

На правах рукописи



Елфимов Сергей Викторович

**Многоканальная теория квантового дефекта для
полярных молекул**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет".

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Дорофеев Дмитрий Львович

Официальные оппоненты: Столяров Андрей Владиславович,
доктор физико-математических наук,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», и. о. заведующего кафедрой лазерной химии.
Преображенский Михаил Артемьевич,
кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», доцент кафедры физики.

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»

Защита состоится «26» июня 2014 г. в 15¹⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», по адресу: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной библиотеке ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет» и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

доктор физико-математических наук,



Дроздин С. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования.

Спектроскопия высоковозбужденных состояний представляет собой важную область атомной и молекулярной спектроскопии. К ним относятся состояния с энергиями, близкими к порогу ионизации системы, известные как *ридберговские состояния*. 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 монополярный 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 ридберговских состояний позволяет получить информацию о свойствах остова системы.

Метод квантового дефекта был разработан Ситоном в классических работах [1, 2]. На его основе была развита многоканальная теория квантового дефекта (MQDT, multichannel quantum defect theory), учитывающая взаимодействие ридберговских состояний, относящихся к разным уровням остова. MQDT получила широкое применение как для атомов, так и для молекул.

Обобщенное теоретическое описание высоковозбужденных атомных и молекулярных ридберговских состояний имеет важное значение для интерпретации спектров астрономических объектов. В лабораторных условиях ридберговские состояния получают вплоть до значений главного квантового числа $n \simeq 300$ [3]. Высокая чувствительность ридберговских состояний к внешним полям и их дальнедействующие взаимодействия являются очень привлекательными для технологических приложений, например, таких как квантовые вы-

числения [4]. Особую группу ридберговских состояний образуют состояния с высокими значениями орбитального момента l . Их волновые функции слабо перекрываются с волновыми функциями остовных электронов, поэтому эти состояния принято называть *непроникающими*. Спектры непроникающих ридберговских состояний представляют существенный интерес, потому что их интерпретация позволяет определять с высокой точностью свойства остова (атомного или молекулярного). Непроникающие ридберговские состояния ответственны за аномальное повышение времени жизни высоких ридберговских состояний важных для *zero electron kinetic energy* (ZEKE) и *mass analyzed threshold ionization* (МАТИ) спектроскопий. Этот эффект наблюдается не только для атомов и простых молекул, но и для больших многоатомных молекул [5]. В то же время, даже небольшие квантовые дефекты непроникающих ридберговских состояний имеют важное значение для процессов полевой ионизации, так как значение квантового дефекта определяет механизм ионизации [6].

Недавняя идентификация ряда новых ридберговских серий с высокими значениями l в атомных спектрах [7] позволяет ожидать появления точных спектроскопических данных и для молекулярных непроникающих ридберговских состояний, что вызывает потребность в разработке соответствующих теоретических методов.

Вместе с тем, оксид серы SO и его катион SO⁺ представляют большой интерес для ряда химических и астрофизических задач. В частности, они наблюдались в межзвездных облаках и планетарных атмосферах, таких как атмосфера Юпитера и тропосфера Земли, где они выступают важным звеном в атмосферных химических процессах [8]. К сожалению, традиционные техники *ab initio* являются неэффективными для расчета спектра и волновых функций высоковозбужденных состояний. В связи с этим возникает потребность в разработке техники, основанной на методе квантового дефекта.

Цель диссертационной работы – обобщение MQDT для ридберговских состояний полярных молекул. В рамках данной цели выделяются следующие

конкретные задачи:

1. Построение общей классификации ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO. Получение асимптотических выражений для значений квантового дефекта. Проведение сравнительного анализа квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Оценка влияния ω -удвоения основных состояний на ридберговский электрон.
2. Разработка обобщенного MQDT подхода для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остова дипольного потенциала.
3. Оценка и оптимизация точности получаемых "сшитых" волновых функций. Получение аналитических выражений для невязки в прямом и обратном приближениях Борна-Оппенгеймера (ВО, "Born–Oppenheimer" и ИВО, "inverse Born–Oppenheimer"). Проведение численного расчета в промежуточной области и определение оптимального радиуса сшивания, обеспечивающего наилучшую точность волновой функции, на примере молекулы SO.

Научная новизна. В диссертации впервые построена общая классификация ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO, включающая области ВО, ИВО, промежуточную область и область исчезновения дипольного квантового дефекта. Произведены оценки энергетических границ указанных областей.

Впервые в рамках MQDT разработана техника сшивания волновых функций, получаемых в приближениях ВО и ИВО для полярных молекул, на примере молекулы SO. Проанализирована значимость отвязывания углового момен-

та ридберговского электрона от оси симметрии молекулярного остова. Обнаружено и исследовано резонансное поведение ридберговских термов, связанное с кратностью частот обращения ридберговского электрона, прецессии его орбиты и вращение молекулярного остова.

Впервые выполнена оценка точности волновых функций, получаемых методами MQDT. Это оценка базируется на расчете нормы невязки, получаемой при подстановке волновой функции в молекулярное уравнение Шредингера. Произведена оптимизация точности волновой функции путем определения оптимального радиуса сшивания для функции ВО и ИВО на примере молекулы SO.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы могут быть полезны для теоретического анализа явлений, связанных с ридберговскими состояниями полярных молекул, и в расчетах соответствующих молекулярных характеристик. В особенности, в тех случаях, когда важна точность волновой функции в дальней области, например, при расчете сил осцилляторов и сечений туннельной ионизации. Вместе с тем, расчеты спектра и волновых функций высоковозбужденных состояний оксида серы SO представляют большой интерес для ряда химических и астрофизических задач.

Положения, выносимые на защиту:

1. Общая классификация ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO. Асимптотические выражения для значения квантового дефекта. Сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Оценка влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон. Вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект является пренебрежимо малым.
2. Обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы на приме-

ре молекулы SO с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала.

3. Оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций на примере молекулы SO.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Научная сессия Воронежского государственного университета (2012)
2. 22nd Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS 2011) 29 August - 02 September, Dijon, France
3. XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX) 23 - 27 Сентября, 2013, Воронеж, Россия

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 4 печатных работах, из них 2 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК [A1, A2] и 2 публикации в сборниках трудов и тезисов конференций [A3, A4] .

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 определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 3 глав, заключения и библиографии.

В первой главе дан обзор ридберговских состояний полярных молекул на основе прямого приближения Борна-Оппенгеймера (ВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых

из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Также показано, что вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект пренебрежимо мал.

Во второй главе дан классификации ридберговских состояний полярных молекул на основе обратного приближения Борна-Оппенгеймера (ИВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Даны оценки для влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон.

В третьей главе разработан обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы на примере молекулы SO с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала.

Общий объем диссертации 95 страниц, из них 85 страницы текста, включая 35 рисунков. Библиография включает 101 наименование на 10 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** дан обзор ридберговских состояний полярных молекул на основе прямого приближения Борна-Оппенгеймера (ВО). Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации угловой части гамильтониана

[9]. Также показано, что вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект пренебрежимо мал.

В разделе 1.1 представлен эффективный гамильтониан для ридберговских состояний полярной двухатомной молекулы:

$$H = H^+ + \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} - \frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r^3}, \quad (1)$$

где векторы \mathbf{r} и \mathbf{p} – радиус-вектор и импульс ридберговского электрона, \mathbf{d} – дипольный момент остова, H^+ – оператор центробежной энергии ядер:

$$H^+ = B\hat{\mathbf{N}}^2, \quad (2)$$

B – вращательная константа, $\hat{\mathbf{N}}$ – орбитальный момент ядер. Здесь и далее используется атомная система единиц.

В разделе 1.2 представлено прямое приближение Борна-Оппенгеймера, справедливое когда ридберговский электрон находится вблизи остова. В этом приближении движение ридберговского электрона можно рассматривать в молекулярной системе отсчета, приближенно считая эту систему неподвижной. При этом гамильтониан запишем в следующем виде:

$$H = BJ^2 + H_{BO}, \quad H_{BO} = \frac{p^2}{2} - \frac{d}{r^2} \cos \theta - \frac{1}{r}. \quad (3)$$

где θ – угол между \mathbf{d} и \mathbf{r} , \mathbf{p} – импульс ридберговского электрона в молекулярной системе отсчета. Это позволяет разделить переменные в стационарном уравнении Шредингера и искать волновую функцию в виде:

$$\Psi_{lm}^{\text{BO}} = R_{\nu lm}^{\text{BO}}(r) Z_{lm}^{\text{BO}}(\theta, \varphi, \Omega), \quad (4)$$

где Ω – углы Эйлера, определяющие пространственную ориентацию молекулы, θ и φ – сферические углы ридберговского электрона в молекулярной системе отсчета, ν , l , m – эффективное главное, орбитальное и азимутальное квантовые числа. Ψ_{lm}^{BO} будем называть кулон-дипольной функцией в приближении

Борна-Оппенгеймера. Угловую функцию для непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы можно записать в виде

$$Z_{lm}^{\text{BO}}(\theta, \varphi, \Omega) = \Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi), \quad (5)$$

где M и $\Lambda = \omega + m$ – проекции \mathbf{J} на лабораторную и молекулярную оси соответственно, компонента Φ связана с вращением всей молекулы и может быть выражена через D -функцию Вигнера

$$\Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega), \quad (6)$$

\tilde{Y} – диполь-сферические функции, которые можно разложить по обычным сферическим гармоникам:

$$\tilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=|m|}^{\infty} a_{\ell}^{(lm)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (7)$$

где коэффициенты $a_{\ell}^{(lm)}$ удовлетворяют уравнениям:

$$\begin{aligned} -2d \sum_{i'=\ell\pm 1} \left(\frac{2i'+1}{2\ell+1} \right)^{1/2} C_{i'010}^{\ell 0} C_{i'm10}^{\ell m} a_{i'}^{(lm)} \\ = [\lambda^{(lm)} - \ell(\ell+1)] a_{\ell}^{(lm)}, \end{aligned} \quad (8)$$

где λ – постоянная разделения. Если $d = 0$, то $\lambda^{(lm)} = l(l+1)$ для всех m . Если $d \neq 0$, то $\lambda^{(lm)}$ и набор коэффициентов $a_{i'}^{(lm)}$ можно найти численно, как собственные значения и собственные векторы системы (8) [9]. Значения $\lambda^{(lm)}$ можно выразить через эффективный орбитальный момент \tilde{l} :

$$\lambda^{(lm)} = \tilde{l}(\tilde{l}+1). \quad (9)$$

Радиальные функции удовлетворяют уравнению:

$$\Delta_r R + 2 \left[\frac{1}{r} + E \right] R - \frac{\lambda^{(lm)}}{r^2} R = 0, \quad (10)$$

где Δ_r – радиальная часть лапласиана. Решением этого уравнения является радиальная кулоновская функция с заменой целого значения l на нецелое \tilde{l} :

$$R_{\nu lm}^{\text{BO}}(r) = \frac{1}{\nu r} \left(\frac{n_r!}{\Gamma(n_r + \tilde{l} + 1)} \right)^{1/2} \left(\frac{2r}{\nu} \right)^{\tilde{l}+1} \quad (11)$$

$$\times \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right) L_{n_r}^{2\tilde{l}+1}\left(\frac{2r}{\nu}\right), \quad \nu = n_r + \tilde{l} + 1.$$

Здесь $n_r = 0, 1, \dots$ – радиальное квантовое число.

Для малых d и Q можно вывести следующие асимптотические выражения для соответствующих вкладов в квантовый дефект при $l > 0$ [10]:

$$\mu_d = -\frac{2(l(l+1) - 3m^2)}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)}d^2, \quad (12)$$

$$\mu_Q = \frac{2(l(l+1) - 3m^2)}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)}Q. \quad (13)$$

Для $l = 0$ $\mu_d \approx 2d^2/3$ и $\mu_Q = 0$.

В **разделе 1.3** обсуждаются квантовые дефекты и волновые функции, рассчитанные в приближении ВО для молекулы SO.

В **разделе 1.4** рассмотрено магнитное диполь-дипольное взаимодействие между остовом и ридберговским электроном:

$$H_M = \frac{\mu_B^2}{r^3}(\mathbf{L}^+ + 2\mathbf{S}^+)(\mathbf{1} + 2\mathbf{s}), \quad (14)$$

где μ_B – магнетон Бора, \mathbf{L}^+ , \mathbf{S}^+ , $\mathbf{1}$, \mathbf{s} – угловой момент и спин остовных электронов и ридберговского электрона. Соответствующий вклад в квантовый дефект, как правило, на несколько порядков меньше, чем μ_d и μ_Q из-за малости $\mu_B = e\hbar/(2mc) \simeq 1/274$.

В **разделе 1.5** сформулированы основные результаты первой главы.

Во **второй главе** дан обзор ридберговских состояний полярных молекул на основе обратного приближения Борна-Оппенгеймера (ИВО). Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации угловой части гамильтониана [11]. Даны оценки для влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон.

В **разделе 2.1** представлено обратное приближение Борна-Оппенгеймера, справедливое когда ридберговский электрон находится вдали от остова. В этом

случае полный момент остова $\mathbf{j} = \mathbf{J} - \mathbf{1}$ является хорошим квантовым числом, и волновую функцию можно взять в виде [11]

$$\Psi_{lj}^{\text{IBO}} = R_{\nu lj}^{\text{IBO}}(r) Z_{lj}^{\text{IBO}}(\theta', \varphi', \Omega), \quad (15)$$

где θ' и φ' – сферические углы ридберговского электрона в лабораторной системе отсчета. Угловая функция для полярной молекулы:

$$\begin{aligned} Z_{lj}^{\text{IBO}} &= \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{\ell_z, j_z} C_{jj_z \ell \ell_z}^{JM} \Phi_{j_z, \omega}^j(\Omega) Y_{\ell \ell_z}(\theta', \varphi') = \\ &= \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega \ell m'}^{J\Lambda} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) \Phi_{M, \Lambda}^J(\Omega), \end{aligned} \quad (16)$$

где коэффициенты $a_{\ell}^{(lj)}$ и значения \tilde{l} могут быть найдены с помощью решения системы:

$$\begin{aligned} -2d\omega \sqrt{\frac{(2j+1)(2\ell+1)}{j(j+1)}} \sum_{l''=\ell\pm 1} C_{\ell 0 1 0}^{l'' 0} W(j \ 1 \ \bar{s} \ l''; j \ \ell) a_{l''}^{(lj)} &= \\ &= [\ell(\ell+1) - \lambda^{(lj)}] a_{\ell}^{(lj)}, \end{aligned} \quad (17)$$

где W – тензор Рака, $\lambda^{(lj)} = \tilde{l}(\tilde{l}+1)$ – собственные значения системы (17). Наборы коэффициентов $a_{l''}^{(lj)}$ – собственные векторы, которые можно найти путем численного решения уравнения (17). Если $d = 0$, то $\lambda^{(lj)} = l(l+1)$, $a_{l''}^{(lj)} = \delta_{ll''}$, где $\delta_{ll''}$ – символ Кронекера. По аналогии с (12), (13), асимптотические выражения для дипольных и квадрупольных вкладов в квантовый дефект могут быть записаны в виде:

$$\mu_d = -\frac{2(2j+1)}{j(j+1)(2l+1)} \times \quad (18)$$

$$\begin{aligned} &\times (W^2(j \ 1 \ \bar{s} \ l - 1; j \ l) - W^2(j \ 1 \ \bar{s} \ l + 1; j \ l)) (d\omega)^2, \\ \mu_Q &= \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{l(l+1)(2l+1)^2} C_{j\omega 2 0}^{j\omega} C_{l 0 2 0}^{l 0} W(j \ 2 \ \bar{s} \ l; j \ l) Q. \end{aligned} \quad (19)$$

В разделе 2.2 обсуждаются квантовые дефекты и волновые функции, рассчитанные в приближении ИВО для молекулы SO.

В **разделе 2.3** рассмотрено на качественном уровне влияние остовного ω -удвоения на ридберговские состояния ряда полярных молекул. Дипольный квантовый дефект стремится к нулю, при значениях главного квантового числа, превышающих критическое значение:

$$n_\delta = (2\delta)^{-1/3} \quad (20)$$

где δ – величина расщепления остовного ω – дублета [12].

В **разделе 2.4** сформулированы основные результаты второй главы.

В **третьей главе** разработан обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала. Результаты представлены для молекулы SO.

В **разделе 3.1** изложен общий формализм MQDT. Вводится некоторое граничное значение $r = r_M$ и предполагается, что при $r < r_M$ выполняется приближение ВО, а при $r > r_M$ – ИВО. Тогда волновую функцию можно записать в виде:

$$\Psi = \begin{cases} \Psi^{\text{BO}}, & r < r_M, \\ \Psi^{\text{ИВО}}, & r > r_M, \end{cases} \quad (21)$$

где

$$\Psi^{\text{BO}} = \sum_{l,m} C_{lm} \Psi_{lm}^{\text{BO}}, \quad (22)$$

$$\Psi^{\text{ИВО}} = \sum_{l,j} C_{lj} \Psi_{lj}^{\text{ИВО}}. \quad (23)$$

Условия сшивания при $r = r_M$ функций (22) и (23):

$$\Psi^{\text{BO}} = \Psi^{\text{ИВО}}, \quad \frac{\partial}{\partial r} \Psi^{\text{BO}} = \frac{\partial}{\partial r} \Psi^{\text{ИВО}}. \quad (24)$$

Из этих условий получаем систему уравнений на коэффициенты разложения:

$$C_{lm} R_{lm}^{\text{BO}}(E, r_M) = \sum_{l'j} C_{l'j} R_{l'j}^{\text{ИВО}}(E, r_M) \langle l'j | lm \rangle, \quad (25)$$

$$C_{lm} \frac{d}{dr} R_{lm}^{\text{BO}}(E, r_M) = \sum_{l'j} C_{l'j} \frac{d}{dr} R_{l'j}^{\text{IBO}}(E, r_M) \langle l'j | lm \rangle, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} \max\{-\omega - J, -l\} &\leq m \leq \min\{-\omega + J, l\}, \\ \max\{|J - l|, \omega\} &\leq j \leq J + l, \end{aligned} \quad (27)$$

Эта система имеет нетривиальное решение, когда её определитель равен нулю. Этот критерий дает собственные значения полной энергии молекулы E . Решая систему (25, 26) для фиксированной энергии E получим значения C_{lj}, C_{lm} .

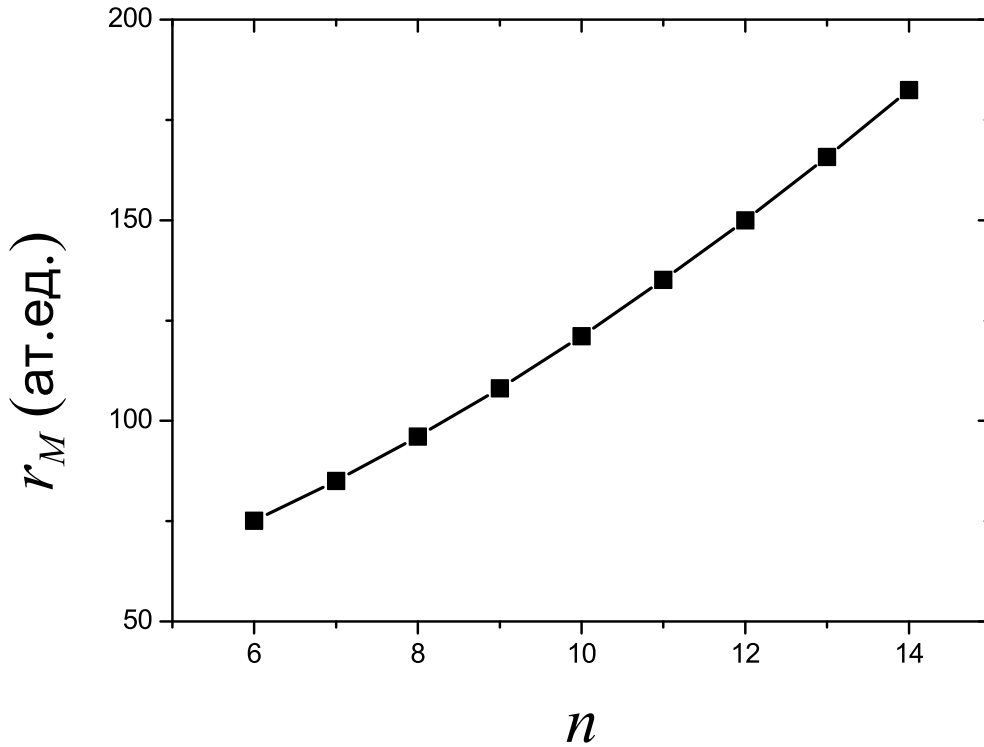


Рис. 1. Оптимальный радиус сшивания r_M как функция n для молекулы SO.

Получены выражения для элементов матрицы перехода между базисами ВО и ИВО в нескольких предельных случаях: неполярной молекулы, учета дипольного потенциала в ближней области (MND, matching with near dipole) и учета дипольного потенциала, как в ближней, так и в дальней области (MFD, matching with far dipole).

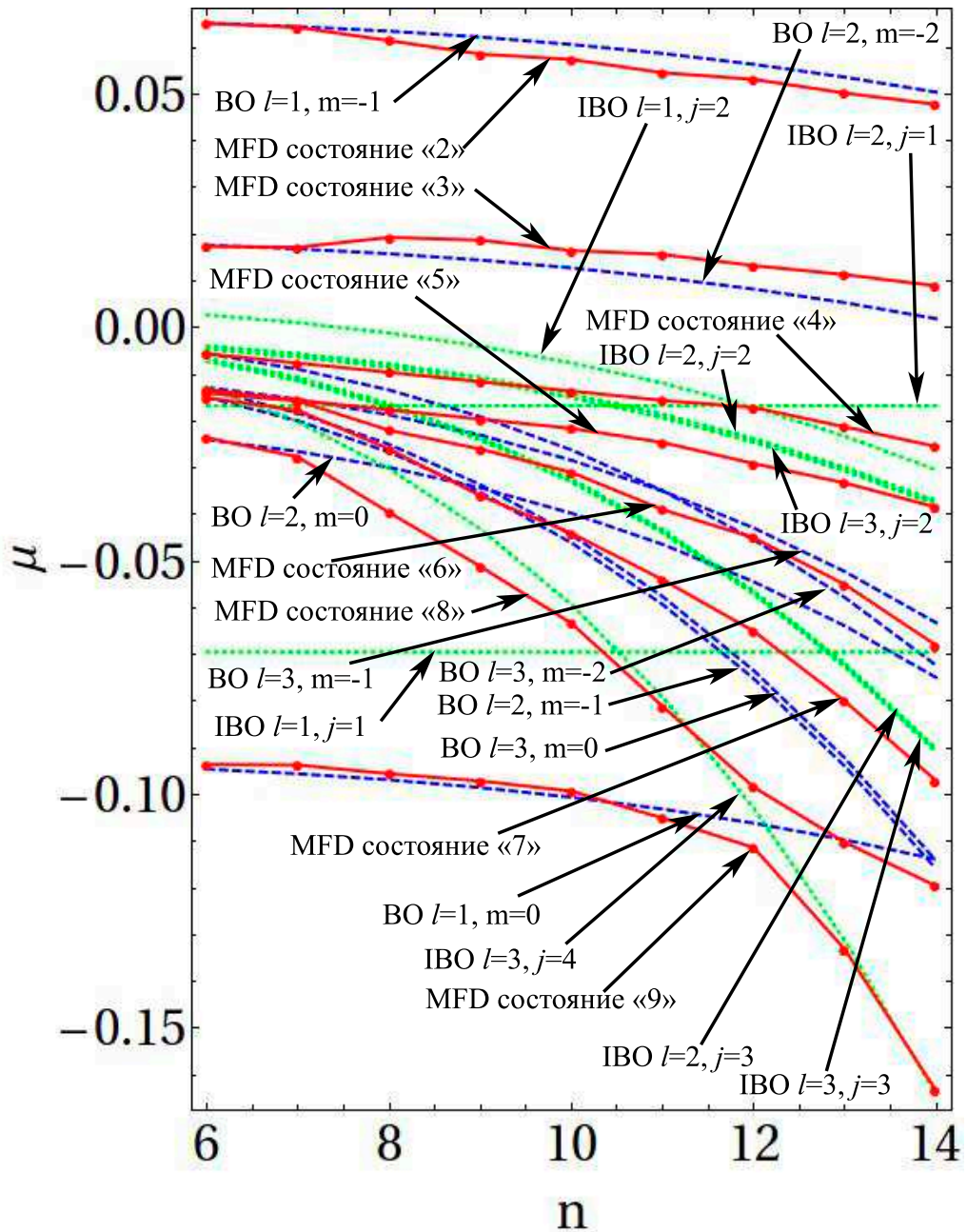


Рис. 2. Эффективные квантовые дефекты μ как функции n . Синие пунктирные линии: ВО. Зеленые точечные линии: ИВО. Красные точки: MFD. Представлены состояния с «2» по «9». Состояние «1» не показано, так как оно имеет постоянный квантовый дефект $\mu^{BO} = 2/3$, соответствующий случаю ВО с $(l = 0, m = 0)$ для всех рассмотренных значений n . Можно видеть, что при $n = 6, 7, 8$ приближение ВО справедливо для всех состояний (состояние «2»: $l = 1, m = -1$; состояние «3»: $l = 2, m = -2$; и т.д.), а при $n \geq 9$ для большинства состояний имеет место значительное l -отвязывание, исключая состояния «1», «2» и «3». Для состояний «4», «5», «6» и «7» основной вклад в волновую функцию при $n \geq 9$ дается каналами $(l = 2, j = 2)$, $(l = 3, j = 2)$, $(l = 2, j = 3)$ и $(l = 3, j = 3)$, соответственно. Наиболее интересное поведение демонстрируется состояниями «8» и «9», которые испытывают антипересечение вблизи $n = 12$, связанное с пересечением термов ВО $l = 1, m = 0$ и ИВО $l = 3, j = 4$.

В разделе 3.2 предложена оценка точности полученного решения в виде нормы невязочной функции:

$$\chi = (H - E)\Psi, \quad \|\chi\|^2 = \langle \chi | \chi \rangle = \int \chi^2 dV. \quad (28)$$

и даны выражения для $\|\chi\|^2$ в приближениях ВО и ИВО.

В разделе 3.3 обсуждаются результаты расчета волновых функций и квантовых дефектов ридберговских состояний молекулы SO.

Для сшитых волновых функций (21) невязка (28) зависит от значения радиуса сшивания r_M . Обсуждалась данная зависимость на примере модельной молекулы с дипольным моментом $d = 1$ и вращательной константой $B = 3.271 \times 10^{-6}$, что соответствует молекуле SO.

Рассмотрены состояния, соответствующие $\omega = 1$, $J = 1$ и $l \leq 3$. Согласно (27) при каждом n имеется девять таких состояний. В пределе ВО их можно пронумеровать индексами l и m . Аналогично, в ИВО пределе их можно пронумеровать индексами l и j . Однако, в промежуточном случае их уже нельзя так пронумеровать, так как и m и j перестают быть хорошими квантовыми числами. Поэтому, мы во всех случаях будем их нумеровать просто в порядке возрастания энергии, от “1” до “9”. Чтобы не перегружать рисунки, приводятся не все девять состояний, а только некоторые из них, которые демонстрируют типичное поведение.

Оптимальные радиусы сшивания r_M для $6 \leq n \leq 14$ представлены на Рис. 1.

Введем эффективный квантовый дефект μ посредством соотношений

$$E = 2B - \frac{1}{2\nu^2}, \quad \nu = n - \mu. \quad (29)$$

Рис. 2 представляет эффективные квантовые дефекты для состояний от “2” до “9” как функции от n . Здесь, синяя пунктирная линия представляет ВО расчет, аналогично, зеленая точечная линия представляет ИВО расчет, и красные точки представляют MFD расчет. Состояние “1” не представлено, потому что оно для

всех n демонстрирует ВО поведение соответствующие $l = 0$, $m = 0$ и $\mu^{BO} = 2/3$. Как можно видеть для $n = 6, 7, 8$ справедливо приближение ВО для всех состояний. Для $n \geq 9$ имеет место l -отвязывание, исключая состояния “1”, “2” и “3”. Для состояний “4”, “5”, “6” и “7” доминирующие вклады для $n \geq 9$ даются следующими каналами ($l = 2, j = 2$), ($l = 3, j = 2$), ($l = 2, j = 3$) и ($l = 3, j = 3$), соответственно. Наиболее интересное поведение демонстрируют состояния “8” и “9”, которые претерпевают анти-пересечение вблизи $n = 12$, связанное с пересечением кривых ВО $l = 1, m = 0$ и ИВО $l = 3, j = 4$.

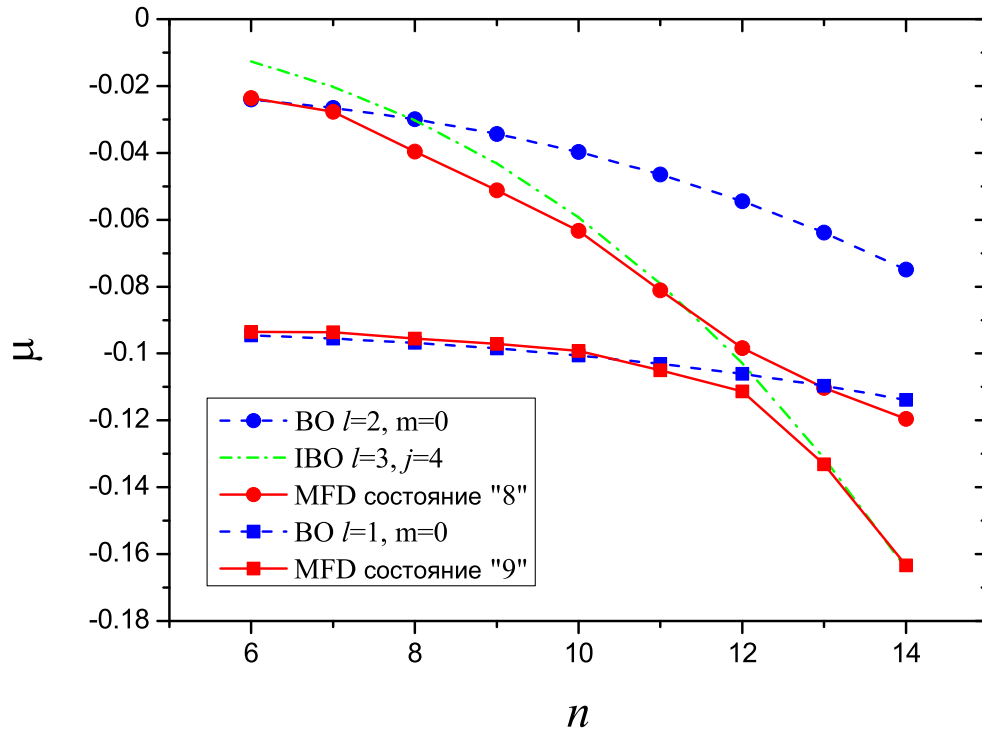


Рис. 3. Квантовые дефекты для состояний “8” и “9”. Антипересечение происходит вблизи $n \simeq 12$

Рис. 3 представляет состояния “8” и “9”. Для $n \leq 8$ оба этих состояния демонстрируют ВО поведение: один из каналов ВО доминирует и квантовый дефект не сильно отличается от ВО значений. Состояние “8” имеет меньший квантовый дефект ($\mu^{BO} \simeq 0.019$) в ВО пределе, поэтому имеет место существенное l -отвязывание при $9 \leq n \leq 11$, ИВО канал ($l = 3, j = 4$) доминирует,

и квантовый дефект близок к ИВО значения, где $\mu^{IVO} \ll 1$, следовательно, $\mu \simeq -n^3 B(j(j+1) - 2) = -18n^3 B$. Состояние “9” имеет большой квантовый дефект в ВО пределе, поэтому l -отвязывание слабо, и квантовый дефект остается постоянным вплоть до $n = 11$. Кроме того состояния “8” и “9” демонстрируют антипересечения вблизи $n = 12$. Это антипересечение также отражено в канальных вкладах. Вместе с тем, данное антипересечение можно интерпретировать в терминах классической механики, как резонанс между вращением остова и прецессией ридберговской орбиты.

В разделе 3.4 сформулированы основные результаты третьей главы.

В Заключение приводятся основные результаты диссертации:

1. Дана классификация ридберговских состояний полярных молекул. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации.
2. Даны оценки для влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон. Также показано, что вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект пренебрежимо мал.
3. Разработан обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала. Результаты представлены для молекулы SO.
4. Произведена оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций. Получены аналитические выражения для невязки в прямом и обратном приближениях Борна-Оппенгеймера. Проведен численный расчета в промежуточной области. Найден оптимальный радиус сшивания, обеспечивающий наилучшую точность волновой функции.

Список основных публикаций по материалам диссертации

- A1. Dorofeev D. L., Elfimov S. V., Zon B. A. Quantum defects of nonpenetrating Rydberg states of the SO molecule in adiabatic and nonadiabatic regions of the spectrum // *Physical Review A*. — 2012. — Vol. 85. — P. 022509.
- A2. Elfimov S. V., Dorofeev D. L., Zon B. A. Multichannel quantum defect theory for polar molecules // *Physical Review A*. — 2014. — Vol. 89. — P. 022507.
- A3. Elfimov S. V., Dorofeev D. L., Knyazev M. Y., Zon B. A. Dipole anomalies in Rydberg spectra of polar molecules // *2nd Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS 2011) 29 August - 02 September, Dijon, France: Book of Abstracts*. — 2011. — P. 442.
- A4. Елфимов С. В., Дорофеев Д. Л., Зон Б. А. Ридберговские состояния полярных молекул: границы применимости прямого и обратного приближений Борна-Оппенгеймера // *XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX) 23 - 27 Сентября, 2013, Воронеж, Россия: Сборник тезисов докладов*. — 2013. — P. 197.

Работы [A1, A2] опубликованы в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ.

Список цитированной литературы

1. Seaton M. J. Quantum defect theory I. General formulation // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1966. Vol. 88. P. 801.
2. Seaton M. J. Quantum defect theory II. Illustrative one-channel and two-channel problems // *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1966. Vol. 88. P. 815.
3. Yoshida S., Reinhold C. O., Burgdörfer J. et al. Photoexcitation of $n \simeq 305$ Rydberg states in the presence of an rf drive field // *Phys. Rev. A*. 2012. Vol. 86. P. 043415.

4. Peyronel T., Firstenberg O., Liang Q.-Y. et al. Quantum nonlinear optics with single photons enabled by strongly interacting atoms // Nature. 2012. Vol. 488. P. 57.
5. Choi K.-W., Choi S., Baek S., Kim S. Pulsed-field ionization spectroscopy of high Rydberg states ($n = 50 - 200$) of bis(β^6 -benzene)chromium // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 034308.
6. Herzberg G., Jungen C. Rydberg Series and Ionization potential of the H_2 molecule // J. Mol. Spectrosc. 1972. Vol. 41. P. 425.
7. Civis S., Ferus M., Kubelik P. et al. Potassium spectra in the 700–7000 cm^{-1} domain: Transitions involving f -, g -, and h -states // Astronomy and Astrophysics. 2012. Vol. 541. P. A125.
8. Gottlieb C. A., Gottlieb E. W., Litvak M. M. et al. Observations of interstellar sulfur monoxide // The Astrophysical Journal. 1978. Vol. 219. P. 77–94.
9. Зон Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 36.
10. 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.
11. Zon B. A. A new solution of the Schrodinger equation: an electron in Coulomb and rapidly rotating dipole fields // Phys. Lett. A. 1995. Vol. 203. P. 373.
12. Дорофеев Д. Л., Зон Б. А. Квантовые эффекты в ридберговских спектрах полярных молекул // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. С. 882–890.

Научное издание

Елфимов Сергей Викторович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему:

Многоканальная теория квантового дефекта для полярных молекул