На правах рукописи

Alephun

Червинская Анастасия Сергеевна

Спектроскопические характеристики и динамика процессов в ридберговских атомах и полярных молекулах

Специальность 1.3.3. Теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Воронеж — 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, доцент Чернов Владислав Евгеньевич
Научный консультант:	кандидат физико-математических наук Дорофеев Дмитрий Львович
Официальные оппоненты:	Пальчиков Виталий Геннадьевич, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико- технических и радиотехнических измерений», главный метрологический центр государственной службы времени и частоты, главный научный сотрудник
	Рябцев Игорь Ильич, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, лаборатория нелинейных резонансных процессов и лазерной диагностики, заведующий
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится 15 декабря 2022 г. в 13:10 на заседании диссертационного совета 24.2.288.03 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте университета: http://www.science.vsu.ru/.

Автореферат разослан «____» ____ 2022 г.

The

Учёный секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук

Голощапов Д.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Ридберговские состояния (PC) атомов и молекул интенсивно изучаются в течение последних нескольких десятилетий. Интерес к PC в значительной степени обусловлен необходимостью интерпретации линий переходов между ними в спектрах астрономических объектов. Высокая чувствительность PC к внешним полям и большие времена жизни делают PC привлекательными для потенциальных технологических применений, например, ридберговские атомы могут использоваться в качестве логических ключей в квантовом компьютере [1]. Особый интерес представляют PC 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 зачастую намного ниже, чем в экспериментальных измерениях. Для РС с высокими l эта проблема может быть 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). Существенно, 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 М 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 необходимо 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 PC (нахождение корректной асимптотики волновой функции PC 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 PC 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 PC.

3. Изучение диффузионной динамики PC 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 PC 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. Двенадцать 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 PC под действием излучения с непрерывным частотным спектром. Впервые получены аналитические оценки для временной 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 PC атома водорода.

Научная ценность и практическая значимость состоит в разработке методов, повышающих точность расчета спектроскопических характеристик PC, и позволяющих проанализировать динамику переходов между данными состояниями. Полученные результаты могут использоваться для интерпретации астрофи-

зических 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 PC 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 PC 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 временной 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:

 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.

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 (см. [A1– A5] в Списке основных публикаций по материалам диссертации), и 3 публикации в сборниках трудов и тезисов международных конференций (см. [A6–A8] в Списке основных публикаций по материалам диссертации).

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 информационных 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 Списка литературы. Общий объем диссертации 108 страниц, включая 24 рисунка и 9 таблиц. Список литературы включает 140 наименований на 16 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе описано ДКП и его использование для расчета сил осцилляторов эксимерной молекулы NaHe. Определено оптимальное положение начала отсчета для линейного остова. Произведено сравнение волновых функций и сил осцилляторов, получаемых в ДКП, с точным решением (для двухцентрового остова) и с численным расчетом (для трехцентрового остова) в зависимости от положения начала отсчета. Определено оптимальное положение начала отсчета для системы из N точечных зарядов. Исследован вклад квадрупольного потенциала остова в угловую часть волновой функции системы.

В разделе 1.1 кратко описаны основные положения теории квантового дефекта для атомов. Отмечена и объяснена необходимость модификации теории квантового дефекта для описания молекулярных состояний.

В разделе 1.2 описано ДКП для расчета спектра и сил осцилляторов молекулярных РС. Идея ДКП заключается в том, что в потенциале взаимодействия молекулярного остова с ридберговским электроном учитывается только кулоновское и дипольное взаимодействие. В соответствующем уравнении Шредингера переменные могут быть разделены, и его решение может быть записано аналитически в явном виде. Угловая функция представляет собой так называемую диполь-сферическую функцию [4]. В разделе 1.3 приведены результаты расчета сил осцилляторов полярной молекулы NaHe с использованием ДКП.

В разделе 1.4 описан оптимальный выбор начала отсчета для использования ДКП. Для того чтобы выбрать начало отсчета оптимальным образом, запишем мультипольное разложение потенциала V системы, предполагая, что он является

осесимметричным

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_{k} \frac{1}{r^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Q^{(k)} Y_{k0}^*(\theta, \phi),$$
(1)

где $Q^{(k)} - 2^k$ -польный электрический момент молекулярного остова.

Здесь и далее везде используются атомные единицы, за исключением случаев, где единицы специально указаны. В качестве критерия оптимальности положения начала отсчета мы выбираем скорость сходимости мультипольного разложения. Это требование непосредственно приводит к тому, что точность ДКП улучшится, если начало отсчета выбрано так, чтобы расстояние до наиболее удаленного заряда было минимальным. Это местоположение далее будет обозначаться как геометрический центр системы (ГЦ). В случае линейного остова ГЦ находится посередине между двумя крайними зарядами.

Далее рассмотрены примеры двухцентрового остова (на основе аналитического решения в терминах сфероидальных функций) и трехцентрового остова (на основе решения уравнения Шредингера методом конечных элементов), а также дана общая схема рассмотрения остова, состоящего из N точечных зарядов. На данных примерах показано, что выбранное в ГЦ начало координат оптимально для улучшения точности ДКП (см. Рис. 1).

В разделе 1.5 показано, что вклад квадрупольного момента остова в угловую часть волновой функции системы не стремится к нулю при увеличении расстояния между ридберговским электроном и остовом. Проведено асимптотическое разделение переменных для получения коэффициентов разложения угловой функции при $r \to \infty$.

В разделе 1.6 сформулированы основные выводы к первой главе.

Во второй главе описано построение модельного гамильтониана (2) для эксимерной молекулы NaHe. Далее с данным гамильтонианом численно интегрируется уравнение Шредингера методом конечных элементов. Изучены спектроскопические характеристики первых 38 состояний молекулы NaHe. Построены кривые потенциальной энергии (КПЭ) и распределение электронной плотности.



Рис. 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. (б) Угловая невязка ρ (эквивалентна стандартной метрике L^2 на единичной сфере) между двухцентровой волновой функцией ($Z_1 = 1.6, Z_2 = -0.6$, межцентровое расстояние R = 1, состояние $3d\sigma$) и диполь-кулоновской волновой функцией при r = 40 в зависимости от $a = |\mathbf{a}|$: невязка принимает минимальное значение при a = 0. Здесь и далее везде используются атомные единицы, за исключением случаев, где единицы специально указаны.

Подтверждено, что КПЭ высоких PC имеют несколько ям и барьеров на больших межъядерных расстояниях, обусловленных радиальными колебаниями электронной плотности PC атома натрия (см. Рис. 2).

В разделе 2.1 описана модель РС с двухцентровым эффективным гамильтонианом. Модельный гамильтониан для ридберговского электрона в молекуле NaHe построен по методу Ботчера и Далгарно:

$$H = T + V_{\text{Na}^+, \text{He}}(R) + V_{\text{He}, e}(r_1) + V_{\text{Na}^+, e}(r_2) + V_{\text{Na}^+, \text{He}, e}(r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, R), \quad (2)$$

где T – кинетическая энергия электрона, $r_{1(2)}$ – расстояния от ридберговского электрона до атомов Не и Na⁺, соответственно, $\theta_{1(2)}$ – углы между $\mathbf{r}_{1(2)}$ и межъядерной осью. Член $V_{\mathrm{Na}^+, \mathrm{He}}$ описывает взаимодействие иона Na⁺ и He:

$$V_{\rm Na^+, \, He}(R) = ae^{-bR} - \frac{\alpha_1}{2R^4},$$
(3)

где R – расстояние между ядрами, α_1 – дипольная поляризуемость He. Слагаемое $V_{\text{He},e}(r_1)$ описывает взаимодействие между ридберговским электроном и атомом He [16]

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



Рис. 2. Двухъямные КПЭ (кривые потенциальной энергии) возбужденных состояний NaHe

где $f_{1(2)}$ – функции обрезки. Взаимодействие $V_{\mathrm{Na}^+,e}(r_2)$ — потенциал ридберговского электрона в атоме Na [17]

$$V_{\mathrm{Na}^+,e}(r_2) = -\frac{10e^{-7.902r_2} + 23.51r_2e^{-2.688r_2} + 1}{r_2}.$$
(5)

Потенциал $V_{\text{Na}^+,\text{He},e}(r_1,r_2,\theta_1,\theta_2,R)$ описывает трехчастичное взаимодействие между ридберговским электроном, Na⁺ и He [18]:

$$V_{\mathrm{Na}^{+},\mathrm{He},e}(r_{1},r_{2},\theta_{1},\theta_{2},R) = \alpha_{1}f_{1}(r_{1})\frac{\cos\theta_{1}}{r_{1}^{2}R^{2}} - \frac{2\alpha_{2}f_{2}(r_{2})\alpha_{1}f_{1}(r_{1})}{R^{5}}\frac{\cos\theta_{2}}{r_{2}^{2}} + \frac{\alpha_{2}f_{2}(r_{2})\alpha_{1}f_{1}(r_{1})}{R^{3}r_{1}^{2}r_{2}^{2}}\left(2\cos\theta_{1}\cos\theta_{2} + \sin\theta_{1}\sin\theta_{2}\right)$$

где α_2 – дипольная поляризуемость Na⁺.

В разделе 2.2 приводятся и обсуждаются результаты численного интегрирования уравнения Шредингера с построенным модельным потенциалом для первых 38 состояний NaHe.

КПЭ для основного состояния $X^2\Sigma^+$ (σ 3s) молекулы NaHe можно интерпретировать как взаимодействие Ван-дер-Ваальса между нейтральным натрием и гелием. Это взаимодействие в основном отталкивающее, однако оно имеет яму с очень малой глубиной $3.0 \cdot 10^{-6}$ а.е. (0.66 см^{-1}) и положением равновесия 13.22 а.е., что удовлетворительно согласуется с другими работами. Следует подчеркнуть, что вышеупомянутое взаимодействие Ван-дер-Ваальса является чрезвычайно слабым при больших *R* 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 $A^2\Pi$ (π 3p) поведение КПЭ аналогично NaHe⁺. В этом состоянии электрон находится далеко от гелия, поэтому взаимодействие He и Na⁺ является доминирующим. Следует отметить, что $A^2\Pi$ (π 3p) является единственным состоянием NaHe, для которого имеются экспериментальные данные [19], и проведенный расчет дает наилучшее согласие с ними по сравнению с другими теоретическими работами. Для второго возбужденного состояния $B^2\Sigma^+$ (σ 3p) КПЭ снова в основном отталкивательная, как и для основного состояния, но имеет меньшую крутизну из-за диффузного распределения ридберговской электронной волновой функции вдоль межъядерной оси.

Проведенный в диссертации численный расчет подтверждает волнообразный (многоямный) характер КПЭ для некоторых состояний. Например, (см. Рис. 2) КПЭ для состояния $6^{2}\Sigma^{+}$ (σ 5s) содержит главную потенциальную яму при $R = 4.49, E = -348.06 \text{ см}^{-1}$ и вторую неглубокую яму при $R = 11.91, E = -0.31 \text{ см}^{-1}$. Аналогично, для состояния $10^{2}\Sigma^{+}$ (σ 6s) имеются ямы при R = 4.51 с $E = -268.39 \text{ см}^{-1}$ и R = 22.05 с E = 0.15 см⁻¹.

В разделе 2.3 сформулированы основные выводы ко второй главе.

В третьей главе изложена теоретическая модель диффузионного приближения с использованием уравнения Фоккера-Планка для описания перераспределения PC под действием излучения с непрерывным спектром. Произведено сопоставление диффузионного приближения с численным решением кинетических уравнений на примере атома натрия и атома водорода. Получены аналитические оценки для заселенности состояний, скорости ионизации и минимальной спектральной плотности излучения, необходимой для значительной ионизации. Проанализированы перераспределения заселенности в пространстве квантовых чисел n и l для атома водорода.

В разделе 3.1 описан механизм диффузионной ионизации и его особенности, возникающие в случае, если диффузионную ионизацию индуцирует излучение с

непрерывным спектром частот.

В разделе 3.2 описано моделирование атомных переходов под действием излучения с непрерывным спектром с помощью системы кинетических уравнений:

$$\frac{dN_{nl}}{dt} = \sum_{n'l'} V(n'l' \to nl) N_{n'l'} - N_{nl} \left(\sum_{n'l'} V(nl \to n'l') + W_i(nl) \right), \tag{6}$$

где N_{nl} — заселенность состояния nl, $V(nl \rightarrow n'l')$ — вероятность перехода $nl \rightarrow n'l'$, $W_i(nl)$ — вероятность прямой фотоионизации электрона из состояния nl.

В разделе 3.3 описано моделирование методом Монте-Карло атомных переходов под действием излучения с непрерывным спектром. Показано, что электрон совершает длительные блуждания по РС. Такие длительные случайные блуждания допускают эффективное описание этого процесса как процесса диффузии по состояниям, определяемого уравнением Фоккера-Планка.

В **разделе 3.4** описан переход от системы кинетических уравнений к уравнению Фоккера-Планка

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}A_nN - \frac{\partial}{\partial l}A_lN + \frac{\partial^2}{\partial n^2}B_{nn}N + 2\frac{\partial^2}{\partial n\partial l}B_{nl}N + \frac{\partial^2}{\partial l^2}B_{ll}N - (W_i + W_q)N, \quad (7)$$

где $A_{n/l}$ – коэффициенты дрейфа, $B_{nn/nl/ll}$ – коэффициенты диффузии, W_q – общая вероятность спонтанного перехода из состояния nl в какое-либо нижележащее состояние.

В разделе 3.5 приводятся результаты использования диффузионного приближения для описания диффузионной динамики заселенности s- и p- состояний атома Na под действием излучения с прямоугольным спектром. В рамках диффузионного приближения найдено аналитическое решение уравнения Фоккера–Планка (7), хорошо согласующееся с численным расчетом (Рис. 3).

В разделе 3.6 приводятся результаты использования диффузионного приближения для описания диффузионной динамики заселенности в атоме водорода



Рис. 3. Перераспределение заселенности состояний 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 $\rho = 4 \cdot 10^{-14}$. Точки — численное решение кинетических уравнений; сплошная линия — диффузионное приближение.



Рис. 4. 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, пунктирные линии — границы распространения заселенности.

по квантовым числам *n* и *l* под действием излучения с непрывным спектром. Динамика такой системы отражена на Рис. 4. Получены описывающие ее приближенные аналитические выражения.

В разделе 3.7 сформулированы основные выводы к третьей главе.

В Заключении приводятся основные результаты диссертации:

1. Предложено развитие теории диполь-кулоновского приближения в части оптимального выбора начала отсчета для неэлектронейтральных систем, позволяющее улучшить точность расчета спектроскопических характеристик ридберговских состояний.

2. 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.

3. На основе трехчастичного гамильтониана разработан полуаналитический метод модельного потенциала для расчета спектроскопических характеристик эксимерных молекул.

4. 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.

Список основных публикаций по материалам диссертации

- А1. 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.
- A2. Elfimov S.V, Dorofeev D.L, Chervinskaya A.S, Zon B. A. Spectroscopic constants and potential-energy curves for the Rydberg states of NaHe // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2019. Vol. 235. P. 120–126.
- A3. 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 // Molecular Physics. 2020. Vol. 118. P. e1659433.
- А4. 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.

- A5. *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.
- A6. 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.
- A7. Chervinskaya A. S., Elfimov S. V., Dorofeev D. L. The impact of multipole moments of the molecular core on the wave functions of Rydberg states at large distances // The 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Bilbao, Spain, September 2 – 7: Book of Abstracts. — 2018. — P. 147.
- A8. 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.

Работы [A1-A5] из списка опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Список цитированной литературы

- Morgado M., Whitlock S. Quantum simulation and computing with Rydberg-interacting qubits // AVS Quantum Science. — 2021. — Vol. 3. — P. 023501.
- 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.
- Seaton M. Quantum defect theory // Rep. Prog. Phys. 1983. Vol. 46. P. 167.

- 4. *Зон Б. А.* Ридберговские состояния в полярных молекулах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1992. Т. 102. С. 36—46.
- Watson J. K. G. Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states // Mol. Phys. — 1994. — Vol. 81. — P. 277–289.
- Buckingham A. D., Longuet-Higgins H. C. The quadrupole moments of dipolar molecules // Mol. Phys. — 1968. — Vol. 14. — P. 63–72.
- 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.
- The ab initio calculation of molecular electric, magnetic and geometric properties / R. Bast [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13. P. 2627–2651.
- *Tellinghuisen J.* Spectroscopy and excited state chemistry of excimer lasers // Applied Atomic Collision Physics; McDaniel, E.W.; Nighan, W.L., Eds. 2017. P. 251–272.
- 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.] // Nature Communications. 2021. Vol. 12. P. 1–9.
- Ionization of Rydberg atoms by blackbody radiation / I. Beterov [et al.] // New Journal of Physics. 2009. Vol. 11. P. 013052.
- Creation of Rydberg polarons in a Bose gas / F. Camargo [et al.] // Physical Review Letters. — 2018. — Vol. 120. — P. 083401.
- Mg I emission lines at 12 and 18 in K giants / J. Sundqvist [et al.] // Astronomy & Astrophysics. 2008. Vol. 486. P. 985–993.

- Radiative and collisional processes in translationally cold samples of hydrogen Rydberg atoms studied in an electrostatic trap / C. Seiler [et al.] // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. — 2016. — Vol. 49. — P. 094006.
- Model-potential methods for the calculation of atom-rare-gas interaction: application to the H-He system / P. Valiron [et al.] // Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. — 1979. — Vol. 12. — P. 53.
- Schweizer W., Faβbinder P., Gonzalez-Ferez R. Model potentials for alkali metal atoms and Li-like ions // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1999. — Vol. 72. — P. 33–55.
- 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.
- 19. *Havey M.*, *Frolking S.*, *Wright J. J.* Experimental Potentials for the $X^2\Sigma^+$ and $A^2\Pi$ States of NaHe // Physical Review Letters. 1980. Vol. 45. P. 1783.