер КПЭ для некоторых состояний. Это явление обсуждалось ранее в [57, 59]. Например (см. Рис. 2.4) КПЭ для состояния $6^2\Sigma$ (σ5s) содержит главную потенциальную яму при $R = 4.49$ а.е. и вторую неглубокую

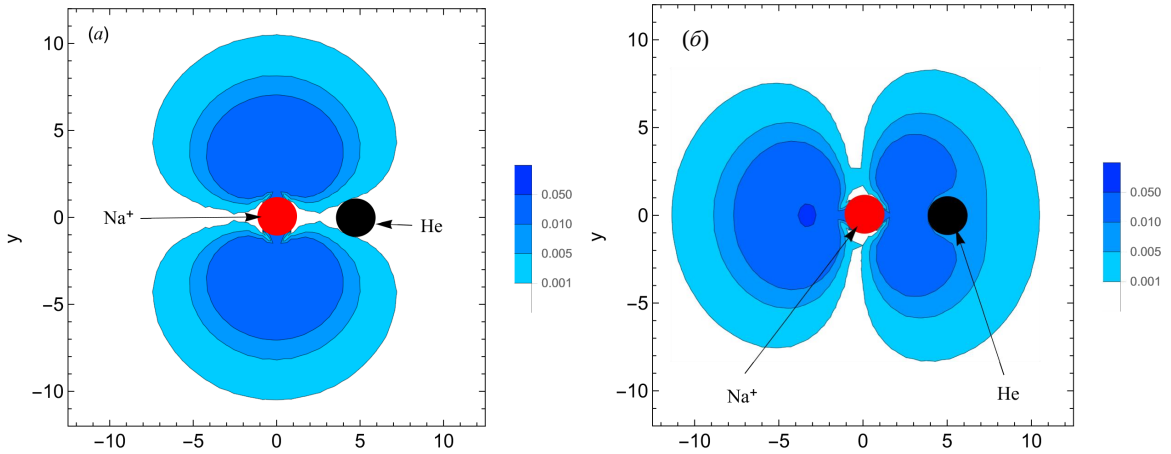

Рис. 2.5. Электронная плотность ридберговского электрона для 3p состояний молекулы NaHe при $R = 4.4$ а.е.; (а) $A^2\Pi(\pi 3p)$, (б) $B^2\Sigma^+(\sigma 3p)$.

яму при $R = 11.91$ а.е. Аналогично, для состояния $10^2\Sigma$ (σ6s) имеются ямы с $R = 11.22$ а.е. и $R = 22.05$ а.е. Видно, что эти ямы соответствуют узлам ридберговской электронной волновой функции в атоме Na. Такие множественные ямы имеют место только для Σ-состояний из-за концентрации ридберговской электронной волновой функции вдоль межъядерной оси (см. Рис. 2.5).

2.3. Выводы ко второй главе

В настоящей главе разработан подход к описанию спектроскопических характеристик эксимерных молекул на основании метода модельного потенциала. Описанный метод, с одной стороны, обладает более высокой точностью, чем ДКП, с другой стороны не является столь ресурсоемким, как методы *ab initio* и хорошо подходит для описания высоковозбужденных электронных состояний.

В построенный модельный потенциал включены следующие слагаемые:

- взаимодействие иона Na^+ и He, включающие в себя поляризационное взаимодействие и короткодействующее отталкивание
- взаимодействие между ридберговским электроном и атомом He, которое также включает в себя поляризационное и короткодействующее взаимо-

действия

- взаимодействие ридберговского электрона и иона Na^+, включающее в себя кулоновское и короткодействующее взаимодействие
- трехчастичное поляризационное взаимодействие между ридберговским электроном Na^+ и He.

Далее с данным потенциалом было численно решено уравнение Шредингера методом конечных элементов. Были изучены спектроскопические характеристики первых 38 состояний молекулы NaHe. Построены кривые потенциальной энергии и распределение электронной плотности. На КПЭ, соответствующей основному состоянию, обнаружена очень неглубокая яма, соответствующая Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию. Глубина и положение данной ямы удовлетворительно соответствует другим работам. Тот факт, что разработанный метод обнаруживает это взаимодействие, несмотря на его слабость на данном расстоянии, свидетельствует о надежности метода.

Также было подтверждено, что кривые потенциальной энергии высоких ридберговских состояний имеют несколько ям и барьеров на больших межъядерных расстояниях, обусловленных радиальными колебаниями электронной плотности ридберговских состояний атома натрия. Эти множественные ямы имеют место только для Σ-состояний, т.к. в таких состояниях ридберговская электронная функция концентрируется вдоль межъядерной оси.

Глава 3

Диффузионная динамика ридберговских состояний в поле излучения с непрерывным спектром

3.1. Ионизация под действием излучения с непрерывным спектром

Экспериментальное наблюдение ионизации ридберговских состояний атома водорода СВЧ-излучением [122] (см. также [123]) стимулировало большое количество теоретических исследований, посвященных квантовой диффузии и классической теории возникновения и развития хаотического движения. Модель квантовой диффузии для указанного процесса была предложена в работе [124]. В этой модели внешнее поле считалось монохроматическим, что соответствовало условиям эксперимента [122]. Для появления в атомном спектре достаточного количества переходов с частотой, равной частоте воздействующего излучения, в работе [124] предполагалось значительное штарковское расщепление атомных уровней.

Суть механизма диффузионной ионизации состоит в том, что атом, находившийся в начальный момент времени в состоянии, прямая фотоионизация из которого невозможна или маловероятна, вследствие многоступенчатых каскадных переходов между уровнями под действием внешнего излучения приходит в какое-либо высоковозбужденное состояние, из которого он быстро ионизируется. Название данного механизма связано с тем, что многоступенчатые каскадные переходы эффективно описываются как процесс постепенной диффузии заселенности из начального состояния в состояния, всё более отличающиеся от него по энергии.

Классическое рассмотрение этой задачи, в частности, хаотизация из-за переменного электромагнитного поля регулярных траекторий заряженной частицы в кулоновском поле, проводилось в большом числе работ. В качестве примера можно указать статьи [125–127]. Одними из первых обзорных статей, посвященных рассматриваемому вопросу, являются статьи [128, 129].

Интересным представляется рассмотреть диффузионное перераспределение состояний под действием излучения с непрерывным спектром. В этом случае для реализации каскадных процессов не требуется сильное возмущение атомного спектра и, соответственно, эти процессы оказываются возможными при более низкой интенсивности излучения. По сравнению с диффузионной ионизацией в поле монохроматического излучения, для излучения с непрерывным спектром данный тип ионизации исследован значительно меньше. В работе Каулакиса [79] была теоретически рассмотрена диффузионная ионизация ридберговских состояний в поле чернотельного излучения, однако были сделаны только достаточно грубые оценки, и данная работа не имела продолжения. В экспериментальной работе [80] было отмечено существенное влияние каскадных процессов на вероятность фотоионизации, однако систематического исследования этих процессов не проводилось. Следует отметить также публикации Бетерова и сотрудников, которые экспериментально измерили скорость ионизации ридберговских состояний атомов щелочных металлов под действием чернотельного излучения [81], а также провели соответствующие теоретические расчеты [12, 82], учитывая при этом каскадные процессы, но с длиной каскадов, не превышающей четыре ступени.

Сложность учета многоступенчатых каскадных процессов при решении кинетических уравнений заключается в том, что с увеличением количества ступеней резко увеличивается количество состояний, которые необходимо включать в расчет. Решить эту проблему позволяет переход от дискретного представления процесса к непрерывному представлению — диффузионному приближению на основе уравнения Фоккера–Планка. Аналогичный подход активно используется

для расчета столкновительной ионизации (см., например, [86, 87, 89]), однако для фотоионизации данный подход менее разработан.

В данной работе исследуется диффузионная ионизация атома натрия излучением с прямоугольным спектром. Рассмотрение производилось как путем непосредственного численного решения кинетических уравнений для заселенности состояний, так и посредством диффузионного приближения на основе уравнения Фоккера-Планка. Диффузионное приближение дало результат, хорошо согласующийся с численными расчетами. Однако в связи с достаточно большими квантовыми дефектами s- и p-состояний атома Na заселенность оказывалась сосредоточенной в этих состояниях. Интерес представляет ситуация непроникающих ридберговских состояний, когда заселенность может распределяться между состояниями с более высокими l.

Также в работе исследуется перераспределение заселенности в атоме водорода по n и l под действием излучения с непрерывным спектром в результате многоступенчатых каскадных процессов. Показано, что заселенность перераспределяется преимущественно вдоль некоторой линии в координатах n, l (линия распространения) внутри некоторых границ. С помощью диффузионного приближения, т.е. перехода от кинетических уравнений к уравнению Фоккера-Планка получено простое выражение для этой линии. Изначально рассматривается излучение с прямоугольным спектром, далее полученные результаты обобщаются на излучение с произвольной зависимостью спектральной плотности от частоты. Результаты, полученные с использованием диффузионного приближения, сравниваются с расчетом непосредственно на основе системы кинетических уравнений для заселенностей состояний атома.

3.2. Кинетические уравнения

Будем рассматривать поле малой интенсивности с непрерывным спектром. В этом случае можно пренебречь динамическим эффектом Штарка [124] и рас-

сматривать эволюцию системы как последовательность переходов между уровнями с различными значениями главного и орбитального квантовых чисел. Будем считать, что в начальный момент времени электрон находится в некотором состоянии (n_0, l_0), а последующие переходы и ионизация атома определяются системой кинетических уравнений:

$$\frac{dN_{nl}}{dt} = \sum_{n'l'} V(n'l' \to nl) N_{n'l'} - N_{nl} \left(\sum_{n'l'} V(nl \to n'l') + W_i(nl) \right), \tag{3.1}$$

где N_{nl} — заселенность состояния (nl), $V(nl \to n'l')$ — вероятность перехода $nl \to n'l'$, равная сумме вероятностей вынужденного и спонтанного переходов

$$V(nl \to n'l') = V_{\text{ind}}(nl \to n'l') + V_{\text{sp}}(nl \to n'l'),$$

$W_i(nl)$ — вероятность прямой фотоионизации электрона из состояния (nl).

Вероятность вынужденного перехода связана с вероятностью спонтанного перехода следующим соотношением

$$V_{\text{ind}}(nl \to n'l') = \frac{\pi^2 c^3}{\omega^3} \rho(\omega_{n'l' \to nl}) V_{\text{sp}} \tag{3.2}$$

При этом вероятность спонтанного перехода для атома рассчитывается как [130]

$$V_{\text{sp}}(nl \to n'l') = \frac{4\omega(nl \to n'l')^3}{3^3} \frac{\max(l, l')}{2l+1} R^2(nl \to n'l'), \tag{3.3}$$

где $R(nl \to n'l')$ - радиальный матричный элемент перехода.

В работе используется две модельные системы — атом водорода и атом натрия.

Радиальный матричный элемент для атома натрия рассчитывался путем численного интегрирования радиальных волновых функций натрия, полученных путем численного решения уравнения Шредингера со следующим модельным потенциалом [117]

$$V_{\text{Na}^+,e}(r) = -\frac{10e^{-7.902r} + 23.51re^{-2.688r} + 1}{r}. \tag{3.4}$$

Радиальный матричный элемент для атома водорода рассчитывался путем численного интегрирования водородных волновых функций.

Вероятность прямой фотоионизации рассчитывается в соответствии с формулой [131]

$$W_i(n,l) = c\int_{\omega_{nl}}^{\infty} \sigma_\omega \rho_\omega d\omega, \tag{3.5}$$

где ω_{nl} – пороговая частота фотоионизации для состояния nl, σ_ω – сечение фотоионизации при частоте ω, ρ_ω – объемная плотность фотонов излучения.

Для изотропного и неполяризованного излучения, которое рассматривается далее, сечение фотоионизации рассчитывается следующим образом

$$\sigma_\omega = \frac{4\pi^2\omega}{3c(2l+1)} \sum_{l'=l\pm1} \max(l,l') R^2(nl \to El'), \tag{3.6}$$

где $R(nl \to El')$ – радиальный матричный элемент перехода из состояния дискретного спектра nl в состояние непрерывного спектра El'. Данный матричный элемент рассчитывался путем численного интегрирования волновых функций дискретного спектра.

Волновые функции непрерывного спектра El', необходимые для расчета вероятность прямой фотоионизации для атома натрия рассчитывалась путем численного решения задачи Коши для стационарного уравнения Шредингера

$$(V_{\mathrm{Na}^+,e}(r) + \widehat{T})\Psi = E\Psi \tag{3.7}$$

при $E > 0$. Для получения начальных условий использовалась асимптотика волновой функции при малых r [132]:

$$\Psi = Cr^{l+1}. \tag{3.8}$$

В различных работах константа C выбирается либо, равной 1, либо рассчитывается из нормировки волновых функций на δ-функцию [94].

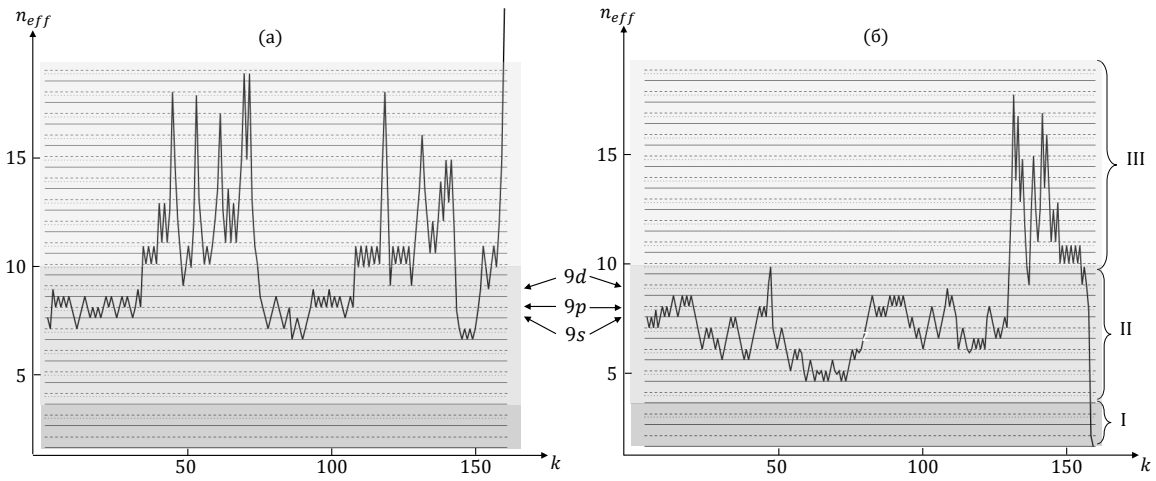

Рис. 3.1. Примеры блуждания электрона по энергетическим уровням в атоме Na из начального состояния $9s$ под действием излучения с граничными частотами $\omega_{\min} = 7 \cdot 10^{-4}$, $\omega_{\max} = 5 \cdot 10^{-3}$ и энергетической спектральной плотностью излучения $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$. По оси абсцисс отложен номер перехода, т. е. порядковый номер ступени каскада k. По оси ординат отложено эффективное квантовое число $n_{\text{eff}} = n - \mu$, где μ — квантовый дефект состояния. Горизонтальными линиями показаны состояния s, p и d (сплошные, штриховые и пунктирные линии соответственно). В результате блуждания, показанного на Рис. 3.1(а), атом ионизируется, тогда как в случае (б) атом в результате спонтанного перехода возвращается в основное состояние.

Расчёты, проведённые в данной работе, ограничиваются только случаем стохастического излучения, фазы спектральных компонент которого представляют равномерно распределенные случайные величины. Именно это позволяет описать воздействие излучения системой кинетических уравнений (3.1) и пренебречь интерференционными эффектами.

3.3. Моделирование случайных блужданий методом Монте-Карло

Используя в качестве модельного объекта атом натрия, на который действует излучение с прямоугольным спектром с граничными частотами $\omega_{\min} = 7 \cdot 10^{-4}$, $\omega_{\max} = 5 \cdot 10^{-3}$ и энергетической спектральной плотностью излучения $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$, рассмотрим процесс блуждания электрона по состояниям.

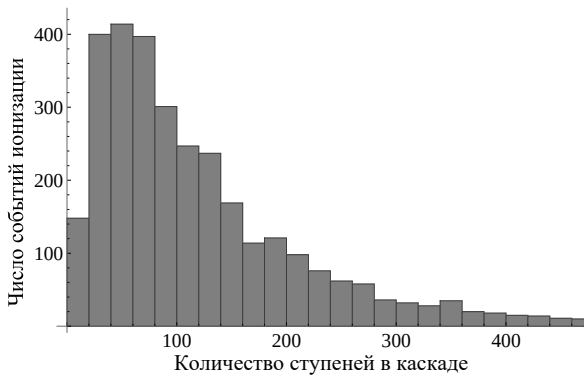

Рис. 3.2. Количество событий ионизации с заданным числом ступеней в каскаде. Начальное состояние атома и параметры излучения такие же, как на Рис. 3.1. Общее количество рассмотренных событий ионизации: 10000. Можно видеть, что наиболее часты каскады с количеством ступеней порядка 40-60.

На Рис. 3.1 представлены результаты численного моделирования двух реализаций такого процесса: когда блуждание заканчивается ионизацией и когда блуждание заканчивается спонтанным переходом в основное состояние. В расчетах использовались формулы для матричных элементов связанно-связанных и связанно-свободных переходов в ридберговских атомах, приведенные в работах [133–137], и модельный потенциал для атома натрия, предложенный в [117]. Моделирование было выполнено в классической модели случайных блужданий с описанными выше вероятностями переходов. Как можно видеть, электрон совершает достаточно длительный путь по уровням, что связано с малостью вероятности ионизации и спонтанных переходов по отношению к вероятности вынужденных переходов в дискретном спектре.

Отметим также, что блуждания, представленные на Рис. 3.1, происходят преимущественно между состояниями s и p. Это связано с тем, что при выбранных параметрах излучения в рассматриваемых областях спектра натрия вероятности переходов между этими состояниями значительно выше, чем между другими. Это позволяет оставить в (3.1) только состояния s и p. Также перейдем в (3.1) к суммарным заселенностям

$$N(n) = N(n, s) + N(n, p),$$

складывая уравнения для $N(n,s)$ и $N(n,p)$ и усредняя коэффициенты в правых частях уравнений.

Оценим теперь, какой вклад вносят многоступенчатые каскады в суммарную вероятность ионизации. На Рис. 3.2 показано распределение событий ионизации по длине приводящих к ним каскадов. Видно, что преобладают каскады длиной 40–60 ступеней, т. е. достаточно длинные. Такие длительные случайные блуждания допускают эффективное описание этого процесса как процесса диффузии по состояниям, определяемого уравнением Фоккера-Планка [79, 86, 124].

3.4. Переход к уравнению Фоккера-Планка

Опишем переход от системы кинетических уравнений (3.1) к уравнению Фоккера-Планка [89, 138]. Спонтаннные и вынужденные переходы рассматриваются по отдельности.

Скорость вынужденных переходов $V_{\text{ind}}(n,l \to n',l')$ рассматривается как функция следующих параметров: квантовых чисел n и l начального состояния и $\Delta n = n' - n$, $\Delta l = l' - l$. Таким образом система уравнений (3.1) может быть записана следующим образом

$$\frac{dN_{nl}}{dt} = \sum_{\Delta n \Delta l} V_{\text{ind}}(n-\Delta n, l-\Delta l; \Delta n, \Delta l) N_{n-\Delta n, l-\Delta l} - N_{nl}\left(\sum_{\Delta n \Delta l} V_{\text{ind}}(n,l;\Delta n,\Delta l) + W_i(nl) + W_q(nl)\right), \quad (3.9)$$

где $W_q(nl) = \sum_{n'l'} V_{\text{sp}}(nl \to n'l')$.

Слагаемое $V_{\text{ind}}(n-\Delta n, l-\Delta l; \Delta n, \Delta l) N_{n+\Delta n, l+\Delta l}$ можно следующим обра-

зом разложить в ряд Тейлора

$$V(n-\Delta n, l-\Delta l; \Delta n, \Delta l)N_{n-\Delta n, l-\Delta l} \approx VN - \Delta n\frac{\partial}{\partial n}VN - \Delta l\frac{\partial}{\partial l}VN + \frac{1}{2}\left(\Delta n^2\frac{\partial^2}{\partial n^2}VN + 2\Delta n\Delta l\frac{\partial^2}{\partial n\partial l}VN + \Delta l^2\frac{\partial^2}{\partial l^2}VN\right), \quad (3.10)$$

где $V_{\text{ind}}(n, l; \Delta n, \Delta l)N_{n,l}$ обозначается как VN для краткости записи.

После подстановки (3.10) в (3.9) получаем вместо системы обыкновенных дифференциальных уравнений одно уравнение в частных производных

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}A_n N - \frac{\partial}{\partial l}A_l N + \frac{\partial^2}{\partial n^2}B_{nn}N + 2\frac{\partial^2}{\partial n\partial l}B_{nl}N + \frac{\partial^2}{\partial l^2}B_{ll}N - (W_i + W_q)N, \quad (3.11)$$

где коэффициенты определяются следующими выражениями:

$$A_n = \sum_{n'l'} V(nl \to n'l')(n'-n), \quad (3.12)$$

$$A_l = \sum_{n'l'} V(nl \to n'l')(l'-l), \quad (3.13)$$

$$B_{nn} = \frac{1}{2}\sum_{n'l'} V(nl \to n'l')(n'-n)^2, \quad (3.14)$$

$$B_{nl} = \frac{1}{2}\sum_{n'l'} V(nl \to n'l')(n'-n)(l'-l), \quad (3.15)$$

$$B_{ll} = \frac{1}{2}\sum_{n'l'} V(nl \to n'l')(l'-l)^2. \quad (3.16)$$

3.5. Диффузионная динамика проникающих состояний атома натрия

Будем считать, что спектральная плотность действующего на атом излучения сосредоточена между граничными значениями частоты $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$. В этом случае можно разделить все спектральные уровни атома на три группы в зависимости от их энергии (Рис. 3.7).

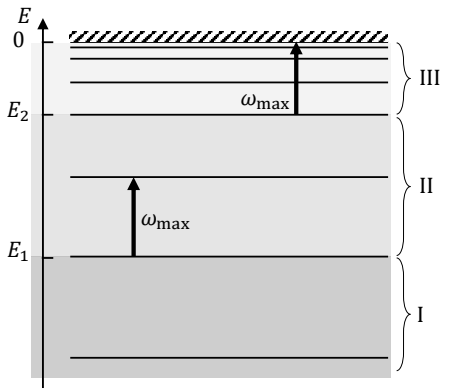

Рис. 3.3. Области в энергетическом спектре электрона: I — невозможны никакие вынужденные переходы; II — возможны вынужденные связанно-связанные переходы, но не прямая фотоионизация; III — возможна прямая фотоионизация; $\omega_{\max}$ — максимальная частота в спектре излучения, действующего на атом.

I. $E_{nl} < E_1$: область, где частоты всех разрешенных переходов превосходят $\omega_{\max}$, соответственно, излучение не может индуцировать какие-либо переходы в данной области.

II. $E_1 < E_{nl} < E_2 = -\omega_{\max}$: область, где излучение может индуцировать связанно-связанные переходы, но прямая фотоионизация невозможна.

III. $E_2 < E_{nl} < 0$: область, где становится возможной прямая фотоионизация.

Значения главных квантовых чисел, соответствующие E_1 и E_2, обозначим n_1 и n_2.

Наибольший интерес представляет область II, поэтому далее будем считать, что начальное состояние электрона (n_0, l_0) находится в этой области.

Как было отмечено выше (см. стр. 64), при рассматриваемых параметрах задачи переходы в атоме натрия происходят преимущественно между состояниями s и p. Это позволяет привести уравнение (3.11) к более простому виду:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n}(AN) + \frac{\partial^2}{\partial n^2}(DN) - (W_i + W_q)N, \tag{3.17}$$

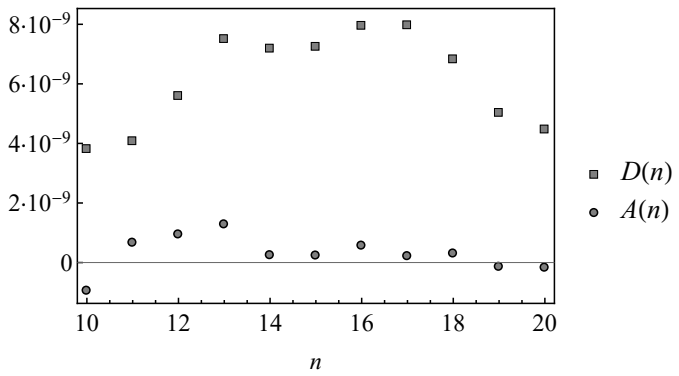

Рис. 3.4. Коэффициенты $D(n)$, $A(n)$ для переходов в атоме Na. Начальное состояние и параметры излучения такие же как на Рис. 3.1.

где

$$A(n) = \frac{1}{2}\sum_{n'>n_1}[V(ns \to n'p) + V(np \to n's)](n'-n), \tag{3.18}$$

$$D(n) = \frac{1}{4}\sum_{n'>n_1}[V(ns \to n'p) + V(np \to n's)](n'-n)^2, \tag{3.19}$$

$$W_i(n) = \frac{1}{2}(W_i(ns) + W_i(np)),$$

$$W_q(n) = \frac{1}{2}\sum_{n'\le n_1} V(ns \to n'p) + V(np \to n's).$$

Можно видеть, что уравнение (3.17) представляет из себя уравнение диффузии с дополнительными слагаемыми, соответствующими утечке заселенности в область I и в непрерывный спектр.

Расчет коэффициентов (3.18), (3.19), результаты которого приведены на Рис. 3.4, показывает, что при выбранных параметрах излучения в широком интервале значений n справедливы допущения: (i) $D \gg A$; (ii) D слабо зависит от n. С учетом этих допущений в области II уравнение (3.17) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial N_{\mathrm{II}}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N_{\mathrm{II}}}{\partial n^2} - W_q N_{\mathrm{II}}. \tag{3.20}$$

К уравнению (3.20) необходимо добавить граничное условие:

$$\left.\frac{dN_{\mathrm{II}}}{dn}\right|_{n=n_1} = 0, \tag{3.21}$$

означающее нулевой поток заселенности через границу $n = n_1$, поскольку за счет вынужденных переходов электрон не может перейти из области II в область I.

В области III уравнение (3.17) выглядит так:

$$\frac{\partial N_{\mathrm{III}}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 N_{\mathrm{III}}}{\partial n^2} - (W_i + W_q)N_{\mathrm{III}}. \tag{3.22}$$

При этом на границе $n = n_2$ должны выполняться условия непрерывности:

$$N_{\mathrm{II}} = N_{\mathrm{III}}, \qquad \frac{dN_{\mathrm{II}}}{dn} = \frac{dN_{\mathrm{III}}}{dn}. \tag{3.23}$$

Уравнения (3.20) и (3.22) вместе с граничным условием (3.21) и условиями непрерывности (3.23) допускают аналитическое решение, однако оно оказывается слишком громоздким и не позволяет сделать какие-либо качественные оценки. Поэтому примем дальнейшие упрощения: пренебрегая граничными условиями (3.23), воспользуемся для области II известным решением для полубесконечного стержня:

$$N_{\mathrm{II}} = \frac{\exp(-w_q t)}{2\sqrt{\pi D t}}\left(\exp\left(-\frac{(n-n_0)^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(n-2n_1+n_0)^2}{4Dt}\right)\right). \tag{3.24}$$

Примем также, что вероятность перехода в область I имеет приближенно постоянное значение: $W_q(n) \approx w_q = \mathrm{const}$.

Далее пользуемся решением (3.24) для того, чтобы определить поток на границе $n = n_2$:

$$\left.\frac{\partial N_{\mathrm{II}}}{\partial n}\right|_{n=n_2} = \frac{\exp(-w_q t)}{4\sqrt{\pi D^3 t^3}} \times \left[(n_2-n_0)\exp\left(-\frac{(n_2-n_0)^2}{4Dt}\right) + (n_2-2n_1+n_0)\exp\left(-\frac{(n_2-2n_1+n_0)^2}{4Dt}\right)\right]. \tag{3.25}$$

После подстановки (3.25) в (3.23) уравнение (3.22) может быть решено. На Рис. 3.5 представлена динамика перераспределения заселенности по уровням, полученная численно из уравнения (3.1) (точки) и рассчитанная на основе

диффузионного приближения (3.20)–(3.25) (сплошные линии). Как видно, диффузионное приближение очень хорошо согласуется с численным расчетом. Этот факт можно также рассматривать как обоснование сделанных выше приближений.

Теперь перейдем к рассмотрению полной вероятности ионизации в единицу времени

$$\Omega_i = \int_{n_2}^{\infty} W_i(n) N_{\mathrm{III}}(n) dn.$$

При этом сделаем еще одно приближение — примем, что в области III скорость прямой фотоионизации имеет примерно равное значение для всех состояний $W_i(n) \approx w_i = \mathrm{const}$. Тогда

$$\Omega_i = w_i P, \qquad P = \int_{n_2}^{\infty} N_{\mathrm{III}}(n) dn.$$

Проинтегрировав уравнение (3.22) по n в диапазоне от n_2 до ∞, получим уравнение для P:

$$\frac{dP}{dt} = -D \frac{\partial N_{\mathrm{II}}}{\partial n}\bigg|_{n=n_2} - (w_i + w_q) P. \tag{3.26}$$

Решив уравнение (3.26), получим:

$$\Omega_i(t) = -w_i D \int_0^t \frac{\partial N_{\mathrm{II}}}{\partial n}\bigg|_{n=n_2} e^{(w_i+w_q)(\tau-t)} d\tau, \tag{3.27}$$

где $\dfrac{\partial N_{\mathrm{II}}}{\partial n}\bigg|_{n=n_2}$ определяется выражением (3.25).

Таким образом, в рамках диффузионного приближения оказалось возможным получить явные выражения для заселенности состояний (3.24) и скорости ионизации (3.27).

На Рис. 3.6 представлена скорость ионизации, рассчитанная по формуле (3.27) и полученная численно из (3.1). Можно видеть, что в начальный момент она равна 0, потому что заселенность сосредоточена в области II, где прямая фотоионизация невозможна. Затем заселенность частично переходит в область III, соответственно скорость ионизации начинает расти, достигая своего

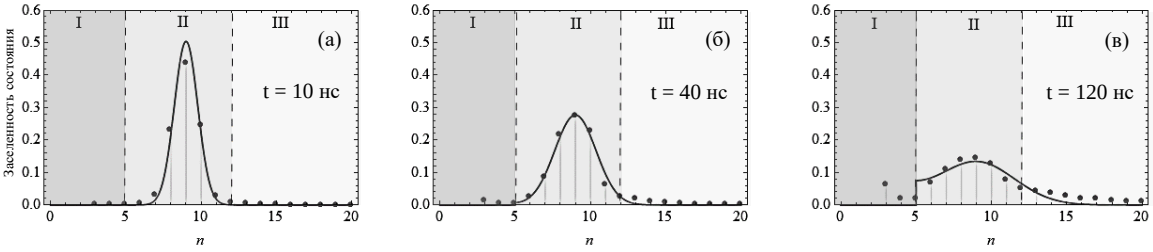

Рис. 3.5. Перераспределение заселенности состояний в атоме Na. Начальное состояние и параметры излучения такие же как на Рис. 3.1. Точки — численное решение кинетических уравнений (3.1); сплошная линия — диффузионное приближение (3.20)-(3.25).

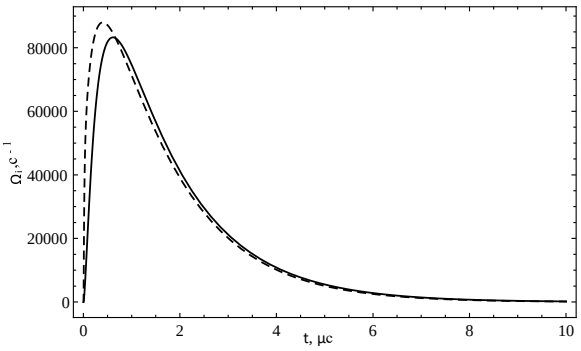

Рис. 3.6. Скорость ионизации атома Na (скорость уменьшения заселенности связанных состояний) в зависимости от времени. Начальное состояние и параметры излучения такие же как на Рис. 3.1. Сплошная линия — численное решение кинетических уравнений (3.1); штриховая линия — расчет по формуле (3.27).

максимального значения в момент времени

$$t_i \approx 0.2 \left(\frac{n_2 - n_0}{\omega_q \sqrt{D}} \right)^{2/3}, \tag{3.28}$$

и далее медленно убывает, потому что суммарная заселенность состояний в области II и III уменьшается.

Представляет интерес оценить, какова должна быть минимальная спектральная плотность излучения, при которой существенная доля заселенности начального состояния уходит в непрерывный спектр, а не возвращается в основное состояние. Для этого, очевидно, время жизни состояния $\tau \sim 1/w_q$ должно превышать характерное время ионизации t_i. Запишем коэффициент диффузии в виде $D \sim \rho C$, где C — коэффициент пропорциональности, зависящий от $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$. Тогда из (3.28) следует, что минимальная плотность излучения, при которой диффузионная ионизация становится существенной, дается выражением

$$\rho_{\min} \approx 0.008 \, \frac{w_q (n_2 - n_0)^2}{C}. \tag{3.29}$$

Для ионизации атома Na из начального состояния $9s$ под действием излучения с граничными частотами $\omega_{\min} = 7 \cdot 10^{-4}$, $\omega_{\max} = 5 \cdot 10^{-3}$ выражение (3.29) дает $\rho_{\min} \approx 2 \cdot 10^{-16}$.

Выполненное рассмотрение остается справедливым и для излучения с непрямоугольным спектром. От профиля спектра будут зависеть лишь численные значения вероятностей переходов в кинетических уравнениях (3.1) и соответственно коэффициентов в уравнении Фоккера-Планка (3.17) и в следующих из него приближенных решениях и оценках (3.24)–(3.29). Диффузионная динамика переходов под действием излучения с неограниченным спектром требует дополнительного анализа, но и для нее данное рассмотрение остается по большей части справедливым, если можно указать приближенные значения $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$, понимая их как границы диапазона, в котором сосредоточена большая часть энергии излучения (например, в случае теплового излучения).

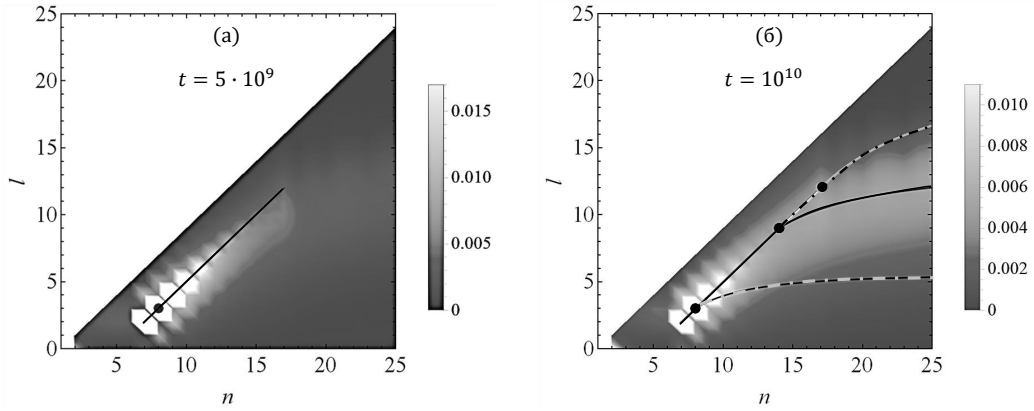

Рис. 3.7. Диффузия электрона по состояниям в пространстве квантовых чисел n, l из начального состояния $6d$ под действием излучения с граничными частотами $\omega_{\min} = 10^{-3}$, $\omega_{\max} = 7 \cdot 10^{-3}$ и энергетической спектральной плотностью $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$. Яркостью обозначена заселенность состояния; сплошная линия – "линия распространения"; пунктирными линиями обозначены границы (3.37-3.39)

3.6. Диффузионная динамика состояний атома водорода

Вначале будем предполагать, что спектральная плотность действующего на атом излучения постоянна и сосредоточена между граничными значениями частоты $\omega_{\min}$ и $\omega_{\max}$. Проведем прямое численное моделирование такой системы, решив кинетические уравнения (3.1). В ее динамике относительно распределения заселенности по n и l качественно можно выделить два основных этапа:

1. Заселяются преимущественно состояния, соответствующие увеличению исходных квантовых чисел n_0 и l_0 на одно и то же число (Рис. 3.7(а));

2. Скорость распространения по l значимо уменьшается; заселенность расплывается по состояниям, находясь при этом преимущественно в некоторых границах (Рис. 3.7(б)).

При дипольном переходе под действием излучения с частотой ω имеет место изменение энергии и орбитального момента

$$\Delta E = \pm\omega, \quad \Delta l = \pm 1 \tag{3.30}$$

По правилу Бете наибольшей вероятностью обладают переходы с одинаковыми знаками ΔE и Δl, то есть если $\Delta E = \omega$, то $\Delta l = 1$, а если $\Delta E = -\omega$, то

$\Delta l = -1$. Для таких переходов $\Delta E/\Delta l = \omega$.

Если в спектре излучения присутствуют частоты $\omega_{\min} \leq \omega \leq \omega_{\max}$, то получаем

$$\omega_{\min} \leq \frac{\Delta E}{\Delta l} \leq \omega_{\max} \tag{3.31}$$

Частота перехода не может быть меньше, чем расстояние между соседними уровнями $\omega_n = E_{n+1} - E_n$. Соответственно, можно уточнить нижнюю границу неравенства (3.31):

$$\max(\omega_n, \omega_{\min}) \leq \frac{\Delta E}{\Delta l} \leq \omega_{\max} \tag{3.32}$$

или

$$1/\max(\omega_n, \omega_{\min}) \leq \frac{\Delta l}{\Delta E} \leq 1/\omega_{\max} \tag{3.33}$$

Нижняя и верхняя границы этого неравенства определяют соответственно нижнюю и верхнюю границы области распространения заселенности, обозначенные пунктирными линиями на Рис. 3.7.

Обозначим через E_{II} такое значение E, при котором $\omega_n \approx \omega_{\min}$. Тогда

$$\text{при } E < E_{II}: \quad \omega_n \leq \frac{\Delta E}{\Delta l} \leq \omega_{\max} \tag{3.34}$$

$$\text{при } E > E_{II}: \quad \omega_{\min} \leq \frac{\Delta E}{\Delta l} \leq \omega_{\max} \tag{3.35}$$

В дальнейшем будем называть область энергий с $E_I < E < E_{II}$ зоной II, а область энергий с $E > E_{II}$ — зоной III.

Запишем приближенные оценки для ω_n, E_{II} и соответствующего значения $n = n_{II}$:

$$n_{II} = \omega_{\min}^{-1/3}, \quad E_{II} = -\frac{1}{2}\omega_{\min}^{2/3} \tag{3.36}$$

Ограничимся ситуацией, когда интенсивность излучения достаточно велика, соответственно вероятность индуцированных переходов существенно выше, чем вероятность спонтанных, и будем рассматривать лишь те переходы, которые происходят в соответствии с правилом Бете. Тогда, согласно вышеизложенному, эти переходы должны удовлетворять неравенствам (3.34–3.35).

В результате, в рамках данного упрощенного описания, в процессе переходов заселенность распределяется не по всем состояниям со всевозможными n и l, а лишь по тем, которые лежат в области со следующими границами:

Нижняя граница — прямая линия в плоскости (E, l), для которой $dl/dE = 1/\omega_{\max}$, так что она задается формулой

$$l = l_0 + \frac{E - E_0}{\omega_{\max}}. \tag{3.37}$$

Верхняя граница — составная. При $E < E_{II}$ она определяется условием $dl/dn = 1$. Следовательно

$$l = l_0 + n - n_0. \tag{3.38}$$

Отметим, что наиболее вероятными являются именно перехолы с $\Delta n = \pm 1$, соответственно в данной зоне заселенность сосредотачивается, преимущественно, именно вдоль данной линии.

При $E > E_{II}$ верхняя граница задается условием $dl/dE = 1/\omega_{min}$. Следовательно

$$l = l_{II} + \frac{E - E_0}{\omega_{\min}}, \tag{3.39}$$

где $l_{II} = l = l_0 + n_{II} - n_0$.

Как уже было сказано, описанная картина является упрощенной. В действительности заселяются и состояния, лежащие вне указанной области. Это вызвано двумя причинами: 1) наряду с индуцированным поглощением имеет место и индуцированное излучение на различных частотах; 2) правило Бете не является строгим, происходят и переходы, ему не соответствующие, хотя и с маленькой вероятностью.

Тем не менее, как показывает численное моделирование (см. Рис 3.7), большая часть заселенности сосредотачивается именно в данной области. При этом на Рис. 3.7(б) видно, что заселенность неравномерно распределена внутри этих границ, она сосредоточена преимущественно вдоль некоторой линии, которую будем называть «линией распространения». Изучению именно этой линии далее будет уделяться основное внимание.

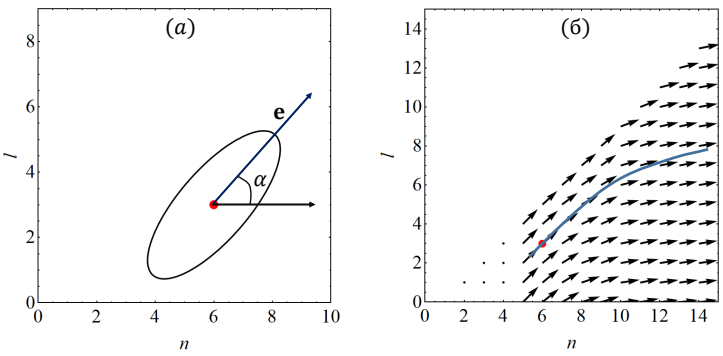

Рис. 3.8. (а) Эллипс диффузии. Преимущественное направление диффузии соответствует главной оси эллипса и образует угол α с осью n, диффузия происходит с эффективным коэффициентом D. (б) Векторное поле диффузии, соответствующее увеличению n и l. Синяя линяя – векторная линия этого поля. Красной точкой обозначены n_0, l_0

Для дальнейшего анализа динамики системы воспользуемся диффузионным приближением (3.11). Качественно динамика системы (3.11) преимущественно определяется диффузионными слагаемыми, и можно записать уравнение (3.11) в виде:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial n^2} B_{nn} N + 2\frac{\partial^2}{\partial n \partial l} B_{nl} N + \frac{\partial^2}{\partial l^2} B_{ll} N. \tag{3.40}$$

При малых t решение данного уравнения имеет вид:

$$N \sim \exp\left(-\frac{1}{4t}\left(\frac{B_{ll}(n_0,l_0)\Delta n^2 + 2B_{nl}(n_0,l_0)\Delta n \Delta l + B_{nn}(n_0,l_0)\Delta l^2}{B_{nn}(n_0,l_0)B_{ll}(n_0,l_0) - B_{nl}(n_0,l_0)^2}\right)\right).$$

Следовательно, фронт диффузии (линия, на которой показатель экспоненты имеет постоянное значение) имеет вид эллипса (Рис. 3.8(а)), который далее будем называть эллипсом диффузии:

$$B_{ll}(n_0,l_0)\Delta n^2 + 2B_{nl}(n_0,l_0)\Delta n \Delta l + B_{nn}(n_0,l_0)\Delta l^2 = \\ 4t(B_{nn}(n_0,l_0)B_{ll}(n_0,l_0) - B_{nl}(n_0,l_0)^2). \tag{3.41}$$

Отсюда ясно, что диффузия происходит преимущественно вдоль главной оси этого эллипса, которая задаётся направлением:

$$\operatorname{ctg}\alpha = \frac{B_{nn} - B_{ll} + \sqrt{(B_{ll} - B_{nn})^2 + 4B_{nl}^2}}{2B_{nl}} \tag{3.42}$$

и происходит с эффективным коэффициентом диффузии:

$$D = \frac{B_{nn} + B_{ll} + \sqrt{(B_{ll} - B_{nn})^2 + 4B_{nl}^2}}{2}. \tag{3.43}$$

Соответственно, нарисовав для каждой точки в плоскости n, l направление главной оси эллипса диффузии, получим векторное поле, определяющее распространение заселенности (см. Рис. 3.8(б)). Распространение заселенности будет происходить вдоль векторной линии данного поля, задаваемой уравнением

$$\frac{dn}{dl} = \operatorname{ctg} \alpha \tag{3.44}$$

и проходящей через точку (n_0, l_0). Эта векторная линия и является линией распространения.

Чтобы решить уравнение (3.44), необходимо в явном виде получить коэффициенты диффузии. С учетом правила Бете и считая, что диффузия происходит с близкой скоростью в направлении уменьшения и увеличения l, можно записать коэффициенты диффузии как

$$B_{nn} \approx \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} V_{n,l;n+\Delta n,l+1} \Delta n^2, \tag{3.45}$$

$$B_{nl} \approx \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} V_{n,l;n+\Delta n,l+1} \Delta n, \tag{3.46}$$

$$B_{ll} \approx \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} V_{n,l;n+\Delta n,l+1}. \tag{3.47}$$

Здесь

$$\Delta n_{\min} \approx \omega_{\min} n^3, \tag{3.48}$$

$$\Delta n_{\max} \approx \omega_{\max} n^3 \tag{3.49}$$

обозначают соответственно минимальное и максимальное изменения n, допустимые частотным спектром.

Для того чтобы вычислить суммы (3.45-3.47), необходимо знать вид зависимости $V_{n,l;n+\Delta n,l+1}$ от Δn. Воспользуемся квазиклассическим выражением в

приближении $n, l \gg \Delta n$ [135]:

$$V_{n,l;n+\Delta n,l+1} = 2\rho f(n,l)\left(\frac{n'n}{n^2 - n'^2}\right)^3 \approx \rho f(n,l)\left(\frac{n}{\Delta n}\right)^3 \tag{3.50}$$

Подставив (3.50) в (3.45-3.47), видим, что коэффициенты диффузии выражаются через суммы гармонических рядов:

$$B_{nn} \approx f(n,l)n^3\rho \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} \frac{1}{\Delta n}, \tag{3.51}$$

$$B_{nl} \approx f(n,l)n^3\rho \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} \frac{1}{\Delta n^2}, \tag{3.52}$$

$$B_{ll} \approx f(n,l)n^3\rho \sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} \frac{1}{\Delta n^3}. \tag{3.53}$$

Для начала рассмотрим диффузию электрона по состояниям в зоне II, где $\Delta n_{\min} = 1$. В этом случае в суммах (3.51-3.53) при небольшом $\Delta n_{\max}$ доминирует первое слагаемое, равное 1, и все три коэффициента диффузии имеют один порядок. Соответственно в числителе выражения (3.42) $B_{nn} - B_{ll} \ll B_{nl}$ и $\operatorname{ctg}\alpha \approx 1$, что приводит, как уже было замечено выше, к распространению заселенности в зоне II вдоль линии (3.38).

Тем не менее, ряд (3.51) не сходится при $\Delta n_{\max} \to \infty$, и при достаточно больших $\Delta n_{\max}$ коэффициент B_{nn} начинает превышать остальные коэффициенты, что приводит к отклонению линии распространения от прямой (3.38).

Сделаем оценку для верхней границы области, в которой заселенность распространяется по этой прямой. Примем, что на границе выполняется условие:

$$B_{nn} - B_{ll} \approx B_{nl}. \tag{3.54}$$

Записав суммы гармонических рядов (3.51-3.53) через интегралы, получим следующие оценки для коэффициентов диффузии:

$$B_{nn} \approx f(n,l)n^3\rho\left(\ln\Delta n_{\max} + \gamma\right), \tag{3.55}$$

$$B_{nl} \approx f(n,l)n^3\rho\left(\frac{\pi^2}{6} - \frac{1}{\Delta n_{\max}}\right), \tag{3.56}$$

$$B_{ll} \approx f(n,l)n^3\rho\left(\zeta_3 - \frac{1}{\Delta n_{\max}^2}\right), \tag{3.57}$$

где $\gamma \approx 0.58$ – константа Эйлера, $\zeta_3 \approx 1.2$ – константа Апери.

Подставив в условие (3.54) выражения (3.55-3.57) и выразив значение n через (3.49), получим:

$$\tilde{n}_{II} \approx \left(\frac{\exp(\frac{\pi^2}{6} - \gamma + \zeta_3)}{\omega_{\max}}\right)^{1/3} \approx \left(\frac{9.63}{\omega_{\max}}\right)^{1/3}$$

В результате граничная точка n_b области, в которой распространение происходит вдоль прямой (3.38), определяется минимальным из выражений (3.36) и (3.54). Соответствующее l_b определяется согласно (3.38) как $l_b = n_b - n_0 + l_0$.

Сравнивая полученное выражение с ранее приведенным определением границы зоны II (3.36), видим, что если $\omega_{\max} \leq 9.63\omega_{\min}$, то граница области, в которой заселенность распространяется вдоль прямой (3.38), определяется значением $\omega_{\min}$, в противном случае граница определяется значением $\omega_{\max}$. Случай, когда граница определяется значением $\omega_{\max}$, продемонстрирован на Рис. 3.9(а); на Рис. 3.9(б) представлен случай, когда граница определяется значением $\omega_{\min}$.

В III зоне, напротив, $B_{nn} \gg B_{nl} \gg B_{ll}$. Отсюда

$$\operatorname{ctg}\alpha \approx \frac{B_{nn}}{B_{nl}} = \frac{\sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} \frac{1}{\Delta n}}{\sum_{\Delta n_{\min}}^{\Delta n_{\max}} \frac{1}{\Delta n^2}} \approx \frac{\ln\frac{\Delta n_{\max}}{\Delta n_{\min}}}{2(\frac{1}{\Delta n_{\min}} - \frac{1}{\Delta n_{\max}})}. \tag{3.58}$$

С учетом (3.44) и (3.48-3.49) получим из (3.58) уравнение линии распространения в зоне III:

$$\frac{dn}{dl} = \Omega n^3, \tag{3.59}$$

где

$$\Omega = \frac{\ln\frac{\omega_{\max}}{\omega_{\min}}}{2(\frac{1}{\omega_{\min}} - \frac{1}{\omega_{\max}})}. \tag{3.60}$$

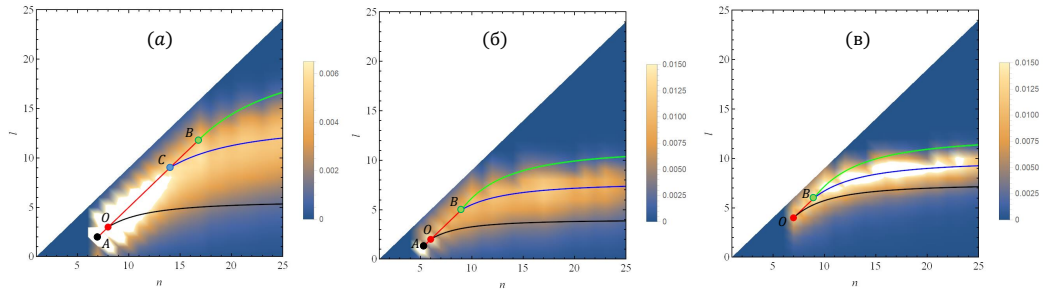

Рис. 3.9. Диффузия электрона по состояниям в пространстве квантовых чисел n, l под действием излучения со спектральной плотностью $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$. Цветом обозначена заселенность состояния, красная линия – прямая (3.38), черной и зеленой линией обозначены границы (3.37-3.39), синяя линяя – распространение из точки n_b, l_b с эффективной частотой (3.60). Точка O соответствует n_0, точка A соответствует n_I, точка B соответствует n_{II}, точка C соответствует $\tilde{n}_{II}$, (а) Начальное состояние $8f$, $\omega_{\min} = 2 \cdot 10^{-4}$, $\omega_{\max} = 3 \cdot 10^{-3}$. (б) Начальное состояние $6d$, $\omega_{\min} = 10^{-3}$, $\omega_{\max} = 7 \cdot 10^{-3}$, т. B совпадает с т. C. (в) Начальное состояние $7g$, $\omega_{\min} = 10^{-3}$, $\omega_{\max} = 3 \cdot 10^{-3}$, т. A совпадает с т. O, т. B совпадает с т. C.

Записав решение (3.59) с учетом начального условия $n = n_b, l = l_b$ в виде

$$l - l_b = \frac{1}{\Omega}\left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{3.61}$$

видим, что Ω имеет смысл эффективной частоты, с которой система совершает переходы в зоне III. Несложно показать, что $\omega_{\min} \leq \Omega \leq \omega_{\max}$.

На Рис. 3.9 динамика, предсказываемая уравнением (3.61), сопоставлена с результатами численного моделирования для различных начальных состояний и граничных частот. Видно, что уравнение (3.38) (красная линия) и уравнение (3.61) (синяя линии) действительно описывают преимущественное направление диффузии.

Рассмотрим, как изменятся полученные результаты, если спектр излучения не прямоугольный, но для которого, тем не менее, преимущественная доля энергии излучения сосредочена в некотором ограниченном частотном диапазоне. В качестве примера будем использовать спектр черного тела.

Отметим, что основные закономерности, наблюдаемые в случае прямоугольного спектра, выполняются и для произвольного ограниченного спектра, т.е. в определенном диапазоне n при $n < n_b$ распространение заселенности про-

исходит по прямой (3.38), а при достаточно больших n соответствует излучению с некоторой эффективной частотой Ω. Однако при расчете n_b и Ω необходимо учитывать зависимость энергетической спектральной плотности излучения $\rho(\omega)$ от частоты.

Сначала получим выражения для коэффициентов диффузии. Воспользовавшись для оценки сумм (3.51-3.53) формулой Эйлера-Маклорена и оценив $\Delta n = \omega n^3$, получим удобный для дальнейшего анализа вид формул (3.45-3.47):

$$B_{nn} \approx f(n,l) n^3 \int_{1/n^3}^{\infty} \frac{\rho(\omega)}{\omega} d\omega, \tag{3.62}$$

$$B_{nl} \approx f(n,l) \int_{1/n^3}^{\infty} \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega, \tag{3.63}$$

$$B_{ll} \approx \frac{f(n,l)}{n^3} \int_{1/n^3}^{\infty} \frac{\rho(\omega)}{\omega^3} d\omega. \tag{3.64}$$

Далее, подставив в формулу (3.54) выражения (3.62-3.64), получим следующее уравнение, из которого можно найти n_b:

$$\int_{1/n_b^3}^{\infty} \rho(\omega) \left(\frac{n_b^3}{\omega} - \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{n_b^3 \omega^3} \right) d\omega = 0. \tag{3.65}$$

В случае излучения абсолютно черного тела, где

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^3}{\exp(\omega/kT) - 1}, \tag{3.66}$$

решением уравнения (3.65) будет являться выражение:

$$n_b = (xkT)^{-1/3}, \tag{3.67}$$

где $x = 1.94$ – решение уравнения

$$\int_x^{\infty} \frac{y^3}{e^y - 1} \left(\frac{1}{y} - \frac{x}{y^2} - \frac{x^2}{y^3} \right) dy = 0,$$

полученного из (3.65) заменой переменных.

Теперь получим оценку для характерной частоты распространения заселенности при больших n. Для этого подставим в (3.58) выражения (3.62-3.63).

Видно, что частоту можно приближенно записать как

$$\Omega = \frac{\int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega} d\omega}{\int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega}. \tag{3.68}$$

В случае излучения абсолютно черного тела эффективная частота переходов записывается как:

$$\Omega = XkT,$$

где $X = \int_0^\infty \frac{y^2}{e^y - 1} dy / \int_0^\infty \frac{y}{e^y - 1} dy = 1.46$.

Отметим дополнительно, что Ω должна быть больше, чем частота переходов на уровень с соседним n. Это условие дает дополнительное ограничение на n_b:

$$n_b > \Omega^{-1/3}.$$

Для теплового излучения это требование приводит к тому, что граница n_b сдвигается до

$$n_b' > (1.46kT)^{-1/3}.$$

На Рис. 3.10 показано сравнение линий распространения, рассчитанных по формулам (3.65) и (3.68), с результатами численного моделирования. Видно, что рассчитанные линии хорошо согласуются с динамикой системы.

Далее проанализируем характерные временные масштабы процесса перераспределения заселенности. Для этого произведем следующую замену переменных в уравнении Фоккера-Планка (3.40) — от старых переменных n и l перейдем к новым переменным s и p. Переменные s и p определим через уравнения

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{1}{\cos\alpha}, \qquad \frac{\partial s}{\partial l} = \frac{1}{\sin\alpha}, \tag{3.69}$$

$$\frac{\partial p}{\partial n} = -\frac{1}{\sin\alpha}, \qquad \frac{\partial p}{\partial l} = \frac{1}{\cos\alpha}, \tag{3.70}$$

$$s(n_0, l_0) = 0, \qquad t(n_0, l_0) = 0, \tag{3.71}$$

где α определяется из уравнения (3.42). Можно видеть, что данные переменные являются естественными координатами линии распространения, т.е. ds -

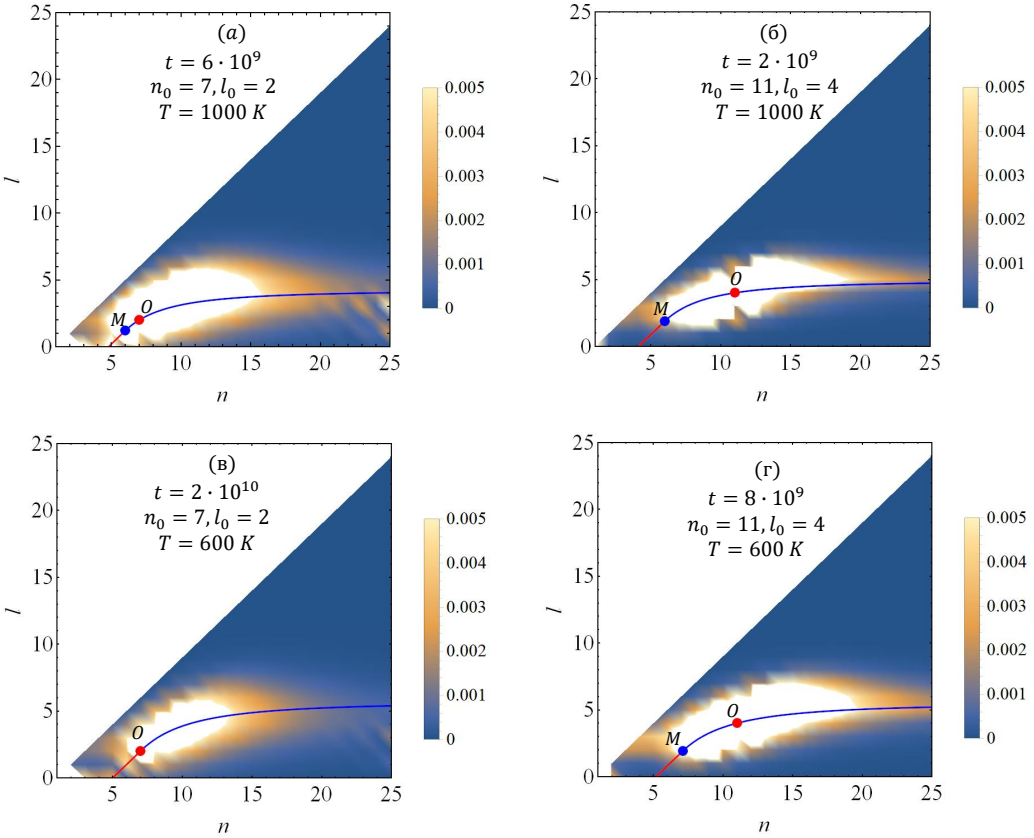

Рис. 3.10. Диффузия электрона по состояниям в пространстве квантовых чисел n, l из начального состояния $7d$ под действием теплового излучения. Цветом обозначена заселенность состояния, красная линия — прямая (3.38), синяя линяя — распространение с эффективной частотой согласно уравнению (3.68).

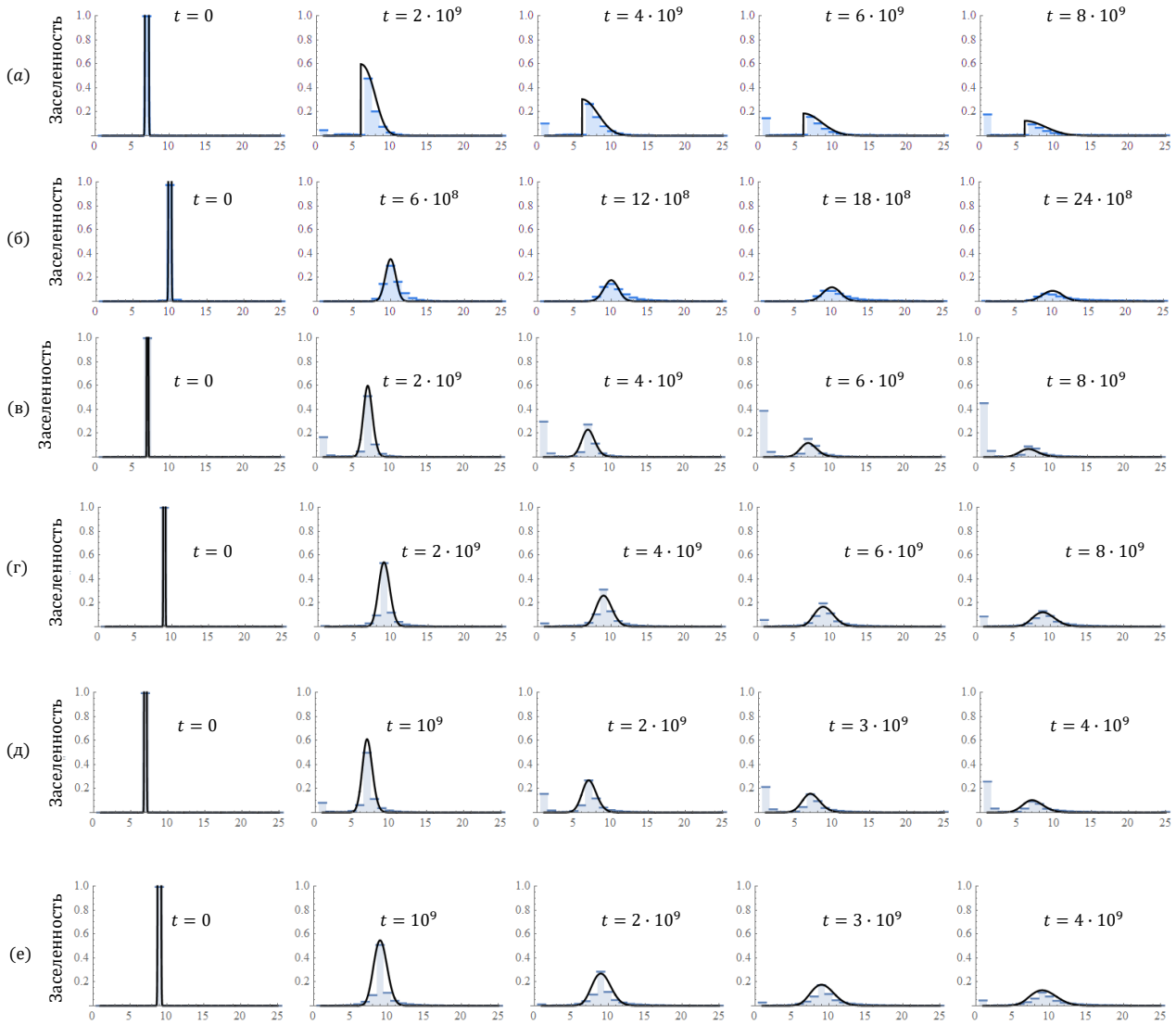

Рис. 3.11. Распределение заселенности по состояниям на линии распространения в различные моменты времени. По оси абсцисс обозначено квантовое число n. Точки — численное решение, сплошная линия — диффузионное приближение. (а) Излучение имеет прямоугольный спектр с $\omega_{\min} = 2 \cdot 10^{-4}$, $\omega_{\max} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$, начальное состояние 7d. (б) Излучение имеет прямоугольный спектр с теми же параметрами, начальное состояние 10g. (в) Тепловое излучение с T=600K, начальное состояние 7d. (г) Тепловое излучение с T=600K, начальное состояние 9g. (д) Тепловое излучение с T=1000K, начальное состояние 7d. (е) Тепловое излучение с T=1000K, начальное состояние 9g.

дифференциал длины линии распространения, а dp - дифференциал нормали к линии распространения.

После данной замены, если предполагать, что коэффициенты диффузии являются медленно меняющимися функциями, уравнение Фоккера-Планка сводится к уравнению

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial s^2} B_{ss} N + \frac{\partial^2}{\partial p^2} B_{pp} N. \tag{3.72}$$

с начальными условиями

$$N(s, p, 0) = \delta(s, p). \tag{3.73}$$

Здесь коэффициент диффузии по направлению линии распространения

$$B_{ss} = \frac{B_{nn} + B_{ll} + \sqrt{(B_{ll} - B_{nn})^2 + 4B_{nl}^2}}{2}, \tag{3.74}$$

а коэффициент диффузии по нормали к линии распространения

$$B_{pp} = \frac{B_{nn} + B_{ll} - \sqrt{(B_{ll} - B_{nn})^2 + 4B_{nl}^2}}{2}. \tag{3.75}$$

Обсудим теперь граничные условия системы. Вообще говоря, они определяются как

$$\left.\frac{\partial N}{\partial l}\right|_{l=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial N}{\partial l}\right|_{l=n-1} = 0, \quad \left.\frac{\partial N}{\partial n}\right|_{n=n_g} = 0, \tag{3.76}$$

где n_g – нижняя граница распространения заселенности по n. Область в $n < n_g$ – это область, где частоты всех разрешенных переходов превосходят максимальную частоту излучения, соответственно, излучение не может индуцировать какие-либо переходы в данной области. В области $n < n_g$ доминируют спонтанные переходы.

Предполагая, что $B_{ss} \geq B_{pp}$, что обусловлено правилом Бете, можно ограничиться одним граничным условием

$$\left.\frac{\partial N}{\partial s}\right|_{s=s_g} = 0, \tag{3.77}$$

где s_g – минимальное из значений s в точках пересечения линии распространения с ограничивающими линиями $n = n_g$, $l = 0$.

Решение данного уравнения записывается следующим образом

$$N = \frac{1}{4\pi t\sqrt{B_{ss}B_{pp}}} \exp\left(-\frac{p^2}{4B_{pp}t}\right) \left[\exp\left(-\frac{(s-s_g)^2}{4B_{ss}t}\right) + \exp\left(-\frac{(s+s_g)^2}{4B_{ss}t}\right)\right] \quad (3.78)$$

На Рис. 3.11 показано, что аналитическое решение дает хорошее согласие с численным моделированием.

3.7. Выводы к третьей главе

В настоящей главе рассмотрено диффузионное перераспределение населенностей между ридберговскими состояниями в атоме за счет многоступенчатого каскада переходов, индуцированных излучением непрерывного спектра. Результаты решения кинетических уравнений были сопоставлены с результатами, получаемыми из диффузионного приближения. Были получены явные выражения для приблизительных границ области перераспределения, а также для «линии распространения» в пространстве квантовых чисел n и l. Также были получены явные выражения для заселенности в зависимости от времени, а также для скорости ионизации. Было получено, что скорость ионизации в случае, если существенную роль играет диффузионный механизм, имеет характерный максимум.

Сравнение результатов численного моделирования с качественным анализом уравнения Фоккера-Планка показывает, что основные особенности процесса перераспределения в основном не зависят от интенсивности конкурирующих процессов, таких как спонтанные переходы в основное состояние и фотоионизация.

В нашей модели концентрации атомов предполагаются достаточно низкими, что может иметь место в атмосферах красных гигантов и в туманностях, поэтому не учитываем столкновительные переходы. Мы полагаем, что предложенный подход может быть полезен при анализе лабораторных экспериментов

и астрофизических данных. В частности, данный подход, вероятно, может быть полезен для анализа «ридберговской лестницы» – многоступенчатого каскада радиационных переходов в звездных атмосферах. Такого рода каскады могут иметь место и в туманностях, где высокие значения главного квантового числа $n \sim 1000$ [139] и большое количество задействованных состояний делают прямое моделирование весьма затруднительным.

Заключение

Настоящая работа посвящена разработке теоретических методов, повышающих точность расчета спектроскопических характеристик ридберговских состояний и позволяющих проанализировать динамику переходов между данными состояниями. Данная тема актуальна для технологических приложений, в частности, атомы в ридберговских состояниях могут использоваться как логические элементы в квантовых компьютерах. Особый интерес представляют ридберговские состояния с высоким значением орбитального квантового числа, поскольку анализ их характеристик позволяет определять с высокой точностью свойства соответствующего катиона (атомного или молекулярного), такие как дипольный и квадрупольный моменты, поляризуемость и т.д.

В диссертационной работе развита теория диполь-кулоновского приближения в части оптимального выбора начала отсчета для неэлектронейтральных систем, что позволяет улучшить точность расчета спектроскопических характеристик ридберговских состояний. Также произведен асимптотический учет вклада квадрупольного слагаемого в угловую часть волновой функции ридберговского электрона, что может быть использовано для построения улучшенного базиса в многоканальной теории квантового дефекта. На основе трехчастичного гамильтониана разработан полуаналитический метод модельного потенциала для расчета спектроскопических характеристик эксимерных молекул. С использованием диффузионного приближения получены аналитические выражения, описывающие динамику перераспределения заселенности ридберговских состояний в пространстве квантовых чисел n и l под действием излучения с непрерывным частотным спектром.

Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации астрофизических данных, в частности, результаты, полученные для эксимерной молекулы NaHe могут быть использованы для анализа крыльев уширения линии Na в спектрах коричневых карликов и экзопланет. Обнаруженная многоям-

ная структура кривых потенциальной энергии молекулы NaHe может представлять интерес для создания ридберговских поляронов. Полученные результаты для диффузионной динамики ридберговских состояний могут быть использованы для исследования эффекта «ридберговской лестницы» в спектрах красных гигантов и туманностей. Также полученные результаты по диффузионной динамике могут представлять интерес для планирования экспериментов с ридберговскими состояниями в электростатических и магнито-оптических ловушках и для разработки логических ключей в квантовых компьютерах.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 8 печатных работах, из них 5 статей опубликовано в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus.

Список литературы

1. *Morgado M.*, *Whitlock S.* Quantum simulation and computing with Rydberg-interacting qubits // AVS Quantum Science. — 2021. — Vol. 3. — P. 023501.

2. Separation of long-range and short-range interactions in Rydberg states of diatomic molecules / J. J. Kay [et al.] // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 128. — P. 194301.

3. *Seaton M.* Quantum defect theory // Rep. Prog. Phys. — 1983. — Vol. 46. — P. 167.

4. *Зон Б. А.* Ридберговские состояния в полярных молекулах // ЖЭТФ. — 1992. — Т. 102. — С. 36—46.

5. *Watson J. K. G.* Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states // Mol. Phys. — 1994. — Vol. 81. — P. 277–289.

6. *Buckingham A. D.*, *Longuet-Higgins H. C.* The quadrupole moments of dipolar molecules // Mol. Phys. — 1968. — Vol. 14. — P. 63–72.

7. Electric potential invariants and ions-in-molecules effective potentials for molecular Rydberg states / S. L. Coy [et al.] // J. Chem. Phys. — 2016. — Vol. 145. — P. 234301.

8. The *ab initio* calculation of molecular electric, magnetic and geometric properties / R. Bast [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 13. — P. 2627–2651.

9. *Tellinghuisen J.* Spectroscopy and excited state chemistry of excimer lasers // Applied Atomic Collision Physics; McDaniel, EW; Nighan, WL, Eds. — 2017. — P. 251–272.

10. An absolute sodium abundance for a cloud-free hot Saturn exoplanet / N. Nikolov [et al.] // Nature. — 2018. — Vol. 557. — P. 526–529.

11. Diffusive-like redistribution in state-changing collisions between Rydberg atoms and ground state atoms / P. Geppert [et al.] // Nat. Comm. — 2021. — Vol. 12. — P. 1–9.

12. Ionization of Rydberg atoms by blackbody radiation / I. Beterov [et al.] // New J. Phys. — 2009. — Vol. 11. — P. 013052.

13. Creation of Rydberg polarons in a Bose gas / F. Camargo [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2018. — Vol. 120. — P. 083401.

14. Mg I emission lines at 12 and 18 μm in K giants / J. Sundqvist [et al.] // Astron. Astrophys. — 2008. — Vol. 486. — P. 985–993.

15. Radiative and collisional processes in translationally cold samples of hydrogen Rydberg atoms studied in an electrostatic trap / C. Seiler [et al.] // J. Phys. B. — 2016. — Vol. 49. — P. 094006.

16. *Червинская А.С., Елфимов С.В., Дорофеев Д.Л., Чернов В.Е., Зон Б.А.* Силы осцилляторов ридберговских состояний NaHe // Оптика и спектроскопия. — 2017. — Т. 122. — С. 720—725.

17. *Elfimov S.V, Dorofeev D.L, Chervinskaya A.S, Zon B. A.* Spectroscopic constants and potential-energy curves for the Rydberg states of NaHe // J. Quant. Spectrosc. Radiat. — 2019. — Vol. 235. — P. 120–126.

18. *Chervinskaya A.S., Dorofeev D.L., Elfimov S.V., Zon B.A.* Optimisation of the dipole-Coulomb approximation for high-l Rydberg states of polar molecules // Mol. Phys. — 2020. — Vol. 118. — P. e1659433.

19. *Червинская А., Дорофеев Д., Зон Б.* Диффузионная динамика ридберговских состояний в поле излучения с непрерывным спектром // Оптика и спектроскопия. — 2021. — Т. 129. — С. 813—818.

20. *Chervinskaya A. S.*, *Dorofeev D. L.*, *Zon B. A.* Redistribution of the Rydberg State Population Induced by Continuous-Spectrum Radiation // Atoms. — 2021. — Vol. 9. — P. 55.

21. *Chervinskaya A.S., Elfimov S.V., Dorofeev D.L., Chernov V.E., Zon B.A.* Oscillator strengths for Rydberg states in CaF and NaHe // The 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Praha, Czech Republic, August 30 – September 3: Book of Abstracts. — 2016. — P. 147.

22. *Chervinskaya A. S.*, *Elfimov S. V.*, *Dorofeev D. L.* Oscillator strengths for Rydberg states in CaF and NaHe // The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain, September 2 – 7: Book of Abstracts. — 2018. — P. 147.

23. *Chervinskaya A.S., Elfimov S.V., Dorofeev D.L., Chernov V.E.* Optimization of dipole-Couloumb approximation for non-penetrating Rydberg states of polar molecules // The XIX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, July 1-5, 2019, Nizhny Novgorod: Abstracts of Reports. — 2019. — P. 119.

24. Molecular applications of quantum defect theory / ed. by C. Jungen. — NY, Taylor & Francis, 1996.

25. Formation of nucleobases in a Miller–Urey reducing atmosphere / M. Ferus [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 2017. — Vol. 114. — P. 4306–4311.

26. *Arif M.*, *Jungen C.*, *Roche A.* The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 106. — P. 4102–4118.

27. *Du N. Y.*, *Greene C. H.* Interaction between a Rydberg atom and neutral perturbers // Phys. Rev. A. — 1987. — Vol. 36. — P. 971.

28. *Jungen C.*, *Roche A. L.* Quantum defect theory of dipole-mixed Rydberg states in CaF // Can. J. Phys. — 2001. — Vol. 79. — P. 287–298.

29. A quantum defect model for the s, p, d, and f Rydberg series of CaF / J. J. Kay [et al.] // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 114313.

30. *Kirrander A.*, *Child M. S.*, *Stolyarov A. V. Ab initio* and quantum-defect calculations for the Rydberg states of ArH // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 8. — P. 247–255.

31. *Alcheev P.*, *Chernov V.*, *Zon B.* Oscillator strengths for Rydberg states in the polar molecule NeH // J. Mol. Spectrosc. — 2002. — Vol. 211. — P. 71–81.

32. Oscillator strengths for Rydberg states in ArH calculated in QDT approximation / P. Alcheev [et al.] // J. Mol. Spectrosc. — 2003. — Vol. 218. — P. 190–196.

33. *Chernov V.*, *Manakov N.*, *Starace A. F.* Exact analytic relation between quantum defects and scattering phases with applications to Green's functions in quantum defect theory // Eur. Phys. J. D. — 2000. — Vol. 8. — P. 347–359.

34. Method of the reduced-added Green function in the calculation of atomic polarizabilities / V. E. Chernov [et al.] // Phys. Rev. A. — 2005. — Vol. 71. — P. 022505.

35. Метод квантово-дефектной функции Грина для вычисления динамических поляризуемостей атомов / Д. Дорофеев [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2005. — Т. 99, № 4. — С. 562—566.

36. *Зон Б.*, *Кретинин И.*, *Чернов В.* Поляризуемости компонент тонкой структуры низковозбужденных состояний атомов F, C_1 и Br // Оптика и спектроскопия. — 2006. — Т. 101, № 4. — С. 533—539.

37. Infrared transitions and oscillator strengths of Ca and Mg / S. Civiš [et al.] // Astron. Astrophys. — 2013. — Vol. 554. — A24.

38. Li I spectra in the 4.65–8.33 micron range: high-L states and oscillator strengths / S. Civiš [et al.] // Astron. Astrophys. — 2012. — Vol. 545. — A61.

39. Potassium spectra in the 700–7000 cm^{-1} domain: Transitions involving f-, g-, and h-states / S. Civiš [et al.] // Astron. Astrophys. — 2012. — Vol. 541. — A125.

40. FTIR laboratory measurement of O I spectra in the 0.77–12.5 μm spectral range: Rydberg states and oscillator strengths / S. Civiš [et al.] // Astrophys. J. Suppl. S. — 2018. — Vol. 239. — P. 11.

41. FTIR laboratory measurement of Ne I Rydberg states in 1.43-14.3 μm spectral range / P. Kubelı'k [et al.] // Astron. Astrophys. — 2015. — Vol. 582. — A12.

42. Argon FTIR spectra between 800 and 2000 cm^{-1}: h-and i-levels and transition probabilities / P. Kubelı'k [et al.] // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 2016. — Vol. 182. — P. 337–345.

43. Blackbody-radiation-induced photodetachment of dipole-bound anions / V. Chernov [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 426. — P. 30–32.

44. *Chernov V.*, *Danilyan A.*, *Zon B.* Electron exchange between a dipole-bound anion and a polar molecule and dimer formation in dipole-bound anions // Phys. Rev. A. — 2009. — Vol. 80. — P. 022702.

45. *Buckingham A. D.*, *Disch R. L.*, *Dunmur D. A.* Quadrupole moments of some simple molecules // Journal of the American Chemical Society. — 1968. — Vol. 90. — P. 3104–3107.

46. *Buckingham A.*, *Graham C.*, *Williams J.* Electric field-gradient-induced birefringence in N_2, C_2H_6, C_3H_6, C_{12}, N_2O and CH_3F // Mol. Phys. — 1983. — Vol. 49. — P. 703–710.

47. *C. Graham D. A. Imrie R. E. R.* Measurement of the electric quadrupole moments of CO_2, CO, N_2, C_{12} and BF_3 // Mol. Phys. — 1998. — Vol. 93. — P. 49–56.

48. *Graham C.*, *Pierrus J.*, *Raab R.* Measurement of the electric quadrupole moments of CO_2, CO and N_2 // Mol. Phys. — 1989. — Vol. 67. — P. 939–955.

49. *Chetty N.*, *Couling V. W.* Measurement of the electric quadrupole moment of N_2O // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 144307.

50. *Chetty N.*, *Couling V. W.* Measurement of the electric quadrupole moment of CO // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 164307.

51. *Gramada A.*, *Bourne P. E.* Resolving a distribution of charge into intrinsic multipole moments: A rankwise distributed multipole analysis // Phys. Rev. E. — 2008. — Vol. 78. — P. 066601.

52. *Kornev A. S.*, *Semiletov I. M.*, *Zon B. A.* The influence of a permanent dipole moment on the tunnelling ionization of a CO molecule // Laser Phys. — 2016. — Vol. 26. — P. 055302.

53. *Merkt F.* Molecules in high Rydberg states // Annu. Rev. Phys. Chem. — 1997. — Vol. 48. — P. 675–709.

54. A stable compound of helium and sodium at high pressure / X. Dong [et al.] // Nat. Chem. — 2017. — Vol. 9. — P. 440–445.

55. Emission spectra of alkali-metal (K, Na, Li)-He exciplexes in cold helium gas / K. Enomoto [et al.] // Phys. Rev. A. — 2004. — Vol. 69. — P. 012501.

56. *Pascale J.* Use of l-dependent pseudopotentials in the study of alkali-metal-atom—He systems. The adiabatic molecular potentials // Phys. Rev. A. — 1983. — Vol. 28. — P. 632.

57. *Jungen M.*, *Staemmler V.* Potential energy curves for the Rydberg states of LiHe and the spectrum of Li atoms interacting with He gas // J. Phys. B. — 1988. — Vol. 21. — P. 463.

58. Optical transitions in excited alkali + rare-gas collision molecules and related interatomic potentials / W. Behmenburg [et al.] // J. Phys. B. — 1996. — Vol. 29. — P. 3891.

59. Undulations of the potential-energy curves for highly excited electronic states in diatomic molecules related to the atomic orbital undulations / A. Yiannopoulou [et al.] // Phys. Rev. A. — 1999. — Vol. 59. — P. 1178.

60. *Geum N.*, *Jeung G.-H.* Undulating potential curves of the Rydberg states of NaHe // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 333. — P. 314–318.

61. *Krauss M.*, *Maldonado P.*, *Wahl A. C.* Interaction energy curves of LiHe and NaHe ($X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$) and $X^1\Sigma^+$ ions // J. Chem. Phys. — 1971. — Vol. 54. — P. 4944–4953.

62. *Hanssen J.*, *McCarroll R.*, *Valiron P.* Model potential calculations of the Na-He system // J. Phys. B. — 1979. — Vol. 12. — P. 899.

63. *Patil S.* Adiabatic potentials for alkali–inert gas systems in the ground state // J. Chem. Phys. — 1991. — Vol. 94. — P. 8089–8095.

64. Potentials for some rare gas and alkali-helium systems calculated from the surface integral method / U. Kleinekathöfer [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 249. — P. 257–263.

65. *Lee B. S.*, *Lee S. Y. Ab initio* calculations on alkali atom-rare gas Van der Waals clusters // J. Korean Chem. Soc. — 2000. — Vol. 44. — P. 190–193.

66. Collisional broadening of alkali doublets by helium perturbers / D. F. T. Mullamphy [et al.] // J. Phys. B. — 2007. — Vol. 40. — P. 1141–1152.

67. Far-wing profile of photoabsorption spectra of Na (3s–3p) atoms perturbed by helium / K. Alioua [et al.] // J. Phys. B. — 2008. — Vol. 41. — P. 175102.

68. *Голубков Г.*, *Голубков М.* Потенциальные энергии квазимолекулы Na**+ He // Химическая физика. — 2010. — Т. 29. — С. 14—26.

69. *Chattopadhyay A.* Spectroscopic features of the low-lying electronic states of some sodium–helium and potassium–helium Van der Waals systems // J. Phys. B. — 2011. — Vol. 44. — P. 165101.

70. Потенциальные энергии квазимолекулы K**+ He / Н. Малышев [и др.] // Химическая физика. — 2011. — Т. 30. — С. 57—66.

71. *Chattopadhyay A.* Spectroscopic properties of the low-lying electronic states of $RbHe_n$ ($n = 1, 2$) and their comparison with lighter alkali metal-helium systems // J. Phys. B. — 2012. — Vol. 45. — P. 035101.

72. Photoabsorption profile and satellite features of the potassium 4s $\rightarrow$ 4p transition perturbed by ground-state helium atoms / H. Boutarfa [et al.] // Phys. Rev. A. — 2012. — Vol. 86. — P. 052504.

73. *Dell'Angelo D.*, *Guillon G.*, *Viel A.* Excited Li and Na in He_n: Influence of the dimer potential energy curves // J. Chem. Phys. — 2012. — Vol. 136. — P. 114308.

74. Shifts in the ESR spectra of alkali-metal atoms (Li, Na, K, Rb) on helium nanodroplets / A. W. Hauser [et al.] // ChemPhysChem. — 2013. — Vol. 14. — P. 716.

75. Theoretical investigation of the electronic properties of alkali atoms interacting with helium rare gas using a pseudopotential approach. / M. Ben Hadj Ayed [et al.] // Theor. Chem. Acc. — 2018. — Vol. 137.

76. *Havey M.*, *Frolking S.*, *Wright J. J.* Experimental Potentials for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ States of NaHe // Phys. Rev. Lett. — 1980. — Vol. 45. — P. 1783.

77. *Theodorakopoulos G.*, *Petsalakis I. D.* Potential energy curves and radiative lifetimes of Rydberg states of NaHe // J. Phys. B. — 1993. — Vol. 26. — P. 4367.

78. *Kontar S.*, *Korek M.* Theoretical calculation of the electronic states below 326 000 cm^{-1} of the NaHe molecule // Can. J. Phys. — 2015. — Vol. 93. — P. 1606–1614.

79. *Kaulakis B.* Diffusion ionization of Rydberg atoms due to black-body radiation // JETP Lett. — 1988. — Vol. 47.

80. Ionization of Rydberg atoms / C. Burkhardt [et al.] // Phys. Rev. A. — 1986. — Vol. 34. — P. 80.

81. *Ryabtsev I. I.*, *Tretyakov D. B.*, *Beterov I. I.* Applicability of Rydberg atoms to quantum computers // J. Phys. B. — 2005. — Vol. 38. — S421.

82. Ionization of sodium and rubidium nS, nP, and nD Rydberg atoms by blackbody radiation / I. Beterov [et al.] // Phys. Rev. A. — 2007. — Vol. 75. — P. 052720.

83. Collisional and radiative processes in adiabatic deceleration, deflection, and off-axis trapping of a Rydberg atom beam / C. Seiler [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 106. — P. 073003.

84. *Anderson S. E.*, *Younge K.*, *Raithel G.* Trapping Rydberg atoms in an optical lattice // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 263001.

85. AC-Stark shift and photoionization of Rydberg atoms in an optical dipole trap / F. Markert [et al.] // New J. Phys. — 2010. — Vol. 12. — P. 113003.

86. Анализ стохастических уравнений типа Фоккера-Планка с переменными граничными условиями в элементарном процессе столкновительной ионизации / Н. Безуглов [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2001. — Т. 91. — С. 25.

87. Квазиклассическое описание стохастической динамики ридберговского электрона в двухатомном квазимолекулярном комплексе / Н. Н. Безуглов [и др.] // Оптика и спектроскопия. — 2002. — Т. 93. — С. 721—730.

88. Collisional and thermal ionization of sodium Rydberg atoms: II. Theory for nS, nP and nD states with $n = 5 - 25$ / K. Miculis [et al.] // J. Phys. B. — 2005. — Vol. 38. — P. 1811.

89. *Kaulakys B.*, *Ciziunas A.* A theoretical determination of the diffusion-like ionisation time of Rydberg atoms // J. Phys. B. — 1987. — Vol. 20. — P. 1031.

90. *Биберман Л. М.*, *Воробьев В. С.*, *Якубов И. Т.* Низкотемпературная плазма с неравновесной ионизацией // УФН. — 1979. — Т. 128. — С. 233—271.

91. *Carlsson M.*, *Rutten R.*, *Shchukina N.* The formation of the Mg I emission features near 12 microns // Astron. Astrophys. — 1992. — Vol. 253. — P. 567–585.

92. *Bates D. R.*, *Damgaard A.* The calculation of the absolute strengths of spectral lines // Philos. Trans. Royal Soc. A Math. Phys. Sci. — 1949. — Vol. 242. — P. 101–122.

93. *Seaton M. J.* The quantum defect method // Mon. Notices Royal Astron. Soc. — 1958. — Vol. 118. — P. 504–518.

94. *Burgess A.*, *Seaton M. J.* A general formula for the calculation of atomic photo-ionization cross sections // Mon. Notices Royal Astron. Soc. — 1960. — Vol. 120. — P. 121–151.

95. *Lu K. T.*, *Fano U.* Graphic analysis of perturbed Rydberg series // Phys. Rev. A. — 1970. — Vol. 2. — P. 81.

96. *Herzberg G.*, *Jungen C.* Rydberg series and ionization potential of the H_2-molecule // J. Mol. Spectrosc. — 1972. — Vol. 41. — P. 425–486.

97. *Kornev A. S.*, *Zon B. A.* Rydberg spectra of atoms and positive ions in the Thomas–Fermi model // J. Phys. B. — 2003. — Vol. 36. — P. 4027.

98. Frequency-dependent polarizabilities of diatomic molecules: Density functional theory and *ab initio* methods compared with quantum-defect Green function technique / A. S. Kornev [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2018. — Vol. 711. — P. 42–47.

99. *Du N. Y.*, *Greene C. H.* Interaction between a Rydberg atom and neutral perturbers // Phys. Rev. A. — 1987. — Vol. 36. — P. 971.

100. *Arif M.*, *Jungen C.*, *Roche A. L.* The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory // J. Chem. Phys. — 1997. — Vol. 106. — P. 4102–4118.

101. *Bateman H.* Higher transcendental functions. Vol. I–III. — McGraw-Hill Book Company, 1953.

102. Molecular polarizability in quantum defect theory: polar molecules / E. Akindinova [et al.] // Physical Review A. — 2010. — Vol. 81. — P. 042517.

103. *Viehland L. A.* Interaction potentials for the alkali ion—rare-gas systems // Chem. Phys. — 1984. — Vol. 85. — P. 291–305.

104. *Martin I.*, *Charro E.*, *Lavin C.* Study of Rydberg transitions in NaHe // Mol. Phys. — 2002. — Vol. 100. — P. 465–473.

105. *Комаров И. В.*, *Пономарев Л. И.*, *Славянов С. Ю.* Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. — М.: Наука, 1976.

106. *Baber W.*, *Hasse H.* The two centre problem in wave mechanics // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Vol. 31. — Cambridge University Press. 1935. — P. 564–581.

107. *Jaffe G.* Zur theorie des Wasserstoffmolekülions // Zeitschrift für Physik. — 1934. — Vol. 87. — P. 535–544.

108. *Elfimov S. V.*, *Dorofeev D. L.*, *Zon B. A.* Multichannel quantum defect theory for polar molecules // Phys. Rev. A. — 2014. — Vol. 89. — P. 022507.

109. *Elfimov S. V.*, *Dorofeev D. L.*, *Zon B. A.* Radiative transitions between Rydberg states of polar diatomic molecule. Part I: Linearly polarized light // J. Mol. Spectrosc. — 2015. — Vol. 317. — P. 63–70.

110. *Jungen C.*, *Roche A.*, *Arif M.* The Rydberg spectrum of ArH and KrH: calculation by R–matrix and generalized quantum defect theory // Philos. Trans. R. Soc. A. — 1997. — Vol. 355. — P. 1481–1506.

111. Quantum defect theory of dipole and vibronic mixing in Rydberg states of CaF / R. Field [et al.] // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 184314.

112. Quantum defect theory of dipole and vibronic mixing in Rydberg states of CaF / R. Field [et al.] // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 122. — P. 184314.

113. Model-potential methods for the calculation of atom-rare-gas interaction: application to the H-He system / P. Valiron [et al.] // J. Phys. B. — 1979. — Vol. 12. — P. 53.

114. Ions in solutions: Determining their polarizabilities from first-principles / J. J. Molina [et al.] // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134. — P. 014511.

115. *Bottcher C.*, *Dalgarno A.* A constructive model potential method for atomic interactions // Philos. Trans. R. Soc. A. — 1974. — Vol. 340. — P. 187–198.

116. *Kita S.*, *Hattori T.*, *Shimakura N.* Excitation Mechanisms in Moderate-Energy Na^+–He and K^+–He Collisions // J. Phys. Soc. Japan. — 2015. — Vol. 84. — P. 014301.

117. *Schweizer W.*, *Faßbinder P.*, *Gonzalez-Ferez R.* Model potentials for alkali metal atoms and Li-like ions // At. Data Nucl. Data Tables. — 1999. — Vol. 72. — P. 33–55.

118. *Altunata S. N.*, *Coy S. L.*, *Field R. W.* Properties of nearly one-electron molecules. II. Application to the Rydberg spectrum of CaF // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123. — P. 084319.

119. *Kleinekathöfer U.*, *Lewerenz M.*, *Mladenović M.* Long range binding in alkali-helium pairs // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 4717.

120. *Zbiri M.*, *Daul C.* Investigating the M* He exciplexes, M={Li, Na, K, Rb, Cs, Fr}: Density functional approach // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 121. — P. 11625–11628.

121. NIST, Atomic spectra database (2019). — `https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database`.

122. *Bayfield J.*, *Koch P.* Multiphoton ionization of highly excited hydrogen atoms // Phys. Rev. Lett. — 1974. — Vol. 33. — P. 258.

123. *Koch P.*, *Van Leeuwen K.* The importance of resonances in microwave "ionization" of excited hydrogen atoms // Phys. Rep. — 1995. — Vol. 255. — P. 289–403.

124. *Делоне Н.*, *Зон Б.*, *Крайнов В.* Диффузионный механизм ионизации высоковозбужденных атомов в переменном электромагнитном поле // ЖЭТФ. — 1978. — Т. 75. — С. 445.

125. Microwave ionization of H-atoms: breakdown of classical dynamics for high frequencies / E. Galvez [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 2011.

126. New photoelectric ionization peak in the hydrogen atom / G. Casati [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 57. — P. 823.

127. *Casati G.*, *Guarneri I.*, *Shepelyansky D.* Exponential photonic localization for the hydrogen atom in a monochromatic field // Phys. Rev. A. — 1987. — Vol. 36. — P. 3501.

128. *Делоне Н. Б.*, *Крайнов В. П.*, *Шепелянский Д. Л.* Высоковозбужденный атом в электромагнитном поле // УФН. — 1983. — Т. 140, № 7. — С. 355—392.

129. Relevance of classical chaos in quantum mechanics: The hydrogen atom in a monochromatic field / G. Casati [et al.] // Phys. Rep. — 1987. — Vol. 154. — P. 77–123.

130. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — Рипол Классик, 2013.

131. Photoionization by blackbody radiation / W. P. Spencer [et al.] // Phys. Rev. A. — 1982. — Vol. 26. — P. 1490.

132. *Ландау Л.*, *Лифшиц Е.*, *Питаевский Л.* Теоретическая физика. Том III. Квантовая механика. — Физматлит, 2002.

133. *Давыдкин В.*, *Зон Б.* Радиационные и поляризационные характеристики ридберговских состояний атомов // Оптика и спектроскопия. — 1981. — Т. 51, № 1. — С. 25—30.

134. *Davydkin V.*, *Ovsyannikov V.*, *Zon B.* Oscillator strengths, polarizabilities, and hyperpolarizabilities of Rydberg states // Laser Phys. — 1993. — Vol. 3. — P. 449–461.

135. *Гореславский С.*, *Делоне Н.*, *Крайнов В.* Вероятности радиационных переходов между высоковозбужденными атомными состояниями // ЖЭТФ. — 1982. — Т. 82. — С. 1789—1797.

136. *Делоне Н. Б.*, *Федоров М. В.* Многофотонная ионизация атомов: новые эффекты // УФН. — 1989. — Т. 158, № 6. — С. 215—253.

137. *Delone N.*, *Goreslavsky S.*, *Krainov V.* Dipole matrix elements in the quasi-classical approximation // J. Phys. B. — 1994. — Vol. 27. — P. 4403.

138. *Ландау Л.*, *Лифшиц Е.*, *Питаевский Л.* Теоретическая физика. Том X. Физическая кинетика. — Физматлит, 2002.

139. *Gulyaev S.*, *Nefedov S.* Populations of Rydberg states of atoms in nebulae // Astronomische Nachrichten. — 1991. — Vol. 312. — P. 27–31.

140. Positron scattering from noble gases / R. McEachran [et al.] // J. Phys. B. — 1977. — Vol. 10. — P. 663.

Приложение А

Точность слагаемых в гамильтониане (2.1)

Рассмотрим точность каждого слагаемого в потенциале в гамильтониане (2.1).

Чтобы оценить точность потенциала $V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He}}$ (2.2), сравним его с альтернативными:

$$V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He}}(R) = ae^{-bR} - \left(\frac{\alpha_1}{2R^4} + \frac{\alpha_1^{(2)}}{2R^6}\right) f_1^2(R); \tag{A.1}$$

$$V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He}}(R) = ae^{-bR} - cR^d e^{-gR} - \left(\frac{\alpha_1}{2R^4} + \frac{\alpha_1^{(2)}}{2R^6}\right) f_1^2(R); \tag{A.2}$$

$$V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He}}(R) = ae^{-bR} - \left(\frac{\alpha_1}{2R^4} + \frac{\alpha_1^{(2)}}{2R^6} + \frac{\alpha_1^{(3)}}{2R^8}\right) f_1^2(R); \tag{A.3}$$

Здесь квадрупольные и октупольные поляризуемости гелия $\alpha_1^{(2)} = 2.326$ и $\alpha_1^{(3)} = 10$, соответственно [140]. Параметры a, b, c, d и g в потенциале получены из экспериментальных данных [116]. Результаты представлены в Таблице А.1 и Рис. А.1. Можно заметить, что расхождение между потенциалам порядка 20 см$^{-1}$ (при $R = 4.4$ а.е.), что можно использовать для оценки точности $V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He}}$.

Теперь рассмотрим потенциал $V_{\mathrm{He},e}(r_1)$ (2.3). Для проверки его точности

Таблица А.1. Параметры в потенциалах (2.2, А.1 – А.3)

Уравнения	a	b	c	d	g
(2.2)	45.31	2.485	–	–	–
(А.1)	50.57	2.488	–	–	–
(А.2)	56.44	2.498	7862.31	4.84	8.89
(А.3)	57.23	2.508	–	–	–

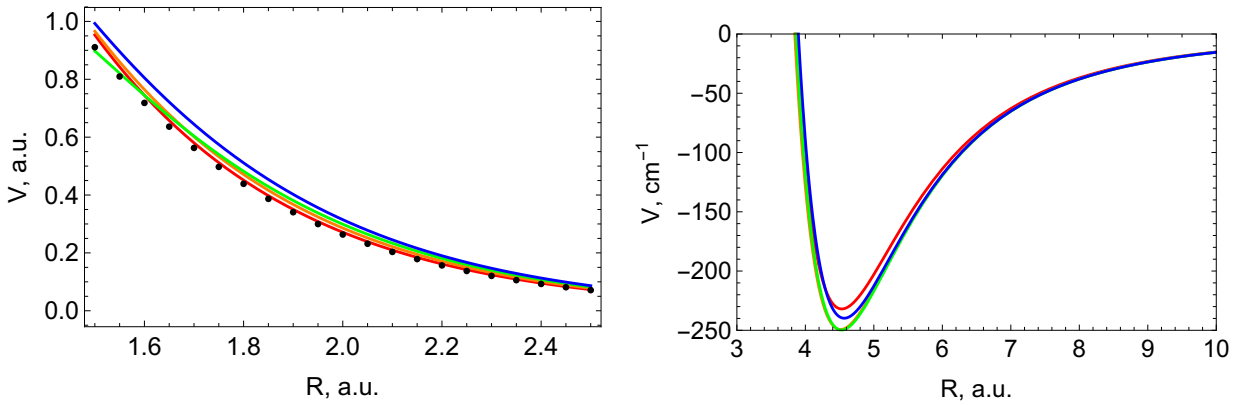

Рис. A.1. Потенциал $V_{\mathrm{Na^+,He}}$. Экспериментальные значения [116] (черные точки) и модельный потенциал (2.2, A.1–A.3) (красные, оранжевые, зеленые и синие линии соответственно; на правом графике зеленые и оранжевые линии совпадают). Параметры модельных потенциалов приведены в Таблицах. 2.1 и A.1.

в данной работе был рассчитан спектр для потенциала NaHe (2.3) с модифицированной функцией обрезки [113]:

$$V_{\mathrm{He},e}(r_1) = -\frac{(2+3.38r_1)e^{-3.38r_1}}{r_1} - \frac{\alpha_1}{2r_1^4}\left(1 - \sum_{k=0}^{5}\frac{1}{k!}\left(\frac{r_1}{0.16546}\right)^k e^{-\frac{r_1}{0.16546}}\right) \quad (A.4)$$

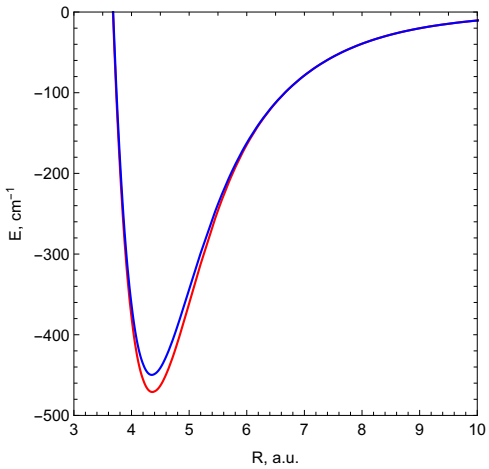

Рис. A.2. Сравнение КПЭ для состояния $A^2\Pi(\pi 3p)$, полученных из потенциалов (2.3) и (A.4), красная и голубая линия, соответственно.

Соответствующие КПЭ представлены на Рис. A.2. Они дают равновесные межъядерные расстояния $R = 4.27$ а.е. и 4.25 а.е. и глубину ямы $D_e = 472$ см$^{-1}$

и 450 см$^{-1}$ для (2.3) и (A.4), соответственно. Расхождение значений D_e составляет примерно 22 см$^{-1}$, что дает оценку точности $V_{\mathrm{He},e}(r_1)$. Можно видеть, что эти результаты для состояния $A^2\Pi(\pi 3p)$ находятся в пределах экспериментальной погрешности [76] и соответствуют экспериментальному значению $D_e = 480 \pm 50$ см$^{-1}$ лучше, чем большая часть других теоретических работ (см. Таблицу 2.2).

Чтобы проверить точность потенциала $V_{\mathrm{Na}^+,e}$ (3.4), в данной работе был рассчитан спектр атома Na, заданный гамильтонианом $T + V_{\mathrm{Na}^+,e}$ и сравнили его с данными NIST (см. Таблицу A.2). Как можно видеть, точность $V_{\mathrm{Na}^+,e}$ превосходна (среднеквадратичное отклонение уровней энергии от эксперимента составляет менее 5×10^{-5} а.е. $\simeq 10$ см$^{-1}$).

Потенциал $V_{\mathrm{Na}^+,\mathrm{He},e}$ (2.6) также вносит вклад в неточность расчетов, потому что, с одной стороны, функции обрезки (2.4) приближенно характеризуют взаимодействия электронов, а с другой стороны, этот потенциал не включает в себя более высокие мультипольные члены, такие как гиперполяризуемость и т. д. Наши оценки показывают, что соответствующая погрешность составляет не более 10 см$^{-1}$.

Также имеет место неадиабатический вклад в энергию. Его можно систематически учесть, используя многоканальный метод квантового дефекта [108]. По нашей оценке для рассматриваемых невращательных состояний этот вклад не превышает нескольких обратных сантиметров, также, как и поправки, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

Таблица А.2. Сравнение рассчитанного спектра $V_{\mathrm{Na}^+,e}(r_2)$ с данными NIST [121]

nl	Энергия состояния, а.е.	
	Настоящая работа	NIST
3s	-0.188860057	-0.188857595
3p	-0.111520101	-0.1115604235
4s	-0.071672772	-0.07157753
3d	-0.055977803	-0.0559362555
4p	-0.051021971	-0.050938305
5s	-0.023154985	-0.0231317535
4d	-0.031498673	-0.03144192325
4f	-0.031251425	-0.03126799
5p	-0.029244687	-0.0291962475
6s	-0.015675379	-0.015661987
5d	-0.020144549	-0.0201056905
5f	-0.020001195	-0.02001052
6p	-0.018948119	-0.0189201175
7s	-0.011312381	-0.011304