

Чернов Владислав Евгеньевич

**Высоковозбуждённые электронные состояния в
малоатомных системах с несферической
симметрией**

01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант

д. ф.-м. н., проф.

Б.А. Зон

Содержание

Введение	10
Глава 1. Общий формализм: электрон в поле точечного заряда и точечного диполя	22
1.1. Ридберговский электрон в диполь-кулоновом поле	22
1.1.1. Введение: модель дальнодействующих потенциалов и квантовый дефект	22
1.1.2. Состояния молекулярного остова	25
1.1.3. Разделение переменных в системе “остов–электрон”	28
1.1.4. Вращательное приближение Борна–Оппенгеймера	30
1.1.4.1. Волновые функции и разделение переменных	31
1.1.4.2. Угловые квантовые числа и волновые функции электрона в RBOA	35
1.1.4.3. Радиальные волновые функции электрона в RBOA	41
1.1.5. Обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера	53
1.2. Общий формализм функции Грина уравнения Уиттекера в приближении квантового дефекта	57
1.2.1. Обзор формул, связывающих квантовый дефект с фазовым сдвигом (СФКД)	57
1.2.2. Соотношение между фазовым сдвигом δ и квантовым дефектом μ (СФКД) в QDT-анализе уравнения Уиттекера	65
1.2.2.1. Фундаментальные системы решений уравнения Уиттекера	65

1.2.2.2.	Вещественные значения ν : квантовый де- фект как функция ν	68
1.2.2.3.	Мнимые значения ν : фаза рассеяния как функ- ция ν	70
1.2.2.4.	Соотношение между δ_q и μ_q (СФКД)	72
1.2.2.5.	Расширенное соотношение Ситона между δ_l и μ_l	73
1.2.3.	Функция Грина в QDT (QDT-ФГ) и волновые функции связанных состояний	75
1.2.3.1.	ФГ в чисто кулоновском поле (КФГ)	75
1.2.3.2.	Функция Грина для возмущенного уравне- ния Уиттекера (QDT-ФГ)	76
1.2.3.3.	Волновые функции в QDT	78
1.2.3.4.	Разложения QDT-ФГ на регулярную и по- люсную части	79
1.2.3.5.	Другие представления QDT-ФГ	81
1.2.4.	Частные случаи уравнения Уиттекера и трёхмерные функции Грина в физических приложениях	82
1.2.4.1.	Нерелятивистский электрон в водородопо- добном атоме или ионе	82
1.2.4.2.	Ридберговский электрон в диполь–кулонов- ском потенциале	84
1.2.4.3.	Релятивистский электрон в водородоподоб- ном атоме или ионе	86
1.2.5.	Проблема ложных полюсов функции Грина	87
1.3.	Сводка результатов первой главы	92
Глава 2.	Ридберговские состояния в атомах и молекулах	100

2.1.	Силы осцилляторов для переходов между ридберговскими состояниями	100
2.1.1.	Переходы в атомах	101
2.1.1.1.	Вводные замечания. Использование сил осцилляторов для классификации экспериментальных линий.	101
2.1.1.2.	Атомы подгруппы меди	105
2.1.1.3.	Атомы щелочных металлов	110
2.1.1.4.	Атомы с более сложными спектрами	118
2.1.2.	Электронные переходы в полярных молекулах	139
2.1.2.1.	Вводные замечания	140
2.1.2.2.	Результаты для NeH	143
2.1.2.3.	Результаты для ArH	149
2.2.	Подслучаи Хунда для ротационно-ридберговских состояний	156
2.2.1.	Система обозначений	158
2.2.2.	Классические случаи Хунда	160
2.2.3.	Характерные энергии внутримолекулярных взаимодействий. Классификационные схемы подслучаев Хунда	163
2.2.4.	Подслучаи Хунда в RBO-приближении	166
2.2.4.1.	Слабое спин-орбитальное взаимодействие	167
2.2.4.2.	Сильное спин-орбитальное взаимодействие	168
2.2.5.	Подслучаи Хунда в IRBO-приближении	169
2.2.5.1.	Слабое спин-орбитальное взаимодействие	169
2.2.5.2.	Сильное спин-орбитальное взаимодействие	171
2.2.6.	Эффект Зеемана для ридберговских состояний	173
2.2.6.1.	Гирофакторы	175
2.2.6.2.	Эффект Пашена–Бака	177

2.2.6.3.	Зеемановское расщепление для подслучаев Хунда	178
2.2.6.4.	Сводка результатов для giroфакторов	181
2.3.	Сводка результатов второй главы	185
Глава 3.	Дипольно-связанные электронные состояния	189
3.1.	Основная модель: электрон в дипольном потенциале	190
3.1.1.	Дискретный спектр	191
3.1.2.	Непрерывный спектр	193
3.1.3.	Волновая функция конечного состояния рассеяния	196
3.2.	Фотодиссоциация диполь-анионов	197
3.2.1.	Вводные замечания	197
3.2.2.	Основные формулы	199
3.2.3.	Общие свойства сечения	201
3.2.4.	Предел больших частот	203
3.2.5.	Пороговое поведение сечения	205
3.3.	Время жизни дипольно-анионов в тепловом поле	207
3.3.1.	Вводные замечания и основные формулы	207
3.3.2.	Время жизни DBA как функция дипольного момента, энергии связи и температуры	209
3.4.	Влияние наведённого дипольного на фотораспад атомных анионов в сильном поле	212
3.4.1.	Вводные замечания	213
3.4.2.	Основные формулы	215
3.4.3.	Приближение метода перевала	218
3.4.4.	Усреднение по пространственно-временному распределению поля	220

3.4.5.	Свойства пространственно-энергетического распределения фотоэлектронов	221
3.4.6.	Разрушение интерференции перевальных точек дипольным взаимодействием	224
3.5.	Резонансная перезарядка дипольно-связанных анионов на полярных молекулах	227
3.5.1.	Вводные замечания	227
3.5.2.	Адиабатические термы и сечение перезарядки	228
3.5.3.	Димерные дипольно-связанные состояния	233
3.5.4.	Асимптотический вид сечения при больших значениях параметра Мессе	235
3.6.	Сводка результатов третьей главы	238

Глава 4.	Применение QDT-ФГ для расчётов поляризуемостей атомов и ридберговских молекул	243
4.1.	Поляризуемости атомов	243
4.1.1.	Замещённая QDT-функция Грина (QDT-ФГ)	246
4.1.2.	Скалярные поляризуемости атомов в основных состояниях	249
4.1.3.	Скалярные и тензорные поляризуемости атомов в возбужденных состояниях	255
4.1.4.	Скалярная, тензорная и псевдовекторная динамические поляризуемости с учётом тонкой структуры	259
4.1.4.1.	Модификация QDT-ФГ с учётом тонкой структуры	262
4.1.4.2.	Основные состояния атомов благородных газов	265
4.1.4.3.	4P_J состояния атомов F, Cl и Br	268

4.2.	Поляризуемости молекул	271
4.2.1.	QDT-ФГ для оптического электрона в молекуле	273
4.2.2.	Поляризуемость неполярных молекул	276
4.2.2.1.	Молекула H_2 как тестовый пример	276
4.2.2.2.	Димеры щелочных металлов	277
4.2.3.	Поляризуемость полярных молекул	282
4.3.	Сводка результатов четвертой главы	289
Заключение		293
Приложение А. Формулы пересвязывания моментов для аксиально-симметричных систем		296
Приложение Б. Формулы для матричных элементов от мультипольного оператора		299
Приложение В. Новая формула суммирования коэффициентов Клебша–Гордана		308
Приложение Г. Задача на собственные значения бесконечной трёх-диагональной матрицы		310
Г.1.	Постановка задачи	310
Г.2.	Условие ортонормируемости решений	313
Г.3.	Поведение решения при замене $\delta \rightarrow -\delta$	315
Г.4.	Представления в виде непрерывных дробей	318
Г.5.	Теория возмущений	319
Приложение Д. Свойства квантовых чисел и коэффициентов l-перемешивания в RBOA		325

Д.1. Приближённые выражения для собственных чисел и коэффициентов l - перемешивания	325
Д.1.1. Теория возмущения для коэффициентов l -перемешивания	325
Д.1.1.1. Коэффициенты $a_{\ell\lambda,l}(d)$ в РТ-приближении .	325
Д.1.1.2. Коэффициенты $a_{\ell\lambda,l}(d)$ в РТ0-приближении	328
Д.1.2. Асимптотика $l \rightarrow \infty$ для коэффициентов l -перемешивания	329
Д.1.3. Теория возмущения для собственных чисел	332
Д.2. Графики собственных чисел и коэффициентов l -перемешивания	334
Д.3. Графики диполь-сферических функций $\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)$	347
Приложение Е. Матричные элементы в кулоноподобном приближении	352
Приложение Ж. Альтернативный вывод соотношения $\delta - \mu$ (СФКД) с использованием базисных функций \mathcal{Y}_α и \mathcal{Y}_β	364
Приложение З. Связь результатов раздела 1.2 с общей формой QDT	366
Приложение И. Примеры расчётов матричных элементов переходов	370
Приложение К. Процедура извлечения значений энергий уровней из частот наблюдаемых переходов	376
Приложение Л. Модель Давыдкина–Зона	379
Приложение М. Спиновые взаимодействия ридберговского электрона	380
Приложение Н. Асимптотические выражения для двухцентровых матричных элементов	382

Приложение О. Асимптотическое выражение для сечения перезарядки	387
Литература	389

Введение

Наряду с оптическим, ультрафиолетовым (УФ) и рентгеновским диапазонами, в последние годы в астрофизических исследованиях возникает потребность в атомных характеристиках для инфракрасного (ИК) диапазона [1–6]. ИК спектроскопия играет важную роль при изучении холодных астрофизических объектов, таких как газо-пылевые облака, коричневые карлики, планеты, протяжённые звёздные атмосферы, а также объекты, находящиеся на космологических расстояниях от Земли [7–9].

Хотя современные ИК-спектрометры космического базирования (например, Herschel, Spitzer, AKARI) имеют относительно невысокую разрешающую способность $R \sim 100\text{--}1000$), проектируемые телескопы, планируемые к установке на спутники или самолёты (SOFIA, SPICA), будут обладать значительно лучшими характеристиками. Однако, возможности современного измерительного оборудования для ИК астрономии не могут быть использованы в полной мере из-за нехватки детальной спектроскопической информации в ИК области [10]. По сравнению с оптическим и УФ диапазонами число надёжно идентифицированных ИК линий в атласах звёздных спектров невелико [11]; при этом даже в солнечном ИК атласе [12] имеются линии с сомнительной (или неверной) идентификацией.

Несмотря на многолетнее развитие атомной и молекулярной спектроскопии, анализ спектроскопических данных для многих атомов, имеющих в стандартной справочной литературе и базах данных [13–16] показывает наличие некоторых проблем (в частности, обуславливающих вышеуказанные трудности в эффективном использовании ИК астрономии). В то время как для многих электронных переходов атомов длины волн известны с относительной погрешностью до 8-9 значащих цифр, значительная часть энергий атомных уровней взята из оригинальных публикаций до 1980х гг. (а в некото-

рых случаях 1940х–1950х гг.) и представлена с намного меньшей точностью. Подавляющее большинство прецизионных данных по атомным уровням даны либо для низковозбужденных состояний (методами лазерной спектроскопии), либо для высоковозбужденных (главное квантовое число $n > 20$ –30) ридберговских состояний (методами радиочастотной спектроскопии). Ридберговские состояния атомов с промежуточными главными квантовыми числами $n = 6$ –10 (особенно с высокими значениями орбитального квантового числа, т.е. f , g , h -состояния) гораздо менее изучены. Многие из них могут пока быть определены (со спектроскопической точностью) лишь из анализов астрономических ИК спектров [17]. Большинство имеющихся в вышеперечисленных источниках атомных линий лежит в видимой и УФ части спектра, тогда как ИК линии и вероятности соответствующих им переходов представлены весьма редко. Лабораторные измерения спектров атомарных металлов в ИК области ниже 1800 см^{-1} в литературе практически не встречаются [17]. Именно в этой области лежат переходы между ридберговскими состояниями атомов с главными квантовыми числами $n=6..10$.

Широко известная в молекулярной спектроскопии база HITRAN [18] содержит информацию о сотнях тысяч ИК линий некоторых малоатомных молекул (представляющих интерес для физики земной атмосферы), однако практически все эти линии относятся к колебательно-вращательным переходам в пределах одного электронного терма — как правило, основного. Теоретические расчёты параметров (например, частот и сил осцилляторов) молекулярных линий, соответствующих переходам между возбуждёнными электронными (ридберговскими) состояниями, встречаются сравнительно редко.

Наряду с однофотонными электронными переходами (силами осцилляторов и сечениями однофотонной ионизации) значительную роль в построении моделей планетарных и звёздных атмосфер играют процессы второго порядка, определяющие частотно-зависящие (динамические) поляризуемости,

которые необходимы для количественного описания целого ряда физических явлений, таких как эффект Штарка, рэлеевское и рамановское рассеяние света, эффекты Фарадея и Керра [19], дальнодействующие межмолекулярные взаимодействия [20, 21], а также играют важную роль в планировании и интерпретации экспериментов по манипуляциям с молекулами: ориентации молекул в поле излучения лазера [22–25], выстраивания [26] и штарковского торможения [27, 28] охлаждённых молекул, захваченных в различные ловушки. Динамические поляризуемости непосредственно входят в основные уравнения, определяющие динамику молекул в экспериментах по охлаждению [29–31]. Знание поляризуемостей возбужденных метастабильных состояний атомов при их лазерном охлаждении необходимо для оптимизации погрешностей атомных часов [32], для оптимизации динамики “перезагрузки” атомов в оптические ловушки [33], при изучении ридберговских квантовых затворов [34, 35], используемых в качестве одной из возможных схем реализации квантовых вычислений.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Интерпретация современных астрофизических спектров высокого разрешения накладывает возрастающие требования к объёму и точности данных о спектроскопических характеристиках атомов, ионов и малоатомных молекул: энергетических уровнях, силах осцилляторов, сечениях фотоионизации, поляризуемостях [6]. С точки зрения квантовой теории вышеупомянутые характеристики выражаются через матричные элементы (а также их суммы и интегралы) между связанными и свободными состояниями системы. Из-за сложности рассматриваемых систем аналитические методы расчета таких комбинаций матричных элементов возможны лишь для атомов с простейшими спектрами (водород и щелочные металлы [36]) либо атомов в высоковозбужденных состояниях [37], поэтому подавляющее большинство современных публикаций имеют дело со сложными квантовохимическими расчетами атомно-моле-

кулярных свойств из первых принципов (*ab initio*) [38]. Несмотря на значительные успехи неэмпирических *ab initio* вычислений электромагнитных характеристик малоатомных систем [39], эти расчёты имеют ограниченную область применения. В частности, неэмпирические расчеты возбужденных состояний (и тем более континуума) являются намного более сложной задачей по сравнению с расчетами для основных состояний, плохо передают поведение волновых функций возбужденных состояний и практически применимы лишь к низковозбужденным состояниям [40]; при этом получаемые такими методами энергии даже низковозбужденных состояний щелочных атомов имеют точность далекую от спектроскопической [41]. Для наиболее трудоемких расчетов частотно-зависящих характеристик молекул, требующих дифференцирования по атомным координатам, нередко применяется прямое суммирование по промежуточным состояниям, однако оно не может учитывать вклад от непрерывного спектра, который даже для простейших молекул может быть значительным. Для расчета амплитуд вышеупомянутых элементарных процессов взаимодействия молекул с одним или несколькими фотонами необходимо рассмотрение зависимости динамики атомно-молекулярных систем от внешнего поля, что приводит к значительным усложнениям расчетов, выполняемых стандартными квантовохимическими пакетами; учет временной зависимости внешнего поля приводит к еще большим усложнениям и требованиям к вычислительным ресурсам.

В этих условиях особую актуальность приобретают методы аналитических и полуаналитических расчетов на основе простых моделей атомно-молекулярных систем. Одним из таких методов является теория квантового дефекта (QDT), которая даёт аналитические выражения для волновых функций высоковозбужденных (ридберговских) и свободных (континуальных) состояний атомов с использованием экспериментальных данных о спектре их низковозбужденных состояний. При этом ридберговский электрон считается дви-

жущимся в поле атомного или молекулярного остова, который в простейшем (одноканальном) варианте QDT считается источником сферически симметричного (центрального) потенциала. В рамках такой полуаналитической техники построена функция Грина (QDT-ФГ), с помощью которой можно считать амплитуды многофотонных процессов в атомах QDT-приближении [42].

QDT хорошо зарекомендовала себя в расчётах для атомов с простейшим спектром, у которых имеется лишь один “оптический” электрон сверх заполненных оболочек, т.е. в основном для атомов щелочных металлов. Для более сложных атомов, как правило, данный метод позволяет получать результаты удовлетворительной точности лишь для высоколежащих ридберговских состояний. При использовании QDT для молекулярных расчётов возникают дополнительные трудности, связанные с учётом несферичности потенциала молекулярного остова, которые особенно проявляются в случае полярных молекул, обладающих дипольным моментом. Явный учёт дипольного момента молекулярного остова представляет сложность из-за неприменимости теории возмущений даже в нулевом порядке при расчёте матричных элементов между состояниями ридберговского электрона, движущегося в дипольном потенциале. Попытки модифицировать QDT с явным учётом дипольного потенциала [43] используют большое число эмпирических параметров и по сложности сравнимы с *ab initio* расчётами. Отметим, что необходимость учёта дипольного момента остова может возникнуть даже в атомных расчётах однофотонных переходов, т.к. в силу поляризации остова “оптическим” электроном эффективный оператор дипольного момента перехода для последнего, строго говоря, должен включать член, пропорциональный динамической поляризуемости остова [44, 45]. При многофотонном отрыве электрона от атомного аниона его остов также поляризуется внешним сильным переменным полем, становясь для внешнего электрона источником несферического (дипольного) потенциала.

Дипольный момент обуславливает существование ещё одного типа высоковозбужденных состояний, наблюдаемых у отрицательных ионов сильнополярных молекул. При достаточно больших дипольных моментах молекула может [46] образовать систему со слабосвязанным электронным состоянием на диффузной орбитали, локализованной вблизи положительного заряда диполя. Из-за слабого характера этой связи (обычно не превышающей 20 мэВ) и относительно большого размер орбитали слабосвязанного электрона (порядка нескольких десятков атомных единиц [47]) подобные молекулярные системы, называемые дипольно-связанными анионами (dipole-bound anions, DBA), проявляют высокую реакционную способность, с чем связан активный исследовательский интерес к ним [48]. В числе интересных экспериментальных результатов можно упомянуть установленную [49] зависимость сечения фотоотрыва DBA от частоты $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$ в области больших частот ω , измерения аномально больших времён жизни DBA в поле чернотельного излучения [50] и сечений перезарядки DBA на нейтральной молекуле [51].

Большинство теоретических исследований дипольно-связанных анионов ограничиваются масштабными численными расчетами *ab initio* [48], которые дают лишь численные значения для энергии сродства к электрону. При этом некоторые вычисления с использованием модельных потенциалов хотя и дают качественное описание фотодиссоциации DBA [52], но не позволяют получить частотную зависимость её сечения в достаточно широком диапазоне, и, следовательно, непригодны для интегрального описания взаимодействия DBA с тепловыми фотонами чернотельного излучения. В то же время, существующие простые аналитические теории даже зависимость энергии сродства от дипольного момента дают лишь в численном виде [47] и плохо применимы для расчетов сечений реакций с переносом заряда между DBA и нейтральными молекулами.

Цель диссертационной работы состоит в разработке подхода, позво-

ляющего с единых позиций дать простое теоретическое описание (с объяснением имеющихся экспериментальных данных) различных эффектов с участием слабосвязанных (высоковозбуждённых) электронов, которые обусловлены несферически-симметричным взаимодействием этих электронов с атомно-молекулярными системами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Модификация одноканальной теории квантового дефекта (QDT) с целью обобщения её для расчётов однофотонных процессов в атомах со сложным спектром и малоатомных молекулах.
- Использование вышеуказанных расчётов для интерпретации экспериментальных атомных ИК спектров с целью нахождения энергии возбуждённых состояний атомов с высоким орбитальным моментом, отсутствующих в современных базах данных по атомной спектроскопии.
- Разработка методики расчётов двухфотонных процессов, сочетающей эффективный учёт промежуточных высоковозбуждённых состояний дискретного спектра и состояний континуума (в рамках QDT) и неэмпирический учёт низковозбуждённых состояний в рамках *ab initio* расчётов.
- Апробация вышеуказанной методики на расчётах динамических поляризуемостей атомов и молекул.
- Разработка аналитического аппарата для описания динамики электрона, взаимодействующего со вращающимся молекулярным остовом — источником несферического (дипольно-кулоновского) потенциала, включая технику угловых функций, учитывающих многообразные схемы связи моментов в системе “электрон–остов”.

- Построение (с использованием вышеупомянутого аппарата) простой теоретической модели дипольно-связанного аниона (DBA), количественно объясняющей имеющиеся экспериментальные факты — частотную зависимость сечения фотоотрыва электрона, аномально высокие сечения экспериментально наблюдаемых реакций перезарядки DBA на нейтральной молекуле, аномально большие времена жизни DBA в поле теплового излучения.

Научная новизна

- Развита модификация одноканальной теории квантового дефекта (QDT), ранее применявшейся к расчётам одно- и двухфотонных процессов в атомах с простейшим спектром (водородоподобные атомы и щелочные металлы). Впервые построенная в диссертации техника устранения нефизических полюсов функции Грина (QDT-ФГ) позволила модифицировать электронные волновые функции с использованием информации о всём энергетическом спектре (а не отдельных состояний, как это делалось в QDT ранее).
- Впервые разработана техника “редуцирования–замещения” для QDT-ФГ, позволяющая сочетать преимущества аналитических (QDT) и неэмпирических (*ab initio*) методов для расчёта двухфотонных процессов в атомах и молекулах.
- С помощью модифицированного QDT-подхода рассчитаны вероятности переходов между возбуждёнными состояниями атомов I и II групп, позволившие дать интерпретацию большого количества экспериментальных ИК спектров и впервые получить значения энергий некоторых f-, g- и h- состояний атомов.

- Впервые дано теоретическое объяснение аномально большим экспериментальным [51] сечениям переноса слабосвязанного электрона между двумя полярными молекулами. Показано, что в процессе реакции возможно образование димера, состоящего из двух молекулярных частиц, удерживаемых посредством дипольно-связанного электрона. Впервые полученные аналитические выражения для термов димера и сечения перезарядки существенно отличаются от модели твёрдых сфер наличием логарифмического множителя, возникающего из-за дальнедействующего взаимодействия сталкивающихся частиц.
- Впервые построена аналитическая теория однофотонного фотоотрыва электрона от дипольно-связанного аниона (DBA), позволившая дать теоретическое объяснение экспериментально наблюдаемой [49] зависимость сечения фотоотрыва DBA от частоты $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$ в области больших частот ω и аномально большим временам жизни DBA в поле теплового излучения [50].
- Впервые показано, что индуцируемый в атомном остове внешним лазерным полем диполь приводит к увеличению вероятности и существенному изменению угловой зависимости фотораспада атомного отрицательного иона. Эти изменения можно интерпретировать как разрушение квантовой интерференции, возникающей вследствие когерентной суперпозиции вкладов от двух перевальных точек в амплитуду перехода.
- Впервые получены асимптотические свойства коэффициентов l -перемешивания и квантовые дефекты высоковозбуждённого (ридберговского) электрона в полярных молекулах, зависящие от дипольного момента и квантовых чисел вращающегося молекулярного остова. Впервые дано обобщение классификации по Гунду и построена теория линейного эф-

фекта Зеемана для полученных ротационно-ридберговских состояний.

Теоретическая и практическая значимость Результаты, изложенные в диссертации, могут быть использованы в атомной и молекулярной спектроскопии (в области ИК и СВЧ частот), в физике низкотемпературной плазмы, в оптике земной атмосферы, а также в астрофизике и астрохимии.

Исследования, в ходе которых были получены результаты диссертации, получали финансовую поддержку от поддержаны РФФИ (гранты 04-02-16649-а 2004–2007 и 07-02-01096-а 2007–2009), а также от Министерства образования и науки РФ (совместная с CRDF программа BRHE — гранты VZ-010-0, Y1-CP-010-04 и RUX0-010-VZ-06; Государственные задания № 1306 и №1122)

Результаты и положения, выносимые на защиту:

- Теория ротационно-ридберговских состояний полярных молекул. Обобщение классификации Хунда и аналитические выражения для электронных гирофакторов этих состояний
- Строгая одноканальная теория квантового дефекта для уравнения Уиттекера.
- Метод редуцирования–замещения для функция Грина в рамках теории квантового дефекта, на основе которого предложена техника вычисления амплитуд одно- и двухфотонных процессов в атомах и молекулах.
- Аналитическая теория фотоотрыва электрона от дипольно-связанного молекулярного аниона, расчеты времен жизни диполь-анионов в поле теплового излучения.
- Существенное влияние поляризации остова на многофотонный фотоотрыв электрона от атомного аниона.

- Аналитическое описание резонансной перезарядки дипольно-связанного аниона на нейтральной молекуле; возможность образования димера диполь-анионов, слабо связанных общим электроном
- Интерпретация экспериментальных спектров металлов в ИК области; энергии f-, g- h- ридберговских состояний атомов I и II групп

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

Research Conference on Very High Resolution Spectroscopy with Photoelectrons, Emmetten, Switzerland (20–25 September 1997); Research workshop on Photo-induced Nonlinear Dynamics in Strong Laser Fields, Haifa, Israel (22–27 February 1998); International Symposium “Topical Problems in Nonlinear Wave Physics” (NWP2003), Нижний Новгород (2003); International Conference “Multiparticle Effects in Radiation Physics”, Белгород (2004); XVIII Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XVIII), Звенигород (2007); XV Международный симпозиум “Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы”, Красноярск (2008); Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XIX, Архангельск, 2009; ФАС-XX, Воронеж, 2013) Международный симпозиум по молекул. спектроскопии высокого разрешения (HighRus-2006, Н.Новгород–Казань; HighRus-2009, Байкал; HighRus-2012, Зеленогорск); International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, HRMS (Poznań 2010, Dijon 2011, Praha 2012, Budapest 2013).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 32 печатных работах, из них 31 статья в журналах, входящих в базу Web of Science [53–83] и обзорная работа — глава в книге [84].

Личный вклад автора Основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Первоначально работы проводились совместно с

научным консультантом профессором Б. А. Зоном. Постановка и решение большинства сформулированных в диссертации задач (разработка теоретических моделей, алгоритмов расчётов и обработки экспериментальных данных, а также интерпретация результатов в свете современного состояния исследований) выполнены автором диссертации. Значительная часть численных расчетов, представленных в работе, а также написание программного кода выполнена автором, либо при его непосредственном участии. Так, формулировка некоторых результатов общей теории QDT для уравнения Уиттекера была проведена автором в сотрудничестве с профессором Н.Л. Манаковым (ВГУ); материалом для сравнения рассчитанных автором атомных сил осцилляторов с экспериментом послужили измерения профессора S. Civiš'a (Институт физ. химии Чешской АН, Прага). Некоторые представленные в диссертации численные расчёты были выполнены автором в сотрудничестве с А. В. Даниляном (расчёты времени жизни диполь-анионов), И. Ю. Кретиным (расчёты поляризуемостей атомов), Е. В. Акиндиной (расчёты поляризуемостей молекул) и Е.М.Занозиной (расчёты матричных элементов между ридберговскими состояниями атомов для классификации их ИК спектров), подготовивших кандидатские диссертации при консультировании автором либо под его научным руководством. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, позволившие сформулировать основные выводы и положения, выносимые на защиту.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, 14 приложений и библиографии. Общий объем диссертации: 463 стр., из них текста (без оглавления): 286 стр., приложений: 93 стр. Рисунков: 79, таблиц: 37. Библиография включает 587 наименований на 76 стр.

Глава 1

Общий формализм: электрон в поле точечного заряда и точечного диполя

1.1. Ридберговский электрон в диполь-кулоновом поле

1.1.1. Введение: модель далекодействующих потенциалов и квантовый дефект

Электрон в высоковозбужденных (*ридберговских*) состояниях с достаточно высоким значением углового момента $l \geq 2$ (такие состояния называются *непроникающими*) значительную часть времени проводит на удаленном расстоянии r от атомного или молекулярного остова. Поэтому на движение такого электрона основное влияние оказывают лишь далекодействующие части потенциала $V(\mathbf{r})$ взаимодействия остов–электрон (long-range interaction model [85, 86]). Кроме кулоновского поля, создаваемого зарядом Z остова нейтрального атома или молекулы, роль таких далекодействующих потенциалов играют члены разложения потенциала по степеням $\frac{1}{r}$, определяемые, например, дипольным (d) и квадрупольным (Q) моментами, а также скалярной (α_0) и тензорной (α_2) дипольной поляризуемостью остова:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} - \frac{d \cos \vartheta}{r^2} - \frac{QP_2(\cos \vartheta)}{r^3} - \frac{\frac{1}{2}\alpha_0 + \alpha_2 P_2(\cos \vartheta)}{r^4} + o\left(\frac{1}{r^4}\right). \quad (1.1)$$

Полином Лежандра P_2 зависит от азимтуального угла ϑ в связанной с остовом системе ξ, η, ζ , ось ζ которой направлена вдоль дипольного момента.

Для состояний с $l \leq 1$, в которых ридберговский электрон проникает в область остова, непосредственное использование разложения (1.1) для нахождения энергий и волновых функций электрона связано с определёнными проблемами. Необходима регуляризация этого разложения для устранения

нефизической сингулярности при $r = 0$, т.е. задание потенциала для ридберговского электрона в области остова. Однако описание движения электрона одночастичным потенциалом вблизи остова представляется неоправданным. С другой стороны, численные методы многоэлектронных *ab initio* расчётов малоэффективны для высоковозбужденных состояний электрона, в которых среднее его удаление от остова составляет десятки боровских радиусов.

Общепотребительным для описания ридберговских состояний стал полупеноменологический подход, называемый теорией квантового дефекта (quantum defect theory, QDT [87]). В QDT не рассматривается волновая функция электрона вблизи остова (т.е. при r , не превышающих некоторого эффективного размера остова r_c); при этом для теории не является необходимым ни точное значение r_c , ни форма потенциала при $r < r_c$. Влияние остова (которое эффективно включает также и многочастичные взаимодействия) сводится к модификации спектра дискретных состояний электрона, которые даются формулой Ридберга:

$$\varepsilon_{n\eta} = -\frac{Z^2}{2(n - \mu_\eta)^2} = -\frac{1}{2\nu_{n\eta}^2}, \quad (1.2)$$

где n — целое главное квантовое число, широко используемое для нумерации уровней в ридберговских сериях; $Z\nu_{n\eta} = n - \mu_\eta$ — эффективное главное квантовое число электрона, μ_η — квантовый дефект для серии, определяемой квантовыми числами η (для атомов $\eta = l$, для молекул соответствующие квантовые числа будут описаны в дальнейших разделах данной главы). Значения μ_η определяются из экспериментальных значений энергий соответствующей серии уровней атома или молекулы. Квантовый дефект определяет отличие ридберговских состояний от “чисто-кулоновских” (водородоподобных). На языке классической механики это отличие проявляется в прецессии кеплеровской эллиптической орбиты электрона (которая в чисто кулоновском случае неподвижна и ориентирована своей большой полуосью по вектору Ла-

пласа–Рунге–Ленца); при этом скорость прецессии имеет порядок $\frac{\mu}{Z\nu^3}$.

Имея в виду разложение (1.1), можно говорить о различных составляющих квантового дефекта (дипольной, квадрупольной, поляризационной и т.д.): $\mu = \mu^{\text{dip}} + \mu^{\text{quad}} + \mu^{\text{pol}} + \mu^{\text{short}}$. Последнее слагаемое учитывает отсутствующие в (1.1) взаимодействия, например, короткодействующий эффективный одночастичный потенциал остова, regularizing singularity при $r = 0$ в (1.1).

В атомах и неполярных молекулах дипольный момент отсутствует, поэтому основной вклад, определяющий отличие потенциала (1.1) от кулоновского, даёт квадрупольный момент и поляризуемость остова. Соответствующие части квантового дефекта (μ^{quad} , μ^{pol}) могут быть вычислены в первом порядке теории возмущений на водородоподобных функциях. В полярных же молекулах остов обладает моментом низшей мультипольности — дипольным; при этом дипольная часть квантового дефекта μ^{dip} в первом порядке обращается в ноль. В молекулярных анионах, остов которых является нейтральным ($Z = 0$), его дипольный момент определяет самую дальнедействующую часть взаимодействия с электроном. Более того, само существование связанных электронных состояний в таких анионах возможно лишь при достаточно больших значениях дипольного момента (см. главу 3). Таким образом, теоретическое описание высоковозбуждённых электронных состояний в полярных молекулах (например, ридберговских состояний в нейтральных молекулах или слабосвязанных электронных состояний в диполь-анионах) должно содержать последовательный непертурбативный учёт дипольного момента остова.

В отличие от низколежащих молекулярных электронных термов, энергетические интервалы между ридберговскими электронными состояниями обычно много меньше интервалов между колебательными уровнями молекулярного остова (а для высоковозбуждённых ридберговских состояний — много меньше и вращательных интервалов, см. далее раздел 1.1.5). Поэтому в дальнейшем

будем описывать ридберговскую молекулу лишь движением ридберговского электрона и вращением молекулярного остова; при этом будем предполагать, что остов находится в одном из своих колебательных состояний, которое для дальнейшего рассмотрения интереса не представляет. Получаемые при таком описании молекулярные состояния будем называть *ротационно-ридберговскими*. В соответствии с обозначениями, принятыми в литературе по ридберговским состояниям молекул, все величины, относящиеся к молекулярному остову, будем обозначать верхним индексом “+”. Получаемые выражения (если не оговорено противное) применимы также и к слабосвязанным состояниям в диполь-анионах.

1.1.2. Состояния молекулярного остова

Рассмотрим вначале молекулярный остов как самостоятельную систему, характеризующую собственным полным угловым моментом \mathbf{J}^+ , его проекцией M_{J^+} на лабораторную ось z и спином \mathbf{S}^+ , и запишем его гамильтониан в виде

$$\widehat{H}^+ = \widehat{T}^+ + \widehat{H}_{S^+}^+, \quad (1.3)$$

где вращательная часть гамильтониана

$$\widehat{T}^+ = B_\xi \widehat{N}_\xi^{+2} + B_\eta \widehat{N}_\eta^{+2} + B_\zeta \widehat{N}_\zeta^{+2} \quad (1.4)$$

выражается через компоненты момента $\mathbf{N}^+ = \mathbf{J}^+ - \mathbf{S}^+$ и включает вращательные константы остова B_ξ , B_η и B_ζ , соответствующие осям ξ , η , ζ локальной системы координат, связанной с остовом. Для остова типа симметричного волчка имеем $B_\xi = B_\eta$, и выражение (1.4) сводится к

$$\widehat{T}^+ = B_\xi \widehat{N}^{+2} + (B_\zeta - B_\xi) \widehat{N}_\zeta^{+2}. \quad (1.5)$$

Считая остов симметричным волчком, запишем гамильтониан взаимодействия “спин-ось” [88] в остове:

$$H_{S\zeta}^+ = A_{S\zeta}^{(1)} S_{\zeta}^+ + A_{S\zeta}^{(2)} S_{\zeta}^{+2},$$

где второй член соответствует взаимодействию “спин-ось” в остове; он является существенным для состояний, в которых $S^+ > \frac{1}{2}$.

В зависимости от относительной величины вращательной и спин-осевой части остовного гамильтониана (1.3) состояния остова классифицируются по случаям Гунда. В случае Гунда a^+ взаимодействие “спин-ось” велико, что приводит к сохранению проекции Σ^+ спина остова S^+ на ось ζ остова. При сохранении ζ -проекции Λ^+ момента N^+ (которая для двухатомных остовов совпадает с ζ -проекцией их полного электронного орбитального момента) в этом случае сохраняется также и ζ -проекция $\Omega^+ = \Lambda^+ + \Sigma^+$ полного момента остова. В случае Гунда b^+ взаимодействие “спин-ось” меньше спин-вращательного взаимодействия, и проекция Σ^+ спина S^+ остова не сохраняется. В промежуточном случае связи состояния остова определяются из диагонализации остовного гамильтониана (1.3):

$$H^+ \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle = \mathcal{E}_{\kappa^+ J^+}^+ \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle. \quad (1.6)$$

Совокупность κ^+ квантовых чисел остова (отличных от J^+ и M_{J^+}) определяет энергетические уровни $\mathcal{E}_{\kappa^+ J^+}^+$ остова — собственные значения задачи (1.6). Собственные же функции запишем в виде линейной комбинации функций с типом связи a^+ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{M_{J^+}, \kappa^+}^{J^+}(v^+, \Theta) &= \left\langle v^+, \Theta \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle, \quad (1.7) \\ \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle &= \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) \left| \Omega^{+'}, M_{J^+} \right\rangle \left| \Sigma^{+'} \right\rangle \left| \Lambda^{+'} \right\rangle, \\ \Omega^{+'} &= \Lambda^{+'} + \Sigma^{+'}, \end{aligned}$$

которые выражаются через линейные комбинации электронной $|\Lambda^{+'}\rangle$ и спиновой $|\Sigma^{+'}\rangle$ частей волновой функции остова (зависящие от его “внутренних” электронных переменных ν^+), а также D -функций Вигнера [88]:

$$\langle \Theta \mid \begin{matrix} j \\ \omega, m \end{matrix} \rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{\omega, m}^j(\Theta), \quad (1.8)$$

которые зависят от соответствующих углов Эйлера Θ и являются, например, собственными функциями вращательного гамильтониана симметричного волчка (1.5) при $j = N^+$, $m = M_{N^+}$, $\omega = \Lambda^+$.

Коэффициенты $P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'})$ могут быть выписаны в явном виде для двух предельных случаев (“чистых” случаев Гунда для остова):

i. Случай $a^+(BJ^+ \ll A_{S\zeta}^{(1)} + A_{S\zeta}^{(2)}\Sigma^+)$:

$$P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) = \delta_{\Lambda^+\Lambda^{+'}} \delta_{\Sigma^+\Sigma^{+'}}, \quad \kappa^+ = \{\Lambda^+, \Sigma^+, S^+, \Omega^+\} \quad (1.9)$$

ii. Случай $b^+(A_{S\zeta}^{(1)} + A_{S\zeta}^{(2)}\Sigma^+, \ll BJ^+)$:

$$\begin{aligned} P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) &= \delta_{\Lambda^+\Lambda^{+'}} \left[\frac{2N^+ + 1}{2J^+ + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} N^+ & S^+ \\ \Lambda^{+'} & \Sigma^{+'} \end{matrix} \mid \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^{+'} \end{matrix} \right\rangle, \\ &= \delta_{\Lambda^+\Lambda^{+'}} (-1)^{S^+\Sigma^+} \left\langle \begin{matrix} S^+ & J^+ \\ -\Sigma^{+'} & \Omega^{+'} \end{matrix} \mid \begin{matrix} N^+ \\ \Lambda^{+'} \end{matrix} \right\rangle, \\ \kappa^+ &= \{\Lambda^+, N^+, S^+\}, \quad \Omega^{+'} = \Sigma^{+'} + \Lambda^{+'}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $\left\langle \begin{matrix} N^+ & S^+ \\ \Lambda^{+'} & \Sigma^{+'} \end{matrix} \mid \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^{+'} \end{matrix} \right\rangle = C_{N^+\Lambda^{+'} S^+\Sigma^{+'}}^{J^+\Omega^{+'}}$ — коэффициент Клебша–Гордана. Выражение (1.10) следует из (A.6), в котором надо положить $\{j_1, \omega_1\} = \{N^+, \Lambda^{+'}\}$, $\{j_2, \omega_2\} = \{S^+, \Sigma^{+'}\}$, $\{j, \omega\} = \{J^+, \Omega^{+'}\}$. Заметим, что проекция Ω^+ полного момента остова на его ось не сохраняется в случае b^+ .

Случай c^+ реализуется, когда спин-орбитальное взаимодействие превышает как спин-осевое, так и вращательное [89], поэтому состояния остова в таком случае не могут описываться гамильтонианом (1.3) и не выражаются в

виде (1.7). Кроме полного момента J^+ остова, набор сохраняющимися квантовых чисел состоит лишь из его ζ -проекции: $\kappa^+ = \{\Omega^+\}$. Соответствующие волновые функции имеют в случае c^+ (а также в случае, промежуточном между a^+ и c^+) схематический вид

$$|\kappa^+ J^+\rangle = \left| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^+, M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle |\Omega^+\rangle.$$

1.1.3. Разделение переменных в системе “остов–электрон”

Гамильтониан системы “молекулярный остов + электрон” запишем в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}^+ + \widehat{T}_e + V(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

где потенциал остова $V(\mathbf{r})$ имеет вид (1.1); оператор кинетической энергии электрона

$$\begin{aligned} \widehat{T}_e &= \widehat{T}_r + \frac{\widehat{l}^2}{2r^2}, \\ \widehat{T}_r &= -\frac{\hbar^2}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right), \end{aligned} \quad (1.12)$$

включающий оператор квадрата его орбитального углового момента l

$$\widehat{l}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (1.13)$$

записан в сферических координатах $\mathbf{r} = \{r, \vartheta, \varphi\}$ в системе отсчёта, связанной со вращающимся остовом. Именно через эти координаты, от которых зависит потенциал $V(\mathbf{r})$, в гамильтониан (1.11) входит кориолисово взаимодействие вращения остова с электроном.

Решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (1.11) можно искать в виде суммы по каналам, соответствующим различным значениям квантовых

чисел остова:

$$\Psi = \sum_{\kappa^+ J^+ l} \mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l}(r) \Phi_{\kappa^+ J^+ l}^{JM_J}; \quad (1.14)$$

$$\Phi_{\kappa^+ J^+ l}^{JM_J}(v^+ \Theta; \theta, \phi) = \langle v^+ \Theta; \theta \mid \kappa^+ J^+ l \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \rangle = \sum_m C_{J^+ M_{J^+} l m}^{JM_J} \mathcal{P}_{M_{J^+}, \kappa^+}^{J^+}(v^+, \Theta) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

$$\left| \kappa^+ J^+ l \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle = \sum_{M_{J^+} m} \left\langle \begin{matrix} J^+ & l \\ M_{J^+} & m \end{matrix} \mid \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle \left| l \right\rangle \quad (1.15)$$

$$= \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) |\Lambda^{+'}\rangle \left| \begin{matrix} S^+ \\ \Sigma^{+'} \end{matrix} \right\rangle \sum_m \left\langle \begin{matrix} J^+ & l \\ M_{J^+} & m \end{matrix} \mid \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| l \right\rangle \left| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^{+'}, M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle \quad (1.16)$$

$$= \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) |\Lambda^{+'}\rangle \left| \begin{matrix} S^+ \\ \Sigma^{+'} \end{matrix} \right\rangle \sum_{\lambda'} (-1)^{l+\lambda} \left\langle \begin{matrix} l & J \\ -\lambda' & \Omega' \end{matrix} \mid \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^{+'} \end{matrix} \right\rangle \left| l \right\rangle \left| \begin{matrix} J \\ \Omega', M_J \end{matrix} \right\rangle, \quad (1.17)$$

$$\Omega^{+'} = \Lambda^{+'} + \Sigma^{+'}, \quad \Omega' = \Omega^{+'} + \lambda'.$$

В силу векторной связи, заданной в (1.15) коэффициентами Клебша–Гордана¹ с z -проекциями M_{J^+} и m моментов остова и электрона J^+ и l соответственно, угловые функции $\Phi_{\kappa^+ J^+ l}^{JM_J}$ описывают состояния с полным молекулярным моментом J и его z -проекцией M_J . По отдельности полный момент J^+ остова и орбитальный момент l электрона не сохраняются из-за несферического взаимодействия (1.1) между ними. Выражения (1.16) и (1.17) получены с использованием (1.7) и (A.6). В (1.16) входят сферические функции

$$\left\langle \begin{matrix} \theta \\ \phi \end{matrix} \mid \begin{matrix} l \\ m \end{matrix} \right\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.18)$$

зависящие от сферических углов (θ, ϕ) радиус-вектора электрона в лабораторной системе (x, y, z) ; а в (1.17) — сферические функции

$$\left\langle \begin{matrix} \vartheta \\ \varphi \end{matrix} \mid \begin{matrix} l \\ \lambda \end{matrix} \right\rangle = Y_{l\lambda}(\vartheta, \varphi), \quad (1.19)$$

зависящие от сферических углов (ϑ, φ) радиус-вектора электрона в связанной с остовом системе (ξ, η, ζ) .

¹ Здесь и далее выделяем квадратными скобками результирующий момент векторной связи

В частном случае, когда взаимодействие (1.1) включает лишь кулоновский и дипольный потенциал остова

$$V^{\text{C-dip}}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} - \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3}, \quad (1.20)$$

возможно отделение угловых координат электрона в уравнении Шрёдингера $\widehat{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi$ с гамильтонианом (1.11), которое для потенциала (1.20) запишем с учётом (1.14) в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{\kappa^+ J^+ l'} \left\{ \widehat{H}^+ + \widehat{T}_r + \frac{\widehat{p}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} - \mathcal{E} \right\} \mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l'}(r) \left| \kappa^+ J^+ l' \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \\ &= \sum_{\kappa^+ J^+ l'} \mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l'}(r) \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3} \left| \kappa^+ J^+ l' \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Ниже будут подробно рассмотрены два случая разделения переменных в уравнении (1.21). Для каждого из этих случаев обсуждаются характеризующие их физические приближения, приводятся соответствующие квантовые числа и даётся конкретизация волновых функций (1.14).

1.1.4. Вращательное приближение Борна–Оппенгеймера

Первый из вышеупомянутых случаев разделения переменных, вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (Rotational Born–Oppenheimer Approximation, RBOA), характеризуется быстрым движением электрона вокруг медленно вращающегося остова, так что сохраняется проекция λ орбитального момента электрона на ось ζ остова.

Условие применимости приближения Борна–Оппенгеймера состоит, согласно общим принципам квантовой механики, в малости интервалов вращательной структуры спектра по сравнению с разностью между ридберговскими уровнями:

$$2B_\xi(J^+ + 1) \ll W \equiv \frac{Z^2 \Delta\mu}{\nu^3}, \quad (1.22)$$

где ν — главное квантовое число ридберговского электрона, $\Delta\mu$ — разность квантовых дефектов электронных состояний с ближайшими к ν главными главными числами. Это условие несколько отличается от традиционных представлений о применимости ВОА. Именно, наличие квантового дефекта в (1.22) показывает, что для выполнения РВОА требуется медленность вращения остова не по сравнению с движением электрона по кеплеровской орбите, а по сравнению с прецессией самого кеплеровского эллипса. Этот результат может быть также получен в классической механике и является следствием известного вырождения движения в кулоновском потенциале.

1.1.4.1. Волновые функции и разделение переменных

Построим волновую функцию с сохраняющейся проекцией λ из функций вида (1.14), (1.15):

$$\Psi = \sum_{\kappa^+ J^+ l} \mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l}(r) \left| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^+ \end{matrix} \begin{matrix} l \\ M_J \end{matrix} \right|^{[J]} \rangle. \quad (1.23)$$

Здесь и далее в этом разделе для простоты считаем, что остов описывается схемой связи, промежуточной между случаями Гунда a^+ и c^+ , так что, помимо полного момента J^+ и его проекции M_{J^+} на лабораторную ось z , набор характеризующих остов квантовых чисел сводится лишь к ζ -проекции его полного момента: $\kappa^+ = \{\Omega^+\}$. С помощью (1.17) и (A.8) легко видеть, что искомые РВОА-состояния в одноканальном приближении могут быть построены из (1.23), если положить

$$\mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l}^{\ell\lambda\Omega}(r) = R_\ell(r) a_{\ell\lambda,l} (-1)^{-l-\lambda} \left\langle \begin{matrix} l & J \\ -\lambda & \Omega \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega - \lambda \end{matrix} \right\rangle \quad (1.24)$$

с не зависящими [90, 91] от r коэффициентами l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}$, единственным требованием к которым на данном этапе является унитарность:

$$\sum_l a_{\ell'\lambda',l} a_{\ell\lambda,l}^* = \delta_{\ell,\ell'} \delta_{\lambda,\lambda'}. \quad (1.25)$$

В набор сохраняющихся квантовых чисел, кроме ζ -проекции λ, Ω , входит также квантовое число ℓ , которое связано с константой разделения радиальной и угловых переменных ридберговского электрона, см. ниже (1.39). Это квантовое число возникает вместо орбитального квантового числа, не сохраняющегося в силу l -перемешивания. С учётом (1.24) запишем (1.23) в виде

$$\Psi^{\text{RBOA}} = R_\ell(r) \sum_l a_{\ell\lambda,l} \Phi_{\kappa^+ \lambda \Omega l}^{JM_J}, \quad (1.26a)$$

$$\Phi_{\kappa^+ \lambda \Omega l}^{JM_J} \left(\nu^+ \Theta; \vartheta \right) = \left\langle \nu^+ \Theta; \vartheta \left| l \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right. \right\rangle \quad (1.26b)$$

$$\left| l \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = \sum_{J^+} (-1)^{-l-\lambda} C_{l-\lambda J \Omega}^{J^+ \Omega^+} \left| \Omega^+ \begin{matrix} [J] \\ l M_J \end{matrix} \right\rangle = \left| l \right\rangle \left| \Omega, M_J \right\rangle^J, \quad (1.26c)$$

где последнее равенство в (1.26c) получено с помощью (A.8).

Опуская “внутренние” остовные переменные и используя (1.26c), (1.8) и (1.19), выпишем волновые функции (1.26a) в виде, явно демонстрирующем разделение остовных переменных (эйлеровых углов Θ), радиальной (r) и угловых (ϑ, φ) переменных ридберговского электрона в RBOA:

$$\Psi^{\text{RBOA}} = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Omega, M_J}^J(\Theta) R_\ell(r) \mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi) \quad (1.27)$$

$$\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi) = \sum_{l \geq |\lambda|} a_{\ell\lambda,l} Y_{l\lambda}(\vartheta, \varphi). \quad (1.28)$$

Уравнения на входящие в (1.27) радиальные $R_\ell(r)$ и угловые $\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi)$ функции ридберговского электрона могут быть получены из уравнения Шрёдингера $\widehat{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi$ с гамильтонианом (1.11) после подстановки в него функции (1.26a) и умножения слева на $\sum_l a_{\ell\lambda,l}^* \left\langle l \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right|$:

$$\sum_{l'} \left\langle l' \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right| a_{\ell\lambda,l}^* \left\{ \widehat{H}^+ + \widehat{T}_r + \frac{\widehat{p}^2}{2r^2} + V(\mathbf{r}) - \mathcal{E} \right\} R_\ell(r) a_{\ell\lambda,l} \left| l' \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = 0. \quad (1.29)$$

Покажем, как в (1.29) отделяются угловые переменные, если в потенциале (1.1) взаимодействия $V(\mathbf{r})$ оставить лишь диполь-кулоновскую часть (1.20).

Вводя модифицированный оператор квадрата орбитального момента электрона

$$\widehat{\ell}^2 = \widehat{l}^2 - 2\frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{d})}{r} = \widehat{l}^2 - 2d \cos \vartheta, \quad (1.30)$$

который будем называть оператором квадрата *квазиорбитального момента* электрона, запишем (1.29) виде:

$$\sum_{l'l'} \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \middle| a_{\ell\lambda,l}^* \left\{ \widehat{H}^+ + \widehat{T}_r + \frac{\widehat{\ell}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} - \mathcal{E} \right\} R_{\ell}(r) a_{\ell\lambda,l'} \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = 0. \quad (1.31)$$

Нетрудно видеть, что усреднение левой части уравнения (1.31) превращает его в искомое уравнение на радиальную функцию $R_{\ell}(r)$. Действительно, это усреднение не затрагивает операторы, зависящие от радиальной переменной r , а усреднённые значения операторов \widehat{H}^+ и $\widehat{\ell}^2$, зависящих лишь от угловых переменных, войдут в уравнение на радиальную функцию в качестве констант разделения. Эти константы будут параметризоваться РВОА-квантовыми числами $\{\kappa^+, J, \Omega, \ell, \lambda\}$ (напомним, что в рассматриваемом здесь для простоты случае Гунда c^+ набор остовных квантовых чисел принимается минимальным: $\kappa^+ = \{\Omega^+\}$).

Константа разделения, соответствующая “остовным” степеням свободы, есть просто энергия $\mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+$ вращательного движения остова, которая может быть получена путём усреднения вращательного гамильтониана \widehat{H}^+

$$\widehat{H}^+ = B_{\xi} \widehat{J}^{+2} + (B_{\zeta} - B_{\xi}) \widehat{J}_{\zeta}^{+2} = B_{\xi} (\widehat{\mathbf{J}} - \widehat{\mathbf{l}})^2 + (B_{\zeta} - B_{\xi}) [\widehat{J}_{\zeta} - \widehat{l}_{\zeta}]^2. \quad (1.32)$$

Это усреднение в (1.29) или в (1.31) можно провести, выражая обкладки (1.26с) через собственные функции \widehat{H}^+ :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+ &= \sum_{l'l'} a_{\ell\lambda,l}^* a_{\ell\lambda,l'} \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \middle| \widehat{H}^+ \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle \\ &= \sum_{l'l', J^+ J'^+} (-1)^{l'-l} a_{\ell\lambda,l}^* a_{\ell\lambda,l'} C_{\omega'-\lambda J\Omega}^{J'^+\Omega^+} C_{\omega-\lambda J\Omega}^{J^+\Omega^+} \delta_{l,l'} \delta_{J^+, J'^+} \\ &\quad \times \left[B_{\xi} J^+(J^+ + 1) - 2\lambda\Omega + l(l+1) + (B_{\zeta} - B_{\xi})\Omega^{+2} \right] \end{aligned} \quad (1.33)$$

$$= B_\xi \left[J(J+1) - 2\lambda\Omega + \sum_l l(l+1) |a_{\ell\lambda,l}|^2 \right] + (B_\zeta - B_\xi)(\Omega - \lambda)^2. \quad (1.34)$$

В (1.33) использовано (1.25) и первое равенство (1.32), а выражение (1.34) получено с помощью формулы (B.1). Приведём также вывод этого выражения без формулы (B.1). Используя второе равенство (1.32), имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+ &= \sum_{l'} a_{\ell\lambda,l}^* a_{\ell\lambda,l'} \\ &\times \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \middle| \left[\widehat{\mathbf{J}}^2 - 2(\widehat{\mathbf{J}} \cdot \widehat{\mathbf{l}}) + \widehat{\mathbf{l}}^2 \right] + (B_\zeta - B_\xi) [\widehat{J}_\zeta - \widehat{l}_\zeta]^2 \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle, \end{aligned} \quad (1.35)$$

откуда результат (1.34) следует с помощью методики усреднения, изложенной в [88, §83] (разумеется, такое усреднение может быть проведено с помощью стандартных методов теории углового момента).

Константа разделения, соответствующая угловым степеням свободы ридберговского электрона (т.е. переменным ϑ, φ), может быть найдена путём усреднения оператора (1.30):

$$\eta_{\ell\lambda} = \sum_{l'} a_{\ell\lambda,l}^* Q_{l'} a_{\ell\lambda,l'}, \quad (1.36)$$

$$Q_{l'} = \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \middle| \widehat{\ell}^2 \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = \delta_{l'l} l(l+1) - 2d \langle P_1 \rangle_{l'} \quad (1.37)$$

$$\langle P_1 \rangle_{l'} = \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \middle| P_1(\cos \vartheta) \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle,$$

где недиагональные элементы матрицы $Q_{l'}$ даются формулой (B.27).

Из формулы (1.36) легко увидеть способ нахождения коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l'}$, определяющих искомую угловую функцию (1.28). Эти коэффициенты должны образовывать собственные векторы матрицы (1.37) оператора квадрата квазиорбитального момента, соответствующие собственным значениям $\eta_{\ell\lambda}$:

$$Q \mathbf{a}_{\ell\lambda} = \sum_{l'} Q_{l'} a_{\ell\lambda,l'} = \eta_{\ell\lambda} \mathbf{a}_{\ell\lambda}, \quad \mathbf{a}_{\ell\lambda} = \{a_{\ell\lambda,l}\}, \quad l = \lambda, \lambda + 1, \dots \quad (1.38)$$

Согласно общим принципам квантовой механики можно сказать, что векторы $a_{\ell\lambda}$ образуют угловую волновую функцию электрона в $l\lambda$ -представлении. Таким образом, индекс l — это индекс представления, а индекс $\ell\lambda$ — индекс состояния, показывающий, какому собственному значению $\eta_{\ell\lambda}$ соответствует бесконечный набор коэффициентов $a_{\ell\lambda,l}$. При этом можно считать, что индекс состояния ℓ нумерует собственные значения $\eta_{\ell\lambda}$ в порядке возрастания (при фиксированном λ); такая индексация является удобной, поскольку, как будет показано ниже, числа $\eta_{\ell\lambda}$ довольно быстро сходятся к асимптотическому значению $\ell(\ell + 1)$ в пределе $d \ll \ell$.

1.1.4.2. Угловые квантовые числа и волновые функции электрона в RBOA

Угловыми волновыми функциями в (ϑ, φ) - представлении являются введённые в (1.28) “диполь-сферические” функции $\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi)$. Из (1.38) видно, что $\mathcal{Z}_{\ell\lambda}$ являются собственными функциями оператора квадрата квазиорбитального момента, соответствующие собственным значениям $\eta_{\ell\lambda}$, т.е. удовлетворяют уравнению

$$\widehat{\ell}^2 \mathcal{Z}_{\ell\lambda} = (\widehat{l}^2 - 2d \cos \vartheta) \mathcal{Z}_{\ell\lambda} = \eta_{\ell\lambda} \mathcal{Z}_{\ell\lambda} \quad (1.39)$$

и стандартным условиям: 2π -периодичность по азимутальному углу φ и регулярность при значениях полярного угла $\vartheta = 0, \pi$.

Как представляется, вышеупомянутые диполь-сферические функции \mathcal{Z} были впервые использованы Дебаем при анализе эффекта Штарка для симметричного ротатора [92]. Подобная задача была также рассмотрена в работе [93] для слабых электрических полей и в работе [94] для сильных полей. Тормозное излучение при рассеянии электрона на полярной молекуле рассматривалось в работе [95]. Там же было получено представление для собственных значений η в виде непрерывных дробей. В работах [96, 97] рассматривались

двухэлектронные возбуждения атомов, в которых проявлялось дипольное взаимодействие, вызванное линейным эффектом Штарка в атоме водорода. Работа [95] содержит ссылки на другие источники, где встречаются функции \mathcal{Z} .

Подставляя (1.28) в (1.39) или, что то же самое, выписывая явный вид суммы в (1.38) с помощью (Б.27), можно получить рекуррентное соотношение для коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell\lambda, l}$:

$$A_l^- a_{\ell\lambda, l-1} + A_{l+1}^+ a_{\ell\lambda, l+1} = (\eta_{\ell\lambda} - l_+ l_-) a_{\ell\lambda, l}, \quad (1.40a)$$

$$A_{l_\pm}^\pm = -2d \left[\frac{l_\pm^2 - \lambda^2}{4l_\pm^2 - 1} \right]^{1/2}; \quad l_\pm = l + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}, \quad l = \lambda, \lambda + 1, \dots \quad (1.40b)$$

Соотношение (1.40a) можно рассматривать как задачу на собственные значения бесконечномерной трёхдиагональной матрицы, если дополнить его граничными условиями

$$a_{\ell\lambda, l=|\lambda|-1} = a_{\ell\lambda, l=+\infty} = 0. \quad (1.40c)$$

Ниже используются некоторые результаты для такой задачи с матрицей довольно общего вида, полученные в Приложении Г. Для получения результатов этого раздела в общих формулах Приложения Г будем полагать

$$\begin{aligned} \delta &= d, \quad Q_l^\pm = A_l^\pm, \quad \alpha_{n,l} = a_{\ell\lambda, l}, \quad \mathfrak{h}_\ell = \eta_{\ell\lambda} \\ \alpha_l &= \beta_l = \left[\frac{l^2 - \lambda^2}{4l^2 - 1} \right]^{1/2}, \quad \gamma_l = l(l+1). \end{aligned} \quad (1.41)$$

Условие (Г.8) применимости развитой в Приложении Г теории возмущений перепишем в виде

$$\frac{2d}{\ell(\ell+1) - l(l+1)} \left[\frac{(l+1)^2 - \lambda^2}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} \ll 1. \quad (1.42a)$$

Очевидно, что чем больше разность $l - \ell$ (например, в получаемых ниже приближенных выражений для коэффициентов $a_{\ell\lambda, l}$) и чем больше значение λ , тем лучше будет выполняться условие (1.42a). В получаемых ниже выражениях, не зависящих от l (например, для $\eta_{\ell\lambda}$) в качестве критерия применимости

теории возмущений можно считать выполненным более простое условие, получаемое из (1.42a) при “наихудшем” сочетании параметров: $l = \ell - 1$, когда знаменатель минимален:

$$\frac{d}{\ell} \left[\frac{\ell^2 - \lambda^2}{4\ell^2 - 1} \right]^{1/2} \ll 1. \quad (1.42b)$$

При фиксированном d условие (1.42b) выполняется тем лучше, чем больше значение ℓ . Этот факт вполне согласуется с общими правилами квантовой механической теории возмущений: фактически условие (1.42b) есть условие малости дипольного возмущения по сравнению с орбитальным квантовым числом, т.е. малости недиагональных элементов матрицы квадрата квазиорбитального момента по сравнению с разностью её последовательных диагональных элементов (с номерами ℓ и $\ell - 1$). Таким образом, употребляемое в дальнейшем для краткости выражение “малый дипольный момент” (или $d \rightarrow 0$) следует понимать в смысле условий (1.42).

Предельный переход к сферически симметричному случаю нулевого дипольного момента

$$\eta_{\ell\lambda}(d \rightarrow 0) \rightarrow \ell(\ell + 1); \quad a_{\ell\lambda,l}(d \rightarrow 0) \rightarrow \delta_{\ell l} \quad (1.43)$$

однозначно определяет решение однородной разностной задачи (1.40a), (1.43) на собственные значения $\eta_{\ell\lambda}$.

Представляется целесообразным ввести понятие “квазиорбитального” квантового числа для электрона в дипольно-кулоновском поле. Определим это *нецелое* квантовое число согласно

$$\eta_{\ell\lambda} \equiv \tilde{\ell}(\tilde{\ell} + 1). \quad (1.44)$$

При этом, как видно из (1.43), величина ℓ имеет простой смысл: это обычное (целое) орбитальное квантовое число, в которое переходит квазиорбитальное квантовое число в сферически симметричном пределе малого дипольного мо-

мента:

$$\tilde{\ell} \rightarrow \ell \quad \text{при} \quad d \rightarrow 0. \quad (1.45)$$

Поэтому можно сказать, что ℓ нумерует собственные значения $\eta_{\ell\lambda}$ в порядке возрастания при фиксированных d и λ . В дальнейшем, как правило, будем для простоты использовать сокращённое обозначение $\tilde{\ell}$, не указывая явной зависимости $\tilde{\ell}(\ell\lambda, d)$ от дипольного момента и индексов состояния.

На рисунке 1.1 приведены зависимости квазиорбитальных чисел $\tilde{\ell}(d)$ от дипольного момента для разных ℓ, λ . Как видно из рисунка, по мере приближения дипольного момента к нулю квазиорбитальные числа $\tilde{\ell}$ приближаются к своим предельным значениям ℓ тем быстрее, чем больше ℓ .

Выражая из (1.44) квазиорбитальное квантовое число

$$\tilde{\ell} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \eta_{\ell\lambda}} \quad (1.46)$$

явным образом, заметим, что $\tilde{\ell}$ приобретает мнимую часть при $\eta_{\ell\lambda} < \frac{1}{4}$, что соответствует “падению на центр” в притягивающем центробежном потенциале. Вещественная же часть квазиорбитального числа при этом равна $\text{Re } \tilde{\ell} = -\frac{1}{2}$. На рисунке 1.1 показаны два критических значения дипольного момента

$$\eta_{\ell\lambda}(d_{\ell\lambda}^{\text{crit}}) = -\frac{1}{4} \quad (1.47)$$

для $\tilde{\sigma}$ - и $\tilde{\pi}$ -состояний электрона: $d_{00}^{\text{crit}} \simeq 1.625 \text{ D} \simeq 0.6393 \text{ а. е.}$ и $d_{11}^{\text{crit}} \simeq 9.638 \text{ D} \simeq 3.792 \text{ а. е.}$

Вводя

$$P_{\ell\lambda,l} = \frac{(l+\lambda)!(l-\lambda)!(2\ell-1)!(2\ell+1)!!}{(\ell+\lambda)!(\ell-\lambda)!(2l-1)!(2l+1)!!}, \quad (1.48)$$

можно записать выражения для коэффициентов l -перемешивания в двух вариантах теории возмущений. Один из них, обозначаемый РТ0, строится с использованием разностей невозмущённых собственных значений в знаменателях соответствующих выражений стандартной теории возмущений. Во втором

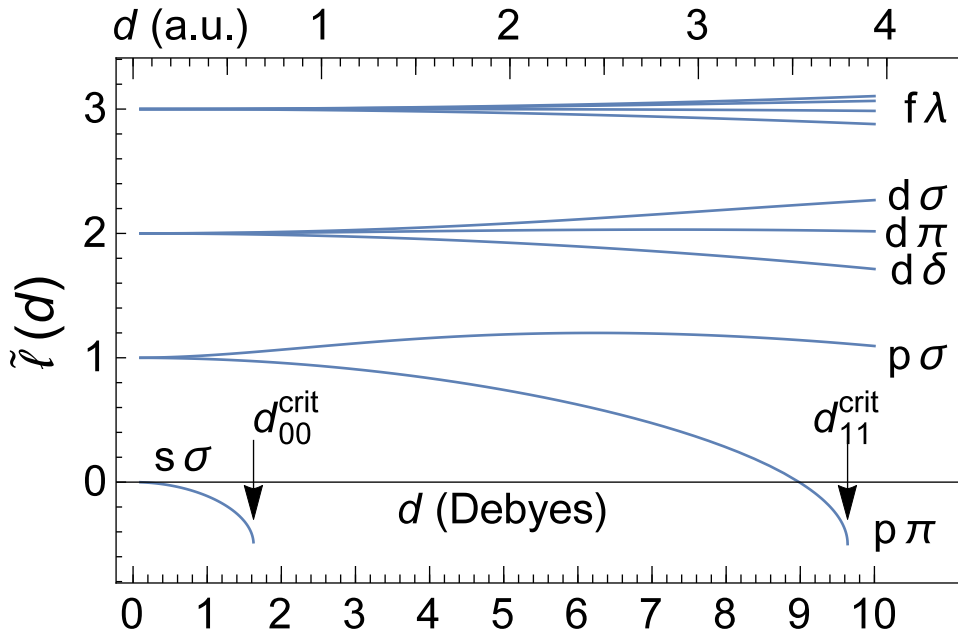


Рис. 1.1. Квазиорбитальное число $\tilde{\ell}(d)$ как функция дипольного момента для разных ℓ, λ

варианте, обозначаемом РТ0, в знаменателях используются разности “возмущённых” собственных значений. Они могут вычисляться в рамках РТ0-варианта или даже заимствоваться из численного решения задачи (1.40) на собственные значения. Такая “комбинированная” теория возмущений представляется оправданной, например, для отдельного вычисления собственных значений $\eta_{\ell\lambda}(d)$ и собственных векторов (коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$), поскольку для РТ-расчётов последних требуется лишь одно собственное значение $\eta_{\ell\lambda}(d)$ для вычисления всего набора $l \geq |\lambda|$ компонент собственного вектора $a_{\ell\lambda,l}(d)$. Подробнее РТ0- и РТ0-варианты теории возмущений описаны в Приложении Д, конечные результаты даются формулами (Д.12), (Д.8) и (Д.10).

В РТ-приближении имеем:

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}]^{\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})+}(d), & l \geq \ell \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}]^{-\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})-}(d), & |\lambda| \leq l \leq \ell; \end{cases} \quad (1.49\text{a})$$

$$(1.49\text{b})$$

где

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})+}(d) = \frac{\Gamma(1 + \ell - \tilde{\ell})\Gamma(2 + \ell + \tilde{\ell})}{\Gamma(1 + l - \tilde{\ell})\Gamma(2 + l + \tilde{\ell})}, \quad l \geq \ell \quad (1.50\text{a})$$

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})-}(d) = \frac{\Gamma(1 - \ell + \tilde{\ell})\Gamma(1 + l + \tilde{\ell})}{\Gamma(1 - l + \tilde{\ell})\Gamma(1 + \ell + \tilde{\ell})}, \quad |\lambda| \leq l \leq \ell \quad (1.50b)$$

Согласно (Г.49), переход от РТ-приближения к РТ0-приближению будет осуществляться путём замены $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ (или, что то же, $d \rightarrow 0$) в величинах $T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d)$:

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT0})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}]^{\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT0})+}, & l \geq \ell. \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}]^{-\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT0})-}, & |\lambda| \leq l \leq \ell. \end{cases} \quad (1.51a)$$

$$(1.51b)$$

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT0})-} = \frac{(2\ell + 1)!}{(l - \ell)!(\ell + l + 1)!}, \quad l \geq \ell. \quad (1.52a)$$

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT0})-} = \frac{(\ell + l)!}{(\ell - l)!(2\ell)!}, \quad |\lambda| \leq l \leq \ell. \quad (1.52b)$$

Из (1.48), (1.49b) и (1.51b) видно, в обоих вариантах теории возмущений

$$a_{\ell\lambda,l}(d) = 0 \quad \text{при} \quad l < |\lambda|, \quad (1.53)$$

как это и должно быть в соответствии с (1.28).

Приведём теперь выражения для собственных значений в теории возмущений (см. формулы (Г.56) и Приложение Д.1.3).

В РТ0-приближении имеем:

$$\begin{aligned} \eta_{\ell\lambda}^{(\text{PT0})} &= \ell(\ell + 1) \\ &+ \frac{[\lambda^2 - (\ell + 1)^2](2d)^2}{(2\ell + 1)(2\ell + 2)(2\ell + 3)} {}_2F_5 \left(\begin{matrix} 2 + \ell - \lambda, & 2 + \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} + \ell, & \frac{5}{2} + \ell, & 2, & 2\ell + 3, & 2\ell + 2 \end{matrix} \middle| d^2 \right) \\ &+ \frac{(1 - \delta_{\ell,0})(\ell^2 - \lambda^2)(2d)^2}{(2\ell - 1)(2\ell)(2\ell + 1)} {}_2F_5 \left(\begin{matrix} 1 - \ell - \lambda, & 1 - \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} - \ell, & \frac{1}{2} - \ell, & 2, & 1 - 2\ell, & -2\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right). \end{aligned} \quad (1.54)$$

Здесь множитель $(1 - \delta_{\ell,0})$ указывает на то, что при $\ell = 0$ следует полагать содержащее его слагаемое равным нулю в соответствии с (Г.53b). Обобщённые гипергеометрические функции определяются формулами (Е.14) и (Д.4).

В первом неисчезающем приближении по степеням d гипергеометрические функции в (1.54) обращаются в единицы, что даёт для собственных значений простейшее выражение [98]:

$$\eta_{\ell\lambda} = \begin{cases} \ell(\ell+1) + \frac{2d^2[\ell(\ell+1) - 3\lambda^2]}{\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+3)} + O(d^4), & \ell > 0 \\ -\frac{2}{3}d^2 + O(d^4), & \ell = 0 \end{cases} \quad (1.55a)$$

$$\ell = 0 \quad (1.55b)$$

В РТ-приближении имеем:

$$\begin{aligned} \eta_{\ell\lambda}^{(\text{PT})} &= \ell(\ell+1) \\ &+ \frac{[\lambda^2 - (\ell+1)^2](2d)^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)(\ell-\tilde{\ell}+1)(\tilde{\ell}+\ell+2)} \\ &\times {}_3F_6 \left(\begin{matrix} 1, & 2+\ell-\lambda, & 2+\ell+\lambda \\ \frac{3}{2}+\ell, & \frac{5}{2}+\ell, & 2-\tilde{\ell}+\ell, & 1-\tilde{\ell}+\ell, & 2+\tilde{\ell}+\ell, & 3+\tilde{\ell}+\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right) \\ &+ \frac{(\ell^2 - \lambda^2)(2d)^2}{(2\ell-1)(2\ell+1)(\tilde{\ell}-\ell+1)(\tilde{\ell}+\ell)} \\ &\times {}_3F_6 \left(\begin{matrix} 1, & 1-\ell-\lambda, & 1-\ell+\lambda \\ \frac{3}{2}-\ell, & \frac{1}{2}-\ell, & 2+\tilde{\ell}-\ell, & 1-\tilde{\ell}-\ell, & 1+\tilde{\ell}-\ell, & -\tilde{\ell}-\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right) \end{aligned} \quad (1.56)$$

В соответствии с (Г.56) входящее в правую часть (1.56) квазиорбитальное число определяется с помощью собственного значения в (РТ0)-приближении: $\tilde{\ell}(\tilde{\ell}+1) = \eta_{\ell\lambda}^{(\text{PT0})}$.

1.1.4.3. Радиальные волновые функции электрона в РВОА

Теперь, зная константы разделения, соответствующие остовным степеням свободы и угловым степеням свободы электрона, можно провести усреднение в уравнении (1.31) с общим потенциалом (1.1):

$$\left\{ \widehat{T}_r - \frac{Z}{r} + \frac{\eta_{\ell\lambda}}{2r^2} - \frac{Q\langle P_2 \rangle_{\ell\lambda}}{r^3} - \frac{\alpha_0}{2r^4} - \frac{\alpha_2\langle P_2 \rangle_{\ell\lambda}}{r^4} + \mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+ - \mathcal{E} \right\} R_\ell(r) = 0, \quad (1.57)$$

где остовные уровни $\mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+$ определяются формулой (1.34), диполь-кулоновские собственные значения $\eta_{\ell\lambda}$ — формулой (1.36) и, например, приближенными выражениями (1.54), (1.55), (1.56), а усреднение полиномов Лежандра 2-го

порядка

$$\langle P_2 \rangle_{\ell\lambda} = \sum_{l'} a_{\ell\lambda, l'}^* a_{\ell\lambda, l'} \left\langle l \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \middle| P_2(\vartheta) \middle| l' \begin{matrix} [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle \quad (1.58)$$

проводится с помощью формулы (Б.28).

Диполь-кулоновский потенциал Если в потенциале взаимодействия (1.1) оставить лишь диполь-кулоновскую часть (1.20), т.е. положить $Q = \alpha_0 = \alpha_2$ в уравнении (1.57), то последнее преобразуется к квазикулоновскому уравнению Шрёдингера (Е.5), рассмотренному в Приложении Е. При этом входящие в (Е.8) величины в контексте данного раздела имеют следующий смысл: роль целого орбитального числа l играет “индекс углового состояния” ℓ , роль нецелого эффективного орбитального числа ℓ^* — квазиорбитальное квантовое число $\tilde{\ell}$, а константа B_l , вводимая для описания электрона в атоме чисто феноменологически, для полярных молекул приобретает ясный физический смысл:

$$B_{l=\ell} = \eta_{\ell\lambda} - \ell(\ell + 1) = \sum_l |a_{\ell\lambda, l}|^2 [l(l + 1) - \ell(\ell + 1)] - 2d \langle P_1 \rangle_{\ell\lambda}, \quad (1.59)$$

где использовано соотношение (1.37), а конечное усреднение $\langle P_1 \rangle_{\ell\lambda}$ осуществляется по аналогии с (1.58).

По аналогии с (1.60) выпишем радиальные волновые функции ридберговского электрона с диполь-кулоновском потенциале (1.20) через полиномы Лагерра, вырожденную гипергеометрическую функцию ${}_1F_1$ или функцию Уиттекера M от переменной $z = \frac{2r}{v_{n_r, \ell\lambda}}$:

$$R_{n_r, \ell\lambda}(r) = \frac{2z^{\tilde{\ell}} e^{-z/2}}{Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r, \ell\lambda}^2} \sqrt{\frac{n_r!}{\Gamma(n_r + 2\tilde{\ell} + 2)}} L_{n_r}^{2\tilde{\ell}+1}(z); \quad (1.60a)$$

$$= \frac{2z^{\tilde{\ell}} e^{-z/2}}{Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r, \ell\lambda}^2 \Gamma(2\tilde{\ell} + 2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n_r + 2\tilde{\ell} + 2)}{n_r!}} {}_1F_1 \left(\begin{matrix} -n_r \\ 2\tilde{\ell} + 2 \end{matrix} \middle| z \right) \quad (1.60b)$$

$$= \frac{2}{z Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r \ell \lambda}^2 \Gamma(2\tilde{\ell} + 2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n_r + 2\tilde{\ell} + 2)}{n_r!}} M_{Z v_{n_r \ell \lambda}, \tilde{\ell} + \frac{1}{2}}(z). \quad (1.60c)$$

Радиальные функции $R_{n_r \ell \lambda}(r)$ зависят от радиального и квазиорбитального квантового числа, определяющих также и полную энергию молекулы (т.е. системы “электрон + остов”) через формулу Ридберга:

$$\mathcal{E}^{\text{RBOA}} = \mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+ + \varepsilon_{n_r \ell \lambda}^{\text{dip}} \quad (1.61a)$$

$$\varepsilon_{n_r \ell \lambda}^{\text{dip}} = -\frac{1}{2v_{n_r \ell \lambda}^2} = -\frac{Z^2}{2(n_{n_r \ell \lambda}^*)^2}, \quad (1.61b)$$

$$n_{n_r \ell \lambda}^* = Z v_{n_r \ell \lambda} = n_r + \tilde{\ell} + 1 = n - \mu_{\ell\lambda} \quad (1.61c)$$

где нецелое эффективное главное квантовое число $n_{n_r \ell \lambda}^*$ выражается через нецелое квазиорбитальное число и целое радиальное квантовое число n_r , равное количеству узлов собственной функции $R_{n_r \ell \lambda}(r)$ на полуоси $0 < r < \infty$.

Кратко можно сказать, что обусловленное потенциалом точечного диполя отличие диполь-кулоновских радиальных функций и электронных энергий от чисто-кулоновских (т.е. водородоподобных) состоит лишь в замене целого орбитального числа l на квазиорбитальное $\tilde{\ell} = \tilde{\ell}(d, \ell\lambda)$, включающее в себя зависимость от дипольного момента d , проекции λ орбитального момента электрона на ось диполя, а также квантового числа ℓ , нумерующего состояния в нецентральной поле точечного диполя — подобно тому, как орбитальное квантовое число l нумерует состояния в центральном поле. Эта “дипольная” модификация Кеплеровой задачи непертурбативна, т.е. не является теорией возмущений по дипольному моменту и применима для любых d , исключая “падение на центр” (см. формулы (1.47), (E.9) и их обсуждения). “Падающие на центр” состояния играют важную роль в теории молекулярных анионов, где кулоновское поле у нейтрального остова отсутствует ($Z = 0$) и электрон связывается лишь за счёт сверхкритических значений $d > d_{\ell\lambda}^{\text{crit}}$; эта теория рассматривается в Главе 3.

Формулы (1.61) можно интерпретировать в терминах квантового дефекта (1.2):

$$\mathcal{E}^{RBOA} = \mathcal{E}_{J\Omega\ell\lambda}^+ + \varepsilon_{n_r\ell\lambda} \quad (1.62a)$$

$$\varepsilon_{n_r\ell\lambda} = -\frac{Z^2}{2(n - \mu_{\ell\lambda})^2}, \quad (1.62b)$$

где квантовый дефект μ_η обуславливает отличие нецелого эффективного квантового числа от целого квантового числа n , которым обычно нумеруют уровни в ридберговской серии. Выбор n неоднозначен; например, в практической ридберговской спектроскопии двухатомных молекул есть как минимум два способа такого выбора — модель “объединённого атома” и модель “бесконечно удалённых атомов”. Для “диполь-кулоновской” модели представляется естественным выбор модели “объединённого атома”, в котором $n = n_r + \ell + 1$ определяется аналогично водородоподобной серии с целым орбитальным квантовым числом ℓ . В этом случае соответствующий такой серии “дипольный” квантовый дефект

$$\mu_{\ell\lambda}^{\text{dip}} = n_{n_r\ell\lambda}^* - n = \ell - \tilde{\ell}(d, \ell\lambda) \quad (1.63)$$

определяется дробной частью эффективного главного (и квазиорбитального) квантового числа. Подчеркнём ещё раз непертурбативный характер дипольного квантового $\mu_{\ell\lambda}^{\text{dip}}$, вычисляемого из точного решения диполь-кулоновского уравнения без предположений о малости дипольного момента d .

Учёт моментов высшей мультипольности Для членов высшей мультипольности в потенциале взаимодействия (1.1) соответствующие этим членам вклады в квантовый дефект можно вычислить лишь по теории возмущений, предполагая малость соответствующих моментов Q, α_0, α_2 . В первом приближении вышеуказанные вклады в квантовый дефект и энергию (1.62b) ридбер-

говского электрона определяются диагональными матричными элементами:

$$\varepsilon_{n_r\ell\lambda} = \varepsilon_{n_r\ell\lambda}^{\text{dip}} + \varepsilon_{n_r\ell\lambda}^{\text{quad}} + \varepsilon_{n_r\ell\lambda}^{\text{pol}} \quad (1.64a)$$

$$\mu_{\ell\lambda} = \mu_{\ell\lambda}^{\text{dip}} + \mu_{\ell\lambda}^{\text{quad}} + \mu_{\ell\lambda}^{\text{pol}} \quad (1.64b)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\ell\lambda}^{\text{quad}} &= -\frac{(n_{n_r\ell\lambda}^*)^3}{Z^2} \varepsilon_{n_r\ell\lambda}^{\text{quad}} = Q \langle P_2 \rangle_{\ell\lambda} \langle n_r \tilde{\ell} | r^{-3} | n_r \tilde{\ell} \rangle \\ &\approx \frac{2QZ[\ell(\ell+1) - 3\lambda^2]}{\ell(\ell+1)(4\ell^2 - 1)(2\ell+3)}, \quad \ell > 0 \end{aligned} \quad (1.64c)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\ell\lambda}^{\text{pol}} &= -\frac{(n_{n_r\ell\lambda}^*)^3}{Z^2} \varepsilon_{n_r\ell\lambda}^{\text{pol}} = \left(\frac{1}{2}\alpha_0 + \alpha_2 \langle P_2 \rangle_{\ell\lambda}\right) \langle n_r \tilde{\ell} | r^{-4} | n_r \tilde{\ell} \rangle \\ &\approx \frac{4Z^2[3(n_{n_r\ell\lambda}^*)^2 - \ell(\ell+1)]}{\ell(\ell+1)(4\ell^2 - 1)(2\ell+3)} \\ &\times \left[\frac{1}{2}\alpha_0 + \alpha_2 \frac{\ell(\ell+1) - 3\lambda^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \right], \quad \ell > \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1.64d)$$

Усреднение (1.58) по угловым переменным проводится с помощью формулы (Б.28), а усреднение $\langle n_r \ell | r^{-\sigma} | n_r \ell \rangle$ — по таблице Е.45. Для небольших дипольных моментов эти усреднения можно считать в нулевом порядке по d , когда ввиду (1.43) в обкладках радиальных матричных элементов $\tilde{\ell}$ можно заменить на ℓ , а в (1.58) заменить сумму лишь одним диагональным элементом с $l = l' = \ell$.

Выпишем и первый неисчезающий член теории возмущений для дипольного квантового дефекта. С помощью (1.46) и (Е.12) получаем из (1.55) [98, (18)]:

$$\mu_{\ell\lambda}^{\text{dip}} = \begin{cases} -\frac{2d^2[\ell(\ell+1) - 3\lambda^2]}{\ell(\ell+1)(4\ell^2 - 1)(2\ell+3)} + O(d^4), & \ell > 0 \\ \frac{2}{3}d^2 + O(d^4), & \ell = 0 \end{cases} \quad (1.65)$$

Легко видеть, что вклад первого порядка по квадрупольному моменту Q (1.64c) совпадает со вкладом второго порядка по дипольному моменту d (1.65) с точностью до замены $d^2 \leftrightarrow -QZ$ [98, (21)]

Специфика дипольного потенциала как возмущения Кеплеровой задачи

Если снова положить $Q = \alpha_0 = \alpha_2$ в (1.57) и рассматривать уравнение Шрёдингера для Кеплеровой задачи

$$\left\{ \widehat{T}_r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V - \varepsilon \right\} R(r) = 0, \quad (1.66)$$

возмущённой дипольным потенциалом

$$V^{\text{dip}} = -\frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3}, \quad (1.67)$$

то из результатов раздела 1.1.4.2 нетрудно заметить отсутствие вклада *первого* порядка по абсолютной величине $d = |\mathbf{d}|$ дипольного момента в выражениях для энергии и/или квантового дефекта ридберговского электрона. Действительно, зависимость энергии $\varepsilon_{n_r \ell \lambda}(d)$ и/или квантового дефекта $\mu_{l\lambda}(d)$ определяется собственными числами $\eta_{l\lambda}(d)$, которые являются чётными функциями d и зависят фактически не от d , но от d^2 (см., например, формулы (1.54), (1.56)):

$$\varepsilon(d) = \varepsilon(-d) \quad (1.68)$$

причем такая зависимость имеет причиной простое свойство (Г.28) трёхдиагональных эрмитовых матриц.

С точки зрения теории возмущений по V поправка первого порядка к невозмущённой кулоновской энергии $\varepsilon_n^C = -\frac{Z^2}{2n^2}$ электрона, находящегося в состоянии $|n\gamma\rangle$, определяется диагональным матричным элементом возмущения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n\gamma}^{(1)} &= \varepsilon_n^C + \Delta^{(1)} \varepsilon_{n\gamma}, \\ \Delta^{(1)} \varepsilon_{n\gamma} &= \langle n\gamma | V | n\gamma \rangle \end{aligned} \quad (1.69)$$

Как легко видеть, для дипольного возмущения (1.67) диагональный матричный элемент (1.69) на сферически-симметричных состояниях $|n\gamma\rangle = |nl\lambda\rangle$

$$\langle \mathbf{r} | nl\lambda \rangle = R_{nl}^C(r) Y_{l\lambda}(\vartheta, \varphi) \quad (1.70)$$

равен нулю:

$$\Delta^{(1)} \varepsilon_{ny}^{\text{dip}} = \langle n l \lambda | V^{\text{dip}} | n l \lambda \rangle = 0. \quad (1.71)$$

Равенство нулю матричного элемента (1.71) легко объясняется из пространственной нечётности дипольного оператора (1.67). В то же время заметим, что этот факт сам по себе ещё не означает свойства (1.68). Действительно, преобразование $d \leftrightarrow -d$ не имеет никакого отношения к пространственной инверсии, а из пространственной нечётности возмущения V может следовать лишь $\varepsilon(-d) = \varepsilon(d)$. С учётом соображений тензорной инвариантности последнее равенство означает, что $\varepsilon(d)$ может зависеть от вектора d лишь через его скалярный квадрат $d^2 = (d \cdot d)$, однако в общем случае нельзя утверждать, что такая зависимость будет аналитической функцией d^2 , т.е., что она не будет, например, содержать выражений типа $\sqrt{(d \cdot d)} = |d| = d$.

Действительно, существует хорошо известный пример пространственно-нечётного возмущения

$$V^{\mathcal{F}} = -(\mathcal{F} \cdot r), \quad (1.72)$$

Кеплеровой задачи (1.66), в котором зависимость $\varepsilon(\mathcal{F})$ содержит [99, 100] как чётные, так и нечётные слагаемые по $\mathcal{F} = |\mathcal{F}|$, т.е. не является чётной функцией \mathcal{F} или аналитической [101] функцией $(\mathcal{F} \cdot \mathcal{F})$. Диагональный матричный элемент от возмущения (1.72)

$$\Delta^{(1)} \varepsilon_{n_1 n_2 \lambda}^{\mathcal{F}} = \langle n_1 n_2 \lambda | V^{\mathcal{F}} | n_1 n_2 \lambda \rangle = \frac{3\mathcal{F}}{2Z} n(n_1 - n_2) = \frac{3}{4} \frac{\mathcal{F}}{|\varepsilon_n^C|} A_{\mathcal{F}} \quad (1.73)$$

отличен от нуля на параболических состояниях $|\gamma\rangle = |n_1 n_2 \lambda\rangle$, которые в базисе сферических состояний (1.74) выражаются через коэффициенты Клебша–Гордана [102]:

$$|n_1 n_2 \lambda\rangle = \sum_{l=|\lambda|}^{n-1} C_{j_{k_1} j_{k_2}}^{l\lambda} |l\lambda\rangle, \quad k_{1,2} = \frac{1}{2}(\lambda + n_{1,2} - n_{2,1}) \quad (1.74a)$$

$$|n l \lambda\rangle = \sum_{\substack{k_1+k_2=\lambda \\ |k_{1,2}| \leq j}} C_{j_{k_1} j_{k_2}}^{l\lambda} |n_1 n_2 \lambda\rangle, \quad n_{1,2} = \frac{1}{2}(n - 1 - \lambda + k_{1,2} - k_{2,1}) \quad (1.74b)$$

$$j = \frac{n-1}{2} = \frac{1}{2}(|\lambda| + n_1 + n_2)$$

Отметим, что обкладки во всех матричных элементах формул (1.74) характеризуются одним и тем же главным квантовым числом n — единственным квантовым числом, определяющим энергию невозмущенного состояния, а также одним и тем же азимутальным квантовым числом λ — проекцией орбитального момента электрона на постоянный вектор \mathcal{F} .

Отличие от нуля матричного элемента (1.73) связано с наличием постоянного дипольного момента у электрона в кулоновом поле, что в свою очередь связано с наличием квантового числа $A_{\mathcal{F}} = Z(n_1 - n_2)/n$, которому в классической механике соответствует сохраняющаяся проекция вектора Лапласа–Рунге–Ленца (1.81) на направление электрического поля \mathcal{F} . Такое квантовое число сохраняется в параболических состояниях (1.74a), но не сохраняется в сферических состояниях (1.74b), в которых диагональный матричный элемент (т.е. среднее значение) как от возмущения (1.72), так и от возмущения (1.67) равен нулю.

Можно, однако, поставить вопрос: а не существуют ли состояния, выражаемые некоторыми аналогичными (1.74a) линейными комбинациями сферического базиса

$$|\gamma\rangle = \sum_l \langle \gamma|l\rangle |l\lambda\rangle, \quad (1.75)$$

на которых было бы отлично от нуля среднее значение дипольного возмущения (1.67)? Покажем, что ответ на этот вопрос отрицательный.

Действительно, в подпространстве, соответствующем одному значению энергии, определяемому главным квантовым числом n и одному значению проекции орбитального момента, определяемому азимутальным квантовым числом λ , искомый матричный элемент вычисляется с помощью формул (1.70)

и (Б.25):

$$\begin{aligned} \left\langle n\gamma\lambda \left| \frac{d \cos \vartheta}{r^2} \right| n\gamma\lambda \right\rangle &= d \sum_{l', l''} \sqrt{(2l' + 1)(2l'' + 1)} \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & 1 & l'' \\ -\lambda & 0 & \lambda \end{pmatrix} \\ &\times \langle \gamma | l' \rangle \langle l'' | \gamma \rangle \langle Z, n, n'_r, l' | r^{-2} | Z, n, n''_r, l'' \rangle, \end{aligned} \quad (1.76)$$

где радиальный матричный элемент определяется формулой (Е.43), в которой $\Delta = |l' - l''| = 1$ в силу свойств коэффициентов Клебша–Гордана в угловом матричном элементе (Б.27). Однако в силу особой симметрии (Е.36) Кеплеровой задачи все такие радиальные матричные элементы равны нулю:

$$\langle Z, n, n'_r, l' | r^{-2} | Z, n, n''_r, l'' \rangle = 0, \quad |l' - l''| = 1. \quad (1.77)$$

Таким образом, все элементы в сумме по l', l'' в правой части (1.76) — нулевые, а следовательно и среднее значение дипольного оператора (1.67) равно нулю на любых состояниях в подпространстве, определяемом квантовыми числами n и λ .

Вышеизложенные соображения можно проиллюстрировать в терминах классической механики, в которой Кеплерова задача может быть сформулирована с помощью уравнения Ньютона

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{\alpha \mathbf{r}}{r^3}. \quad (1.78)$$

Интегралами движения являются энергия, вектор орбитального момента и вектор Лапласа–Рунге–Ленца:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m_e (\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) - \frac{\alpha}{r} < 0, \quad (1.79)$$

$$\mathbf{L} = m_e [\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}], \quad (1.80)$$

$$\mathbf{A} = -\frac{\alpha \mathbf{r}}{r} + [\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{L}]. \quad (1.81)$$

Для электрона в поле атомного ядра с зарядом Z параметр кулоновской силы $\alpha = -Ze^2$. Траекторией финитного движения электрона является эллипс, лежащий в плоскости $\xi\eta$, перпендикулярной сохраняющемуся вектору углового

момента \mathbf{L} , так что его проекция на ось ζ равна его абсолютной величине: $L_\zeta = L = |\mathbf{L}|$. Движение по Кеплерову эллипсу определяется уравнениями [37]:

$$r = \frac{p}{1 + \epsilon \cos \varphi}, \quad (1.82a)$$

$$\dot{\varphi} = \frac{L}{m_e r^2}, \quad (1.82b)$$

$$\epsilon = \sqrt{1 - \frac{2\epsilon L^2}{m_e \alpha^2}} = \sqrt{1 - \frac{2p\epsilon}{\alpha}}, \quad p = \frac{L^2}{m_e \alpha}, \quad (1.82c)$$

$$T_K = \pi \alpha \sqrt{\frac{m_e}{2\epsilon^2}} - \text{период движения по орбите.} \quad (1.82d)$$

Классическим аналогом диагонального матричного элемента от величины $f(\mathbf{r})$ по невозмущённым кулоновским состояниям, соответствующим энергии ϵ и квадрату орбитального момента L^2 естественно считать среднее по времени на траектории финитного движения:

$$\langle f(\mathbf{r}) \rangle_{\epsilon, L} = \frac{1}{T_K} \int_0^{T_K} f(\mathbf{r}(t)) dt \quad (1.83)$$

В частности, с помощью (1.82) имеем

$$\left\langle \frac{f(\varphi)}{r^s} \right\rangle_{\epsilon, L} = \frac{m_e}{T_K L} \int_0^{2\pi} \frac{f(\varphi) d\varphi}{r^{s-2}} = \frac{m_e p^{2-s}}{T_K L} \int_0^{2\pi} (1 + \epsilon \cos \varphi)^{s-2} f(\varphi) d\varphi. \quad (1.84)$$

Важно отметить, что среднее по финитной траектории от полной производной какой-либо функции координат равно нулю:

$$\left\langle \frac{dF(\mathbf{r}(t))}{dt} \right\rangle_{\epsilon, L} = 0 \quad (1.85)$$

Для вычисления среднего значения дипольного взаимодействия (1.67) запишем компоненты радиус-вектора на траектории:

$$\mathbf{r} = \{r \cos \varphi, r \sin \varphi, 0\}, \quad (1.86)$$

после чего, полагая в (1.84) $s = 2$, легко получаем

$$\left\langle \left\{ \begin{array}{l} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{array} \right\} r^{-2} \right\rangle_{\varepsilon, L} = \frac{m_e}{T_K L} \int_0^{2\pi} \left\{ \begin{array}{l} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{array} \right\} d\varphi = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\langle \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right\rangle_{\varepsilon, L} = 0. \quad (1.87)$$

Для вычисления среднего значения взаимодействия с однородным полем (1.72) полагая в (1.84) $s = -1$ и получаем для усреднения компонент радиус-вектора (1.86):

$$\begin{aligned} \langle r \cos \varphi \rangle_{\varepsilon, L} &= \frac{m_e p^3}{T_K L} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} = -\frac{m_e p^3}{T_K L} \frac{3\pi\varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)^{\frac{5}{2}}} \\ &= -\frac{m_e}{\pi\alpha L} \left(\frac{2|\varepsilon|}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{L^2}{m_e \alpha} \right)^3 3\pi\varepsilon \left(\frac{m_e \alpha^2}{2|\varepsilon| L^2} \right)^{\frac{5}{2}} = -\frac{3\alpha\varepsilon}{4|\varepsilon|}, \end{aligned} \quad (1.88a)$$

$$\langle r \sin \varphi \rangle_{\varepsilon, L} = \frac{m_e p^3}{T_K L} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \varphi d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^3} = 0. \quad (1.88b)$$

Учитывая выражение [103] для длины вектора Лапласа–Рунге–Ленца $|\mathbf{A}| = \alpha\varepsilon$ и его направление от фокуса к перигелию (т.е. по оси ξ , соответствующей направлению $\varphi = 0$), имеем классический аналог квантовой формулы (1.73):

$$\langle \mathbf{r} \rangle_{\varepsilon, L} = -\frac{3}{4|\varepsilon|} \mathbf{A} \quad (1.88c)$$

Заметим, что усреднение методом (1.84) аналогично описанному в [104] усреднению по эксцентрической аномалии (который несколько более удобен для $s < 0$). Можно, однако, усреднить нужные нам векторы и в инвариантном (безкоординатном) виде.

Усреднение (1.87) проводится элементарно с учётом уравнения движения (1.78) и свойства (1.85):

$$\left\langle \frac{\mathbf{r}}{r^3} \right\rangle_{\varepsilon, L} = -\frac{m_e}{\alpha} \langle \ddot{\mathbf{r}} \rangle_{\varepsilon, L} = -\frac{m_e}{\alpha} \left\langle \frac{d\dot{\mathbf{r}}}{dt} \right\rangle_{\varepsilon, L} = 0 \quad (1.89)$$

Для усреднения радиус-вектора \mathbf{r} (1.88) сперва выполним усреднение

вектора Лапласа–Рунге–Ленца. С помощью (1.81) имеем:

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{\varepsilon, L} = -\alpha \left\langle \frac{\mathbf{r}}{r} \right\rangle_{\varepsilon, L}, \quad (1.90)$$

поскольку второй член в (1.81) является полной производной, и в силу свойства (1.85) его усреднение равно нулю:

$$0 = \left\langle \frac{d}{dt} [\mathbf{r} \times \mathbf{L}] \right\rangle_{\varepsilon, L} = \langle [\dot{\mathbf{r}} \times [\mathbf{r} \times \dot{\mathbf{r}}]] \rangle_{\varepsilon, L} = \langle \mathbf{r}(\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} - \langle \dot{\mathbf{r}}(\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L}. \quad (1.91)$$

Далее рассмотрим (равное нулю) усреднение полной производной следующей величины:

$$\begin{aligned} 0 &= m_e \left\langle \frac{d \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}})}{dt} \right\rangle_{\varepsilon, L} = m_e \langle \dot{\mathbf{r}}(\mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} + m_e \langle \mathbf{r}(\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} + m_e \langle \mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \ddot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} \\ &= 2m_e \langle \mathbf{r}(\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} - \alpha \left\langle \frac{\mathbf{r}}{r} \right\rangle_{\varepsilon, L} = 0, \end{aligned} \quad (1.92)$$

где последняя строчка получена из (1.91) и (1.78).

Теперь с помощью (1.79) проведём усреднение

$$\varepsilon \langle \mathbf{r} \rangle_{\varepsilon, L} = \langle \varepsilon \mathbf{r} \rangle_{\varepsilon, L} = \frac{m_e}{2} \langle \mathbf{r}(\dot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}}) \rangle_{\varepsilon, L} - \alpha \left\langle \frac{\mathbf{r}}{r} \right\rangle_{\varepsilon, L} = -\frac{3}{4} \alpha \left\langle \frac{\mathbf{r}}{r} \right\rangle_{\varepsilon, L} = \frac{3}{4} \langle \mathbf{A} \rangle_{\varepsilon, L} \quad (1.93)$$

где последняя строчка получена с помощью (1.90) и (1.92). Результат (1.93) эквивалентен формуле (1.88с) усреднения радиус-вектора и квантовой формуле (1.73); при этом нужно иметь в виду, что для финитного движения $\varepsilon = -|\varepsilon|$.

Таким образом, два вида возмущения Кеплеровой задачи — потенциал точечного диполя (1.67) и потенциал однородного поля (1.72) — существенно отличаются своими первыми неисчезающими поправками к кулоновским энергиям. Оба эти возмущения пространственно-нечётны, и их средние значения равны нулю в сферических состояниях (с сохраняющимся квадратом орбитального момента). Однако, в случае постоянного поля существуют другие (параболические) состояния (с сохраняющейся проекцией оператора Лапласа–Рунге–Ленца на ось квантования), в которых среднее значение возму-

щения (1.72) не равно нулю. Но в силу особой симметрии Кеплеровой задачи (E.36) невозможно подобрать такие состояния (с данной энергией), в которых среднее значение потенциала точечного диполя (1.67) было бы отлично от нуля. Соответствующие этому потенциалу поправки появляются во втором, четвёртом и вообще лишь в чётных порядках теории возмущений.

1.1.5. Обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера

Второй предельный случай, в котором возможно разделение переменных в (1.21) — обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (Inverse Rotational Born–Oppenheimer Approximation, IRBOA). Оно характеризуется условием, обратным (1.22), т.е. при быстрых вращениях остова по сравнению с прецессией орбиты электрона; такое условие реализуется для высоковозбужденных ридберговских электронных состояний, в которых электрон находится на значительном расстоянии от остова. Поэтому в IRBOA можно пренебречь перемешиванием различных вращательных состояний остова и считать его момент J^+ сохраняющимся квантовым числом. При этом в сумме (1.14) остаётся лишь один член, соответствующий сохраняющемуся моменту J^+ [90, 91].

Разделение переменных осуществляется по аналогии с проведённым в разделе 1.1.4.1. Подобно (1.24) полагаем $\mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l}^\gamma(r) = R_{\gamma J^+ l}(r) b_{\ell l}^\gamma$ с не зависящими [90, 91] от r коэффициентами l -перемешивания $b_{\ell l}^\gamma$, где квантовое число ℓ связано с константой разделения радиальной и угловых переменных ридберговского электрона и возникает вместо орбитального квантового числа, не сохраняющегося в силу l -перемешивания. Таким образом для IRBOA из (1.14) и (1.15) получаем волновую функцию вида (1.23):

$$\Psi^{\text{IRBOA}} = R_{\gamma J^+ l}(r) \sum_l b_{\ell l}^\gamma \sum_m C_{J^+ M_{J^+} l m}^{J M_J} \mathcal{P}_{M_{J^+}, \kappa^+}^{J^+}(v^+, \Theta) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.94)$$

где волновые функции остова $\mathcal{P}_{M_{J^+}, \kappa^+}^{J^+}(\Theta)$ определяются формулой (1.7). В вы-

ражении (1.94), как и ранее, J^+ , M_{J^+} — полный момент остова и его z -проекция. К числу других остовных квантовых чисел κ^+ могут, например, относиться проекция Ω^+ полного момента остова в случаях (a^+) , (c^+) . Подробное описание всех случаев Хунда для остова будет дано в Главе 2. В случае (b^+) для остова характерными квантовыми числами являются остовный спин S^+ , а также момент N^+ остова за вычетом спина и проекция Λ^+ этого момента на ось молекулы. Полный набор IRBOA-квантовых чисел $\gamma = \{\kappa^+ J^+ J\}$. Проекция M_{J^+} и m_l полного момента остова и квазимомента ридберговского электрона на лабораторную ось z по отдельности не сохраняются в IRBOA; проекция же $M_J = M_{J^+} + m_l$ полного момента J молекулы на эту ось сохраняется. Однако молекула в целом не обладает сохраняющейся проекцией Ω своего полного момента на молекулярную ось ζ . Это связано с тем, что не сохраняется проекция l орбитального момента электрона на ось ζ .

Волновые функции вида (1.94) без учёта l -перемешивания использовались, например, при описании связи каналов в дипольном потенциале [105] и вращательного автораспада дипольно-связанных анионов [106].

Умножая (1.21) слева на $\left\langle \kappa^+ J^+ l \begin{smallmatrix} [J] \\ M_J \end{smallmatrix} \right|$, с использованием (1.6) получаем

$$\begin{aligned} & \left\{ \mathcal{E}_{\kappa^+ J^+}^+ + \widehat{T}_r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - \mathcal{E} \right\} R_{\gamma J^+ \ell}(r) \\ &= R_{\gamma J^+ \ell}(r) \sum_{l'} b_{\ell l}^\gamma b_{\ell' l'}^\gamma \left\langle \kappa^+ J^+ l \begin{smallmatrix} [J] \\ M_J \end{smallmatrix} \left| \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3} \right| \kappa^+ J^+ l' \begin{smallmatrix} [J] \\ M_J \end{smallmatrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.95)$$

По аналогии с (1.40a) помощью (Б.30), можно получить рекуррентное соотношение для коэффициентов (1.94) l -перемешивания $b_{\ell l}^\gamma$:

$$B_l^- b_{\ell l-1}^\gamma + B_{l+1}^+ b_{\ell l+1}^\gamma = (\eta_{\ell\gamma} - l_+ l_-) b_{\ell l}^\gamma; \quad l_\pm = l + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}, \quad (1.96a)$$

$$B_{l_\pm}^\pm = -d \overline{\Omega^+} \frac{\sqrt{l_\pm^2 - (J - J^+)^2} \sqrt{(J + J^+ + 1)^2 - l_\pm^2}}{2J^+(J^+ + 1) \sqrt{4l_\pm^2 - 1}}. \quad (1.96b)$$

Коэффициенты Клебша–Гордана в (1.15) определяют возможные значе-

ния l в (1.94) и (1.96b):

$$J - J^+ \leq l \leq J + J^+, \quad (1.97)$$

Этим же условием (1.97) обеспечивается положительность подкоренных выражений в числителе (1.96b). В силу соотношения (1.97) задача (1.96) является конечномерной задачей на собственные значения трёхдиагональной матрицы. Для применения к ней результатов Приложения Г следует полагать

$$\begin{aligned} \delta &= d, \quad Q_l^\pm = B_l^\pm, \quad \alpha_{n,l} = b_{\ell l}^\gamma, \quad \gamma_l = l(l+1), \quad \eta_\ell = \eta_{\ell\gamma}, \\ \alpha_l = \beta_l &= \overline{\Omega^+} \frac{\sqrt{l^2 - (J - J^+)^2} \sqrt{(J + J^+ + 1)^2 - l^2}}{4J^+(J^+ + 1) \sqrt{4l^2 - 1}}. \end{aligned} \quad (1.98)$$

Входящий в (1.96b), (1.98) параметр

$$\overline{\Omega^+} = \sum_{\Lambda^+, \Sigma^+} (\Lambda^+ + \Sigma^+) [P_{\kappa^+}(\Sigma^+, \Lambda^+)]^2 \quad (1.99)$$

есть проекция полного момента остова, усреднённая по состоянию, отвечающему набору κ^+ остовных квантовых чисел. В разделе 1.1.2 показано, что в случаях Хунда (a^+) и (c^+) для остова имеем $\overline{\Omega^+} = \Omega^+$, а набор квантовых чисел остова $\kappa^+ = \{\Omega^+\}$ включает только проекцию остовного момента на молекулярную ось. В случае (b^+) для остова имеем $\kappa^+ = \{\Lambda^+, N^+, S^+\}$ и

$$\overline{\Omega^+} = \Lambda^+ X(J^+, N^+, S^+); \quad (1.100)$$

$$X(x, y, z) = \frac{x(x+1) + y(y+1) - z(z+1)}{2y(y+1)}. \quad (1.101)$$

Легко видеть, что в случае $S^+ = 0$ это выражение переходит в $\overline{\Omega^+} = \Lambda^+$, т.е. в ζ -проекцию остовного момента за вычетом спина. Этот результат легко предвидеть, поскольку при $S^+ = 0$ случай (b^+) переходит в (a^+), причём $N^+ = J^+$, $\Lambda^+ = \Omega^+$.

Радиальные функции в IRBOA определяются теми же выражениями (1.60), что и в RBOA (раздел 1.1.4.3); при этом квазиорбитальное число $\tilde{\ell} = \tilde{\ell}(d, \gamma)$ в IRBOA зависит от набора IRBOA-квантовых чисел γ ,

Теория возмущений для собственных значений и квазиорбитальных квантовых чисел в IRBOA строится в соответствии с формулами (Г.56) и (Г.53b), где надо положить $|\lambda| = J - J^+$. По аналогии с (1.65) имеем с учётом (1.46) и (1.98):

$$\eta_{\ell\gamma}(d) = \ell(\ell + 1) + 2d^2\Delta^{(2)}\eta_{\ell\gamma}, \quad (1.102a)$$

$$\tilde{\ell}(d, \gamma) = \ell + \frac{2d^2\Delta^{(2)}\eta_{\ell\gamma}}{2\ell + 1}, \quad (1.102b)$$

$$\Delta^{(2)}\eta_{\ell\gamma} = 2d^2 \left[(1 - \delta_{l,0}\delta_{J,J^+}) \frac{\alpha_l^2}{l} - \frac{\alpha_{l+1}^2}{(l+1)} \right]$$

$$= \begin{cases} \left(\frac{d\overline{\Omega^+}}{2J(J+1)} \right)^2 \frac{l(l+1)(l^2 + l - 1 + l_1^2 + l_2^2) - 3l_1^2 l_2^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+3)} + O(d^4), & \ell > 0 \\ -\frac{1}{3} \frac{(d\overline{\Omega^+})^2}{J(J+1)} + O(d^4), & \ell = J - J^+ = 0; \end{cases} \quad (1.102c)$$

$$l_1 = J - J^+$$

$$l_2 = J + J^+ + 1$$

Дипольный квантовый дефект определяется формулой (1.63), в которой следует использовать IRBOA-квазиорбитальное число $\tilde{\ell} = \tilde{\ell}(d, \gamma)$, например, из (1.102b). Приведём по аналогии с (1.64) выражения [54] для квантовых дефектов, соответствующих мультипольным взаимодействиям в (1.1):

$$\mu_{\ell\gamma}^{\text{quad}} = \frac{2QZ\langle P_2 \rangle_{\ell\gamma}}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}, \quad \ell > 0 \quad (1.103a)$$

$$\mu_{\ell\gamma}^{\text{pol}} = \frac{4Z^2[3(n_{n,\ell\lambda}^*)^2 - \ell(\ell+1)]}{\ell(\ell+1)(4\ell^2-1)(2\ell+1)} \left[\frac{1}{2}\alpha_0 + \alpha_2\langle P_2 \rangle_{\ell\gamma} \right], \quad \ell > \frac{1}{2} \quad (1.103b)$$

$$\langle P_2 \rangle_{\ell\gamma} = \frac{J^+(J^+ + 1) - 3\overline{\Omega^{+2}}}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \frac{3X(X-1) - 4\ell(\ell+1)J^+(J^+ + 1)}{J^+(J^+ + 1)(2J^+ - 1)(2J^+ + 3)}$$

$$X = \ell(\ell+1) + J^+(J^+ + 1) - J(J+1),$$

$$\overline{\Omega^{+2}} = \sum_{\Lambda^+, \Sigma^+} (\Lambda^+ + \Sigma^+)^2 [P_{\kappa^+}(\Sigma^+, \Lambda^+)]^2$$

Более подробно IRBOA-состояния изучены в работах [107, 108].

1.2. Общий формализм функции Грина уравнения Уиттекера в приближении квантового дефекта

1.2.1. Обзор формул, связывающих квантовый дефект с фазовым сдвигом (СФКД)

Теория квантового дефекта (QDT) является одним из самых эффективных полуэмпирических методов в атомной и молекулярной физике. Основанный на информации о спектре ε_n элементарных возбуждений, этот подход даёт хорошие оценки для некулоновской части фаз рассеяния $\delta_l(\varepsilon)$ (где l — квантовое число орбитального углового момента), для связанно–связанных и связанно–свободных матричных элементов (например, сил осцилляторов и сечений фотоионизации), а также для более сложных одноканальных атомных параметров, таких как поляризуемости, гиперполяризуемости и сечения прочих многофтонных процессов, определяемых высшими порядками теории возмущений. Разработанные в настоящее время многоканальные модификации QDT являются эффективным инструментарием для анализа сложных спектров и столкновительных процессов, особенно в молекулярных приложениях. Поскольку QDT имеет довольно долгую историю, в данных вступительных замечаниях мы рассмотрим лишь те аспекты, которые непосредственно связаны с соотношением между квантовыми дефектами и фазовыми сдвигами (здесь и далее для краткости называемым СФКД) и особенно с тем фактом, что квантовый дефект является комплекснозначной функцией при надпороговых энергиях.

После того, как кулоноподобное приближение было впервые применено к систематическому расчёту сил осцилляторов в неводородоподобных атомах [109], следующий важный шаг в развитии теории был сделан Ситоном [110, 111] и Хэмом [112], которые рассмотрели квантовый дефект $\mu_l(\varepsilon)$ как функцию

энергии, значения которой при $\varepsilon = \varepsilon_n$ определяются разностью между экспериментальными одноэлектронными энергиями ε_n и “чисто-кулоновскими” их значениями, т.е.

$$\mu_l(\varepsilon_n) = n - Z\nu(\varepsilon_n), \quad (1.104)$$

где Z — заряд остаточного атомного иона (остова), n и $\nu(\varepsilon) = 1/\sqrt{-2\varepsilon}$ — соответственно главное и “эффективное” квантовые числа для серии уровней с орбитальным угловым моментом l . Указанные авторы проанализировали некоторые общие свойства $\mu_l(\varepsilon)$, что позволило выйти за рамки кулоноподобного приближения и создать QDT. Известная формула Ситона [110]

$$\operatorname{ctg} \delta_l = \operatorname{ctg} \pi\mu_l, \quad (1.105)$$

выражающая связь между $\mu(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ в околороговой области континуума заложила базис для многих приложений QDT к расчётам сечений фотоионизации и фаз рассеяния (см., например, [113] и [87]). Несколько позже Ситон [111] предложил расширенную форму этого соотношения ($k = \sqrt{2\varepsilon}$):

$$\operatorname{ctg} \delta_l = (1 - \exp(-2\pi Z/k)) \operatorname{ctg} \pi\mu_l, \quad (1.106)$$

которая, как предполагалось, должна была обладать более широкой областью применимости при $\varepsilon > 0$. Основной целью Ситона было выражение $\delta_l(\varepsilon)$ через функцию $\mu_l(\varepsilon)$, экстраполированную в континуум из области связанных состояний $\varepsilon < 0$, поэтому обе функции $\operatorname{ctg} \delta_l$ и $\operatorname{ctg} \pi\mu_l$ в (1.106) считались вещественными для $\varepsilon > 0$. Позже формула (1.106) была получена в [114] с использованием теории эффективного радиуса для околороговых энергий.

Более точная форма СФКД для перехода от положительных энергий ε к отрицательным впервые была получена Норманом [115], который указал на неточность ситоновского вывода выражения (1.106). Норман также использовал теории эффективного радиуса, но оперировал с фундаментальными соотношениями этой теории при положительных и отрицательных энергиях более

аккуратно, чем в работе [114]. Приведём соотношение Нормана [115] в форме, аналогичной (1.106):

$$\text{ctg } \delta_l(\varepsilon > 0) \longrightarrow (1 - \exp(i2\pi Z\nu)) \text{ctg } \pi\mu_l(\varepsilon < 0) \quad (1.107)$$

где стрелка показывает аналитическое продолжение $\text{ctg } \delta_l$ в область энергий $\varepsilon \equiv -1/2\nu^2 < 0$. Рассматривая соотношение (1.107) как равенство с $\nu = i/k$ в правой части, мы видим, что получаемое уравнение отличается от (1.106) последним членом в правой части (1.107); этот член является чисто мнимым при положительных ε (или, что эквивалентно, при $\nu = i/k$). Таким образом, рассматривая (1.107) как равенство с $\varepsilon > 0$ в обеих его частях и выписывая лишь его вещественную часть, получаем следующую уточнённую форму соотношения (1.106):

$$\text{ctg } \delta_l(\varepsilon > 0) = (1 - \exp(-2\pi Z/k)) \text{Re}[\text{ctg } \pi\mu_l(\varepsilon > 0)].$$

Таким образом, этот результат Нормана (хотя и не упомянутый явно в [115]), показывает, что для точного аналитического СФКД необходимо считать δ и μ комплексными функциями пот отрицательных и положительных энергиях соответственно. Ситон ранее (см. первую сноску на стр. 509 в [111]) замечал, что $\mu(\varepsilon)$ становится комплексной при положительных энергиях, если использовать результаты Хэма [112], однако это замечание не получило дальнейшего развития. Соответствующая комплексность фазы $\delta_l(\varepsilon)$ при $\varepsilon < 0$ не является неожиданной, т.к. следует из хорошо известного в теории рассеяния соотношения для энергий дискретного спектра

$$\text{ctg } \delta_l(\varepsilon) \rightarrow i \quad \text{для} \quad \varepsilon \rightarrow \varepsilon_n, \quad (1.108)$$

определяющего полюсы S -матрицы, соответствующие связанным состояниям (это соотношение (1.108) также следует из асимптотических граничных условий на волновые функции дискретного спектра [116]). С использованием

определения (1.104) квантового дефекта, соотношение (1.107) при $\varepsilon = \varepsilon_n$ непосредственно сводится к (1.108), в отличие от соотношения (1.106). Отметим, что для комбинированного кулоновского + короткодействующего потенциала замена (1.108) при переходе от континуума к связанным энергиям впервые была использована Ландау и Смородинским [116].

Соотношение (1.107) важно и необходимо для правильных аналитических преобразований с участием функций $\mu(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$. Оно позволяет получить в рамках QDT функцию Грина (QDT-ФГ) оптического (валентного) электрона в случае целых l [117]. Такая функция Грина (ФГ) удобна для вычисления радиальных дипольных матричных элементов в высоких порядках теории возмущений, например в многофотонных расчётах. С использованием интерполяционной процедуры определения (вещественных) функций $\mu_l(\varepsilon)$ при энергиях ниже порога в интервале $\varepsilon_n < \varepsilon < \varepsilon_{n+1}$, such an такой подход позволяет делать расчёты сечений многофотонных процессов для простейших атомов [36, 118] с точностью, сравнимой с точностью расчётов по модели Бейтса–Дамгаард [109]. Важным преимуществом QDT по сравнению с методами *ab initio* состоит в том, что резонансная структура сечений совпадает с экспериментальными резонансами в силу использования экспериментальных данных для ε_n . Отметим также использование QDT-ФГ в столкновительных задачах [119].

В более общей форме QDT была построена в работах [120, 121]. Кроме нерелятивистской кулоновой задачи там рассматривались также случаи свободного электрона и электрона в дипольном потенциале. Однако, авторы этих работ ставили в основном задачу определения подходящего набора параметров (“QDT-параметров”), описывающих влияние остова на волновые функции состояний дискретного и непрерывного спектра без анализа СФКД. Более того, эти авторы “... пренебрегли ситоновской поправкой между δ и μ при $\varepsilon > 0$ ” (см. стр. 1498 в работе [120]). Вывод результатов, касающихся об-

щей формы QDT, наиболее подробно дан в работе [121] на основе определения функций Йоста, специальным образом введённого для случая сингулярных потенциалов. В этой работе рассматриваются шесть QDT-параметров как вещественные функции энергии и углового момента; в последующей работе [122] были приведены формулы связи между этими параметрами. Далее, для обобщения формализма функции Йоста на случай сингулярных потенциалов, в работе [121] были использованы *разные* представления для базисных функций QDT для областей выше и ниже порога, которые были получены с использованием нестандартных асимптотических разложений для вырожденных гипергеометрических функций [см., например, формулы (3.3) и (3.4) для регулярного (в начале координат) решения]. По этой причине, даже если не пренебрегать ситоновской поправкой между δ и μ , не вполне ясно, как, используя функции из [121], установить правильное соотношение между δ и μ в области энергий выше и ниже порога (см. подробности в приложении 3).

QDT-ФГ строилась в работе [120] на основе регулярного и нерегулярного решений уравнения Шрёдингера. Представляется, однако, что авторы не предполагали использовать эту ФГ для расчёта матричных элементов высокого порядка или сечений многофотонных процессов, и поэтому они работали с т.н. регулярной (или “гладкой”) ФГ (введённой в работе Фано [123]), которая не содержит полюсов. Она представляет интерес для многоканальных приложений, особенно для ридберговских атомов и молекул (подробнее о таких приложениях см., например, [124–127]). Следует заметить, что волновые функции дискретного и непрерывного спектра в работах [120, 121] строились без помощи ФГ, но путём непосредственного анализа решений радиального уравнения Шрёдингера для дискретного и непрерывного спектра; поэтому все результаты [120, 121] не зависят от явного вида СФКД. Более того, для рассматриваемых в [120] задач, использующих уравнение Шрёдингера с нецелым орбитальным параметром l , соотношение между μ и δ к тому времени ещё не

было установлено, поскольку формула Нормана (1.107) справедлива лишь для целых l .

Релятивистское обобщение QDT для одноэлектронных задач, описываемых уравнением Дирака, было рассмотрено в работах [128] и [129]. Зилитис [128] показал, что соотношение Ситона (1.105) выполняется вблизи порога и в релятивистском случае. Он отметил, что Ситон вывел более общее выражение, (1.106), но был “склонен... согласиться с Норманом [115], что это более общее выражение неверно”. В то же время Джонсон и Ченг [129] пытались обобщить формулу Ситона (1.106) на релятивистский случай, основываясь на работах [110–112]. В формуле (34) работы [129] определяется аналитическая функция \mathcal{B} , которая является вещественной ниже порога и комплексной выше порога. Однако, при аналитическом продолжении функции $\beta(\varepsilon)$ (см. формулу (37) в работе [129]) в надпороговую область удерживалась лишь вещественная часть \mathcal{B} , которая, как очевидно, неаналитична. Вследствие этого Джонсон и Чэнг [129] получили следующее СФКД:

$$\operatorname{ctg} \delta_q(\bar{\varepsilon}) = \left[1 - \cos(2\pi q) e^{i2\pi Z\bar{\nu}} \right] \operatorname{ctg} \pi \mu_q(\bar{\varepsilon}) - \sin(2\pi q) e^{i2\pi Z\bar{\nu}}. \quad (1.109)$$

Здесь $\bar{\varepsilon} = E/m_e c^2$, E — полная релятивистская энергия, q — релятивистский параметр (его явный вид см. в разделе 1.2.4.3), который в нерелятивистском пределе сводится к орбитальному квантовому числу l электрона, а не зависящий от энергии параметр $\bar{\nu}$ определяется как

$$\bar{\nu} \equiv \alpha \bar{\varepsilon} / \sqrt{1 - \bar{\varepsilon}^2},$$

что в нерелятивистском пределе сводится к главному квантовому числу $1/\sqrt{-2\varepsilon}$ (ср. (1.104)). Как легко видеть, в нерелятивистском пределе выражение (1.109) совпадает с более общей формулой Ситона (1.106), но не с правильной формулой Нормана (1.107). В частности, (1.109) не удовлетворяет соотношению (1.108) для энергий дискретных состояний.

Впоследствии релятивистский случай рассматривался Зилитисом [130], а также Голдбергером и Праттом [131]. Однако Зилитис лишь отмечает результат Джонсона и Чэнга [129] без обсуждения, в то время как Голдбергер и Пратт выводят этот результат. Чэнг также приводит QDT-анализ уравнения Дирака [132] на основе идей обобщенной QDT [120], [121], однако без упоминания СФКД. Корректное выражение для этого соотношения в релятивистском случае (без вывода и детального обсуждения) была приведена в работе [133]. Это выражение является исправленным вариантом (1.109), совпадает с (1.107) в нерелятивистском случае и даёт (1.108) для связанных состояний. Оно использовалось в [133] для вывода одноэлектронной функции Грина в релятивистской QDT тем же методом, что использовался в нерелятивистском случае [117]. Вывод аналогичного корректного соотношения между фазами и квантовыми дефектами дан в работе [53] со ссылкой на результат, представленный в работе [133].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что, хотя СФКД является одной из фундаментальных формул в QDT, это соотношение нуждается в дополнительном исследовании. Во многих ключевых работах по QDT это СФКД представлено в недостаточно корректной форме, а в тех немногих статьях, где представлен правильный аналитический результат, он либо выведен для некоторого частного случая, либо представлен без вывода. Так, корректный нерелятивистский результат (1.107) был получен в [115] на основе теории эффективного радиуса для отталкивательного Кулоновского потенциала с последующей заменой (1.112). Поскольку теория эффективного радиуса обоснована лишь для припороговых областей энергий, желательно дополнительное независимое исследование соотношения (1.107). Кроме того, необходимо (например, для рассматриваемых в разделе 1.1 электронных состояний в диполь-кулоновском потенциале) корректное обобщение этого результата на случай нецелого орбитального числа. Наконец, необходим детальный вывод коррект-

ного аналога соотношения (1.109) для релятивистского случая (такой аналог приведен в [133] без вывода).

Используемый в данном разделе подход, в котором квантовый дефект $\mu(\varepsilon)$ и фазовый сдвиг $\delta(\varepsilon)$ считаются комплексными функциями ε , может показаться неестественным. Во избежание недоразумения следует отметить, что в тех областях, в которых эти функции всегда считались вещественными (т.е. μ для энергий $\varepsilon < 0$ ниже порога и δ для энергий $\varepsilon > 0$ выше порога) они являются таковыми и в рамках данного подхода. Важность одной из основных из задач данного раздела — дать аналитически корректное СФКД путем обобщения μ и δ на комплексные значения — состоит, говоря словами классиков, в том, “что переход к комплексным значениям переменных имеет своей целью законченность выводов и удобство формулировок”, а также “в том, что такое изучение раскрывает нам общие свойства функций” [134, сс. 330–331]. С прагматической точки зрения можно было бы поставить вопрос: а каков практический эффект от того чтобы считать $\mu(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ комплекснозначными функциями? Хотя точное соотношение между δ и μ (СФКД) позволяет дать улучшенную формулу Ситона (1.106) для $\varepsilon > 0$ и $q = l$, не следует ожидать значительного улучшения качества экстраполяции δ и μ . Тем не менее, использование полученных в данном разделе точных аналитических соотношений (1.136) для аналитического продолжения $\mu(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ на над- и подпороговые области может иметь важные приложения для теоретического анализа. Например, на его основе в данном разделе строится аналитическое представление для функции Грина (1.147), которое имеет единую форму для энергий выше и ниже порога и является справедливым как для целых, так и для нецелых значений орбитального квантового числа q .

1.2.2. Соотношение между фазовым сдвигом δ и квантовым дефектом μ (СФКД) в QDT-анализе уравнения Уиттекера

1.2.2.1. Фундаментальные системы решений уравнения Уиттекера

Рассмотрим уравнение, получаемое из обычного уравнения Уиттекера добавлением короткодействующего потенциала $u(z)$

$$\widehat{L}_u[f] \equiv \left\{ \frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} + \frac{Z\nu}{z} + \frac{1/4 - (q + 1/2)^2}{z^2} + u(z) \right\} f(z) = 0. \quad (1.110)$$

Здесь предполагается, что q имеет фиксированное (вещественное) значение, а ν считается комплексным параметром. Константа $Z > 0$ зависит от конкретного физического приложения (например, является зарядом ядра). Вещественная радиальная переменная r связана с безразмерной переменной z соотношением

$$z = \frac{2r}{\nu}, \quad 0 \leq r < \infty. \quad (1.111)$$

Короткодействующий потенциал $u(z)$ удовлетворяет следующим условиям: $u(z) \sim O(r^{-1})$ при $r \rightarrow 0$ и $u(z) = 0$ при $r \geq r_c$. Явная форма u не играет роли, предполагается лишь, что добавление этого короткодействующего потенциала не меняет характерные свойства соответствующей “невозмущенной” задачи Штурма–Лиувилля $\widehat{L}_0[f] = 0$. Именно, будем считать, что непрерывный спектр задачи (1.110) соответствует чисто мнимым значениям спектрального параметра ν , т.е.

$$\nu = i/k, \quad k > 0; \quad (1.112)$$

а дискретный спектр соответствует следующим собственным значениям ν :

$$\nu = \nu_{nq}, \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad \nu_{nq} \rightarrow +\infty \quad \text{при} \quad n \rightarrow \infty. \quad (1.113)$$

Отметим, что в физических приложениях n является аналогом радиального квантового числа n_r и для невозмущенного (соответствующего $u = 0$)

квазикулоновского (по терминологии раздела E) потенциала имеем следующий “невозмущённый” спектр:

$$v_{nq}^0 = \frac{1}{Z}(n + q + 1). \quad (1.114)$$

Приведём известные результаты для решений (1.110) при $u \equiv 0$, т. е., результаты для кулоновской задачи с нецелым $l = q$, необходимые для дальнейшего. В невозмущенном случае $u \equiv 0$ уравнение (1.110) становится стандартным уравнением Уиттекера, которое имеет следующую хорошо известную пару решений (см., например, [135], [136]):

$$M_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z) \quad \text{и} \quad W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z), \quad (1.115)$$

которые являются линейно независимыми при всех q (т.е. образуют фундаментальную систему решений). Для удобства в данном разделе будем использовать следующие модифицированные функции Уиттекера:

$$\mathcal{M}^+(z) = \frac{M_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z)}{\Gamma(2q+2)} = e^{i\pi Z\nu} \left(\mathcal{W}^-(z) - e^{-i\pi q} \mathcal{W}^+(z) \right), \quad (1.116)$$

$$\mathcal{M}^-(z) = \frac{M_{Z\nu, -q-\frac{1}{2}}(z)}{\Gamma(-2q)}, \quad (1.117)$$

$$\mathcal{W}^\pm(z) = \frac{W_{\pm Z\nu, q+\frac{1}{2}}(\pm z)}{\Gamma(1+q \pm Z\nu)}, \quad (1.118)$$

где полагаем $-z = e^{i\pi}z$ and $\text{Im } z \leq 0$.

Над порогом, т. е., при $\nu = i/k$, удобно пользоваться другой фундаментальную систему решений: $\mathfrak{f}_\lambda(k, r)$ и $\mathfrak{g}_\lambda(k, r)$. Определим их как

$$\begin{aligned} \mathcal{M}^+ &\leftrightarrow \frac{2e^{-i\pi(1+q)/2} e^{-\frac{\pi Z}{2k}}}{\left| \Gamma\left(1+q+\frac{iZ}{k}\right) \right|} \mathfrak{f}_\lambda(k, r), \\ \mathcal{W}^\pm &\leftrightarrow \frac{e^{\mp i\pi(1+q)/2} e^{\frac{\pi Z}{2k}}}{\left| \Gamma\left(1+q+\frac{iZ}{k}\right) \right|} \left(\mathfrak{f}_\lambda(k, r) \pm i\mathfrak{g}_\lambda(k, r) \right), \end{aligned} \quad (1.119)$$

где \leftrightarrow обозначает замену $\nu \leftrightarrow i/k$. С использованием известных асимптотик

функций Уиттекера [135], [136],

$$W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z) \sim z^{Z\nu} e^{-z/2}, \quad W_{-Z\nu, q+\frac{1}{2}}(-z) \sim (-z)^{-Z\nu} e^{z/2}, \quad (1.120)$$

можно получить следующие асимптотики для f_λ, g_λ при $r \rightarrow \infty$:

$$f_\lambda(k, r) \sim \sin \Delta_q(r), \quad g_\lambda(k, r) \sim \cos \Delta_q(r), \quad (1.121)$$

выражающиеся через кулоновскую фазу $\Delta_q(r) = kr + \frac{Z}{k} \ln 2kr - \frac{\pi q}{2} + \sigma_q$, и кулоновский фазовый сдвиг $\sigma_q = \arg \Gamma\left(1 + q - i\frac{Z}{k}\right)$.

Вместо фундаментальных систем $(\mathcal{M}^+, \mathcal{W}^+)$ и \mathcal{W}^\pm в QDT часто используется другая фундаментальная система, которая (с точностью до постоянного множителя) обозначается как $y_{1,2}$ в [137], как $y(\kappa, \pm q, z)$ в [87] и как $\mathbf{y}_{R,I}$ в [129]. В данном разделе эти решения обозначаются как $f_\lambda(z)$ и $f_{-\lambda-1}(z)$. Приведём их выражения в базисах $(\mathcal{M}^+, \mathcal{W}^+)$, \mathcal{W}^\pm и (f_λ, g_λ) :

$$f_\lambda = \nu^{q+1} \mathcal{M}^+,$$

$$f_{-\lambda-1} = \nu^{-q} \mathcal{M}^-$$

$$= -\nu^{q+1} \mathcal{A}(\nu, q) \frac{\mathcal{W}^+ \sin 2\pi q + \mathcal{M}^+ \sin \pi(q + Z\nu)}{\sin \pi(Z\nu - q)} \quad (1.122)$$

$$= \nu^{q+1} \mathcal{A}(\nu, q) e^{i\pi Z\nu} \left[e^{i\pi q} \mathcal{W}^+ - \frac{\sin \pi(Z\nu + q)}{\sin \pi(Z\nu - q)} \mathcal{W}^- \right] \quad (1.123)$$

$$\leftrightarrow 2ik^q \frac{e^{-i\pi q - i\sigma_q} e^{-\frac{\pi Z}{2k}}}{\Gamma\left(-q + i\frac{Z}{k}\right)} \frac{f_\lambda \left(e^{-\frac{2\pi Z}{k}} - \cos 2\pi q \right) - g_\lambda \sin 2\pi q}{e^{-2\pi i q - \frac{2\pi Z}{k}} - 1}. \quad (1.124)$$

Следуя обозначениям Ситона, введем здесь множитель

$$\mathcal{A}(\nu, q) = \frac{\Gamma(1 + q + Z\nu)}{\nu^{2q+1} \Gamma(Z\nu - q)}.$$

Заметим, что при малых r функции f_λ и $f_{-\lambda-1}$ не зависят от энергии:

$$f_\lambda(z \rightarrow 0) \rightarrow \frac{(2r)^{q+1}}{\Gamma(2q + 2)}.$$

Отличие между базисами (1.115) и $(f_\lambda, f_{-\lambda-1})$ состоит в том, что для нецелых значений $2q$, последняя пара функций аналитична по ν в некоторой окрестности бесконечности (или, что эквивалентно, функции f_λ и $f_{-\lambda-1}$

аналитичны по ν^{-1} в окрестности нуля). При целых $2q = 2l$ функцию $f_{-\lambda-1}$ можно определить в пределе $q \rightarrow l$, однако в результате получится функция, неаналитичная по ν . Надлежащая фундаментальная система для этого случая рассмотрена в [111, 112]; в явном виде она приведена в приложении Ж.

1.2.2.2. Вещественные значения ν : квантовый дефект как функция ν

Возвращаясь к уравнению (1.110), рассмотрим его регулярное (при $z \rightarrow 0$) решение $f_\lambda^{\text{reg}}(\nu; z)$, которое является целой аналитической функцией во всей комплексной плоскости ν за исключением точки $\nu = 0$. Существование такого решения гарантируется общей теорией дифференциальных уравнений и обсуждалось, например, в работе [112]. Это решение не известно в области остова ($r < r_c$), но для $r > r_c$ оно является суперпозицией линейно независимых целых функций f_λ и $f_{-\lambda-1}$. Заметим, что величина $2q$ предполагается нецелой; в противном случае вместо $f_{-\lambda-1}$ нужно работать с другой аналитической функцией. Решения в случае целых $2q$ здесь не рассматриваются, поскольку конечные результаты (для СФКД и ФГ) будут применимы для всех $2q$, в т.ч. целых.

При $r > r_c$ запишем искомое решение в виде

$$f_\lambda^{\text{reg}}(\nu; z) = f_\lambda(z) - \beta_q f_{-\lambda-1}(z). \quad (1.125)$$

Оно содержит неизвестную функцию $\beta_q(\nu)$, которая должна быть целой аналитической функцией для всех $\nu \neq 0$, поскольку функции f_λ и $f_{-\lambda-1}$ аналитичны. Будем анализировать функцию β_q с помощью соображений, аналогичных используемым в работах [112, 129]. Собственные функции, соответствующие дискретным собственным значениям (1.113), должны удовлетворять граничному условию

$$f_\lambda^{\text{reg}}(\nu = \nu_{nq}; z \rightarrow +\infty) \rightarrow 0. \quad (1.126)$$

Из уравнений (1.116), (1.120) и (1.123) легко видеть, что решение (1.125) содержит как экспоненциально убывающие, так и экспоненциально растущие члены. Поскольку условие (1.126) требует, чтобы последние исчезали при $\nu = \nu_{nq}$, коэффициент β_q можно определить в точках дискретного спектра следующим образом:

$$\beta_q^{-1}(\nu_{nq}) = \nu_{nq}^{-2q-1} \frac{\Gamma(1+q-Z\nu_{nq})}{\Gamma(-q-Z\nu_{nq})} = \mathcal{A}(\nu_{nq}, q) \frac{\sin \pi(q+Z\nu_{nq})}{\sin \pi(q-Z\nu_{nq})}, \quad (1.127)$$

где использована формула отражения (E.25) для Γ -функции при получении последнего члена в (1.127).

Теперь введём функцию *квантового дефекта* $\mu_q(\nu)$, определяемую посредством

$$\mu_q(\nu_{nq}) \equiv \mu_{nq} = Z(\nu_{nq}^0 - \nu_{nq}) = n + q + 1 - Z\nu_{nq} \quad (1.128)$$

на точках дискретного спектра (1.113). С учетом (1.128) можно убрать $Z\nu_{nq}$ из аргументов синусов в (1.127), что приведёт к

$$\beta_q^{-1}(\nu_{nq}) = \mathcal{A}(\nu_{nq}, q) (\operatorname{ctg} \pi \mu_{nq} \sin 2\pi q - \cos 2\pi q). \quad (1.129)$$

Поскольку $\beta_q(\nu)$ аналитична и $\mu_q(\nu)$ определена на подмножестве ν_{nq} с точкой сгущения [cf. (1.113)], можно считать, что формула (1.129) определяет аналитическую функцию $\beta_q(\nu)$ для всех $\nu \neq 0$. В этом случае аналитическая функция $\beta_q(\nu)$ параметризуется с помощью другой функции, $\operatorname{ctg} \pi \mu_q(\nu)$. Действительно, $\beta_q(\nu)$ не имеет точки ветвления в бесконечности, поскольку \mathcal{A} в (1.129) имеет следующую асимптотику при $|\nu| \rightarrow \infty$ ($|\arg \nu| < \pi$):

$$Z^{-2q-1} \mathcal{A}(\nu, q) \sim 1 - \frac{q(1+q)(1+2q)}{6(Z\nu)^2} + O(\nu^{-4}), \quad (1.130)$$

что следует из асимптотических выражений для Γ -функций [138]. Более того, можно показать, что это асимптотическое разложение содержит только четные степени ν , так что β и $\operatorname{ctg} \pi \mu$ аналитичны по ε в окрестности порога. Очевидно, пороговое значение $\beta_q(+\infty)$ связано простым образом с $\operatorname{ctg} \pi \mu_q(+\infty)$.

Подставляя (1.129) с $\nu_{nq} = \nu$ и $\mu_{nq} = \mu_q(\nu)$ в (1.125) и используя некоторые свойства функций Уиттекера [135]), перепишем (1.125) через $\mu_q(\nu)$ и базисные пары $(\mathcal{M}^+, \mathcal{W}^+)$ и \mathcal{W}^\pm :

$$\begin{aligned} f_\lambda^{\text{reg}}(\nu; z) &= \frac{\nu^{q+1} \sin 2\pi q}{\sin \pi(2q - \mu_q)} \frac{\mathcal{M}^+(z) \sin \pi(\mu_q + Z\nu - q) + \sin \pi \mu_q \mathcal{W}^+(z)}{\sin \pi(Z\nu - q)} \\ &= \frac{\nu^{q+1} \sin 2\pi q}{\sin \pi(2q - \mu_q)} \left[e^{i\pi Z\nu} \mathcal{W}^-(z) \frac{\sin \pi(\mu_q + Z\nu - q)}{\sin \pi(Z\nu - q)} - e^{i\pi(\mu_q + Z\nu - q)} \mathcal{W}^+(z) \right]. \end{aligned} \quad (1.131)$$

Заметим, что при вещественных ν первое из этих тождеств явно содержит лишь вещественные функции.

1.2.2.3. Мнимые значения ν : фаза рассеяния как функция ν

Для непрерывного спектра (1.112) предпочтительна иная параметризация функции $\beta_q(\nu = i/k)$. Как хорошо известно, влияние короткодействующего потенциала приводит к дополнительному фазовому сдвигу δ_q фаз рассеяния, входящих в волновые функции непрерывного спектра, асимптотики которых принимают вид (cf. (1.121))

$$f_\lambda^{\text{reg}}(\nu = i/k; z \rightarrow -i\infty) \propto \sin(\Delta_q(r) + \delta_q(\nu)). \quad (1.132)$$

По этой причине удобно выразить $\beta_q(\nu)$ через фазу $\delta_q(\nu)$. Чтобы записать такую параметризацию, можно использовать формулы (1.116), (1.120) и (1.123) для получения асимптотик функций f_λ и $f_{-\lambda-1}$ для $z \rightarrow -i\infty$. Подставляя эти асимптотики в (1.125) и сравнивая результат с (1.132), получаем выражение $\beta_q(\nu)$ через фазу $\delta_q(\nu)$:

$$\beta_q^{-1}(\nu = i/k) = \mathcal{A}(i/k, q) \frac{1 - \exp\left(-\frac{2\pi Z}{k} - i\pi q\right)}{\text{ctg } \delta_q(i/k) \sin 2\pi q - \cos 2\pi q + \exp(-2\pi Z/k)}. \quad (1.133)$$

Это соотношение требует некоторых объяснений. Действительно, (1.133) было получено выше для $\text{Re } \nu = 0, \text{Im } \nu > 0$. Однако, $\beta_q(\nu)$ аналитична везде в

плоскости ν за исключением точки $\nu = 0$; правую часть уравнения (1.133) можно рассматривать как аналитическое продолжение $\beta_q(\nu)$ для остальных ν с помощью функции $\operatorname{ctg} \delta_q(\nu)$. Но в силу аналитичности $\beta_q(\nu)$ правая часть (1.133) не имеет явно аналитического вида вблизи порога $|\nu| \rightarrow \infty$, поскольку содержит экспоненты $\exp(2\pi i Z \nu)$, имеющие существенные особенности на бесконечности. Поэтому для аналитичности β при $\nu = \infty$ эти существенные особенности должны быть скомпенсированы существенными особенностями функции $\operatorname{ctg} \delta_q(\nu)$ вблизи порога. Известно [139], что для нецелых q и сингулярных потенциалов $S_q(k)$ -матрица имеет существенную особенность при $k = 0$, но не точку ветвления, как в случае гладких потенциалов. Однако не известно детального анализа этой проблемы, аналогичного теории эффективного радиуса для кулоновского потенциала и целых q . Поэтому, возможно, формулу (1.133) можно рассматривать как стартовую точку для такого анализа. Очевидно, что пороговое значение $\beta(\nu)$ единственно и может быть получено как предельный случай формулы (1.133) для $\nu \rightarrow +i\infty$ вдоль положительной мнимой полуоси (с учётом разложения (1.130)):

$$\beta_q^{-1}(+\infty) = Z^{2q+1} (\operatorname{ctg} \delta_q(+i\infty) \sin 2\pi q - \cos 2\pi q). \quad (1.134)$$

Продолжая формулу (1.133) на подпороговые значения ν , можно рассматривать её на точках дискретного спектра (1.113). Поскольку матрица рассеяния $S_q(\nu)$ имеет в этих точках полюсы, полагаем $\operatorname{ctg} \delta_q = i$ [cf. (1.108)], посредством чего (1.133) сводится непосредственно к последнему тождеству в (1.127) содержащему отношение синусов. Таким образом, используя параметризацию (1.128) и формулу (1.129) можно получить, используя лишь регулярное решение (1.125) для состояний непрерывного спектра. Используя формулы (1.119), (1.124) и (1.133), можно записать это решение в виде

$$f_\lambda^{\operatorname{reg}}(\nu = i/k; z) = \frac{2k^{-q-1} e^{-\frac{\pi Z}{2k}}}{\left| \Gamma(1 + q + i\frac{Z}{k}) \right|} \frac{\mathfrak{f}_\lambda(k, r) \operatorname{ctg} \delta_q + g_\lambda(k, r)}{\operatorname{ctg} \delta_q - \operatorname{ctg} 2\pi q + \operatorname{cosec} 2\pi q \exp(-2\pi Z/k)}. \quad (1.135)$$

Аналогично первому уравнению в (1.131), здесь явным образом видна вещественность f_λ^{reg} при чисто мнимых ν .

1.2.2.4. Соотношение между δ_q и μ_q (СФКД)

Каждое из двух соотношений: (1.129) (с $\nu_{nq} \rightarrow \nu$, $\mu_{nq} \rightarrow \mu_q(\nu)$) и (1.133) определяет одну и ту же аналитическую функцию $\beta_q(\nu)$ в плоскости ν . Помимо неизвестных параметров δ и μ эти соотношения содержат простые аналитические функции, и, следовательно, эти формулы могут рассматриваться как соотношение между квантовым дефектом μ_q и фазой рассеяния δ_q (СФКД). В частности, это соотношение позволяет:

- (i) выразить фазу через квантовый дефект для вещественных ν (т.е. там, где фаза с физической точки зрения не определена);
- (ii) выразить квантовый дефект через фазу для мнимых ν (т.е. там, где квантовый дефект не имеет физического смысла).

Сравнение (1.129) с (1.133) приводит к следующему соотношению эквивалентности:

$$\frac{\text{ctg } \delta_q(\nu) \sin 2\pi q - \cos 2\pi q + \exp(i2\pi Z\nu)}{1 - \exp[i2\pi(Z\nu - q)]} \leftrightarrow \text{ctg } \pi\mu_q(\nu) \sin 2\pi q - \cos 2\pi q.$$

Наконец, из этой эквивалентности получаем следующие фундаментальные соотношения между δ_q и μ_q (СФКД):

$$\begin{aligned} \text{ctg } \delta_q(\nu) &\longrightarrow \left[1 - e^{i2\pi(Z\nu - q)} \right] \text{ctg } \pi\mu_q(\nu) - ie^{i2\pi(Z\nu - q)} && \text{для вещественных } \nu, \\ \text{ctg } \pi\mu_q(\nu) &\longrightarrow \frac{\text{ctg } \delta_q(\nu) + ie^{i2\pi(Z\nu - q)}}{1 - e^{i2\pi(Z\nu - q)}} && \text{для мнимых } \nu. \end{aligned} \tag{1.136}$$

Эти соотношения позволяют восстановить фазу рассеяния за пределами области мнимых ν , в которой она физически определена. Такое восстановление

возможно, если квантовый дефект известен в области вещественных ν . Как отмечалось в разделе 1.2.1, при продолжении в эту область фаза рассеяния становится комплексной. И наоборот, функция $\mu_q(\nu)$ становится комплексной для мнимых ν . В точках дискретного спектра $\nu \rightarrow \nu_{nq}$ первое соотношение (1.136) [с учётом (1.128)] удовлетворяет требуемому для этих точек условию (1.108).

Хотя $f_\lambda(z)$ и $f_{-\lambda-1}(z)$ линейно независимы при целых q , соотношения (1.136) не имеют особенностей при целых значениях $q = l$, и поэтому могут использоваться также и при целых q из соображений непрерывности. Подстановка $q = l$ в (1.136) приводит к результату Нормана (1.107), который здесь получается без ограничений на значения ν . Когда последние близки к порогу, т.е. при $i\nu \rightarrow -\infty$, второе соотношение (1.136) переходит в припороговую формулу Ситона (1.105). Заметим, что этот результат также немедленно получается из сравнения (1.134) с пороговым значением (1.129).

СФКД (1.136) позволяет выразить все необходимые функции в единой форме как для надпороговых, так и подпороговых энергий: например, выражения (1.135) и (1.131) переходят друг в друга при замене $\nu \leftrightarrow i/k$, если δ и μ связаны соотношением (1.136). Из-за важности этого ключевого для QDT соотношения, в приложении Ж приводится альтернативный (и менее подробный) его вывод с использованием других фундаментальных решений вместо f_λ and $f_{-\lambda-1}$.

1.2.2.5. Расширенное соотношение Ситона между δ_l и μ_l

Если интерпретировать первое СФКД в (1.136) как равенство при $\nu = i/k$, получится

$$\operatorname{ctg} \delta_q = \left[1 - e^{i2\pi(iZ/k-q)} \right] \operatorname{ctg} \pi\mu_q - ie^{i2\pi(iZ/k-q)}, \quad (1.137)$$

где μ_q комплексно, поскольку ν чисто мнимо. Запишем комплексный квантовый дефект μ_q в алгебраической форме:

$$\mu_q \equiv \mu_r + i\mu_i, \quad (1.138)$$

и будем считать везде в этом разделе $q = l$ целым, опуская для простоты индекс l в правой части (1.138). Подставляя (1.138) в (1.137) и записывая вещественную и мнимую части (1.137) в виде двух вещественных уравнений, после небольших преобразований получаем:

$$\operatorname{ctg} \delta = \frac{[1 - e^{-2\pi Z/k}] \operatorname{ctg} \pi\mu_r}{1 + (\operatorname{sh} \pi\mu_i / \sin \pi\mu_r)^2}, \quad (1.139)$$

$$\operatorname{th} \pi\mu_i = \frac{(\operatorname{th} \pi\mu_i)^2 + (\sin \pi\mu_r / \operatorname{cosh} \pi\mu_i)^2}{1 - e^{2\pi Z/k}}. \quad (1.140)$$

Уравнения (1.139) и (1.140) позволяют получить улучшенную формулу для соотношения δ и μ , в которой теперь будем считать, что μ имеет как вещественную, так и мнимую части, μ_r и μ_i . Для дискретного спектра $\mu \equiv \mu_r$ и можно ожидать, что экстраполяция через порог $\epsilon = 0$ будет гладкой. При $\epsilon = 0$ имеем $\mu_i = 0$, поэтому можно считать μ_i малым при малых k . Поэтому можно использовать (1.140), чтобы для малых μ_i получить

$$\operatorname{th} \pi\mu_i \approx \operatorname{sh} \pi\mu_i \approx \frac{(\sin \pi\mu_r)^2}{1 - e^{2\pi Z/k}} \approx -(\sin \pi\mu_r)^2 e^{-2\pi Z/k}. \quad (1.141)$$

Подстановка этого уравнения в (1.139) даёт расширенную версию формулы Ситона (1.106), которая включает только вещественную часть квантового дефекта:

$$\operatorname{ctg} \delta \approx [1 - e^{-2\pi Z/k} - (\sin \pi\mu_r)^2 e^{-4\pi Z/k}] \operatorname{ctg} \pi\mu_r. \quad (1.142)$$

Видно, что формула (1.142) отличается от формулы (1.106) Ситона множителем, включающим квадрат экспоненты $\exp(-2\pi Z/k)$; следовательно формула (1.142) включает поправку второго порядка к пороговой формуле Ситона (1.105), в то время как формула (1.106) включает лишь поправку первого

порядка k (1.105). Конечно, вдали от порога, когда μ_i может не быть малой величиной, для нахождения δ как функции μ следует использовать точные формулы (1.139) и (1.140). Вблизи порога расширенное СФКД едва ли может дать значительное улучшение точности расчёта фазового сдвига. Например, в таблице 1.1 дано сравнение результатов данной работы с расчётами Ситона [140] и видно, что для приведенного там значения кинетической энергии $\frac{1}{2}k^2 = 0.915$ а. е. результаты, рассчитанные по формулам (1.142, 1.139, 1.140) весьма близки к расчётам по улучшенной формуле Ситона (1.106).

Таблица 1.1. Фазовый сдвиг $\delta(k^2)$, рассчитанный с помощью соотношения $\delta-\mu$ для рассеяния электрона на гелии $\text{He}^+(1s) k^2s, {}^3S$

	Результаты Ситона		Данная работа	
	$\pi\mu(k^2)$	(1.106)	(1.142)	(1.139, 1.140)
$\frac{1}{2}k^2$ а. е.	0.915	0.7010 [140]	0.7057709	0.7057903

1.2.3. Функция Грина в QDT (QDT-ФГ) и волновые функции связанных состояний

1.2.3.1. ФГ в чисто кулоновском поле (КФГ)

Одним из важнейших теоретических приложений СФКД (1.136) является построение функции Грина (ФГ) “обобщённого” уравнения Уиттекера (1.110) в рамках QDT. Будем для краткости называть такую функцию Грина QDT-ФГ, в отличие от “чисто кулоновской” ФГ невозмущённого уравнения Уиттекера, которую будем обозначать КФГ. Последнюю определим, как это принято в физических приложениях (см., например, [37, 141]), т.е. с асимптотикой уходящей сферической волны при $\nu = i/k$:

$$\widehat{L}_0[g_q^0(\nu; z, z')] = -\nu\delta(z - z'). \quad (1.143)$$

Используя вронскиан $w[W, \mathcal{M}^+]$ функций (1.115) и обозначения из (1.116), запишем решение (1.143) в стандартном для теории задач Штурма–Лиувилля виде:

$$g_q^0(\nu; z, z') = \nu \frac{\mathcal{M}^+(z_{<})W(z_{>})}{w[W, \mathcal{M}^+]} = \nu \Gamma(1 + q - Z\nu) \mathcal{M}^+(z_{<}) W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{>}). \quad (1.144)$$

Здесь $z_{>} = (2/\nu) \max(r, r')$, $z_{<} = (2/\nu) \min(r, r')$. Относительно граничных условий, которым удовлетворяет g_q^0 , отметим, что $\mathcal{M}^+(z)$ регулярна при $z = 0$, а $W(z)$ имеет требуемое поведение при $z \rightarrow \infty$, (см. ниже формулу 1.150 и обсуждение).

Хорошо известно, что КФГ содержит всю необходимую информацию о решениях задаче Штурма–Лиувилля для оператора \widehat{L}_0 и разлагается по собственным функциям этой задачи (т.н. спектральное разложение). Именно, полюсы КФГ определяют дискретный спектр (1.114) оператора \widehat{L}_0 с точкой сгущения в бесконечности. В надпороговой области (1.144) с помощью формулы (1.119) сводится к виду:

$$g_q^0(i/k; r, r') = \frac{2i \mathfrak{f}_\lambda(k, r_{<})}{k} [\mathfrak{f}_\lambda(k, r_{>}) - i g_\lambda(k, r_{>})] \quad (1.145)$$

$$\sim \frac{2 \sin \Delta_q(r_{<})}{k} e^{i\Delta_q(r_{>})} \quad \text{при } r, r' \rightarrow \infty. \quad (1.146)$$

1.2.3.2. Функция Грина для возмущенного уравнения Уиттекера (QDT-ФГ)

Из-за короткодействующего характера $u(z) = 0$ очевидно, что ФГ $g_q(\nu; z, z')$ оператора \widehat{L}_u (которую и будем называть QDT-ФГ) в области $r, r' > r_c$ (в которой $u(z) = 0$) удовлетворяет тому же уравнению (1.143), которому удовлетворяет и “невозмущенная” КФГ $g_q^0(\nu; z, z')$ при всех $r, r' \geq 0$. Общее решение уравнения (1.143) в области $r_c \leq r, r' < \infty$ может быть записано через функции

Уиттекера (1.115) и (1.116) следующим образом:

$$\begin{aligned} g_q(\nu; z, z') &= \nu\Gamma(1+q-Z\nu)\mathcal{M}^+(z_{<})W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z_{>}) + A\nu W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z)W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z') \\ &= g_q^0(\nu; z, z) + A\nu W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z)W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z'). \end{aligned} \quad (1.147)$$

Второй член в правой части этого уравнения есть частное решение неоднородного уравнения (1.143); для вещественных z, z' это решение регулярно в рассматриваемой области $r_c \leq r, r' < \infty$. Поскольку ФГ должна быть регулярна при $r, r' \rightarrow \infty$, она не может содержать частного решения, пропорционального произведению двух функций \mathcal{M}^+ . Не зависящий от r множитель A зависит от ν и q и определяется короткодействующим потенциалом $u(z)$ остова. В принципе, множитель A можно вычислить путём сшивания на границе остова значений g_q внутри остова с выражением (1.147), справедливым за пределами остова. В частности, для невозмущённого случая (1.147) справедливо для всех r , поэтому условие ограниченности при $r \rightarrow 0$ даёт $A = 0$. Поскольку QDT-ФГ при $u(z) \neq 0$ неизвестна в области $r, r' < r_c$, будем вычислять A при $u(z) \neq 0$ с использованием асимптотической формы (1.147) для мнимых ν . Заметим, что асимптотическое выражение (1.146) остаётся справедливым и для $u(z) \neq 0$, если ввести в него фазовый сдвиг δ_q (cf. (1.132)):

$$g_q(i/k; r, r') \sim \frac{2 \sin[\Delta_q(r_{<}) + \delta_q]}{k} e^{i[\Delta_q(r_{>}) + \delta_q]} \quad \text{при } r, r' \rightarrow \infty. \quad (1.148)$$

Поэтому для мнимых ν можно выразить A через фазу рассеяния. Подставляя асимптотики (1.120) в (1.147) с учётом (1.116) и сравнивая результат с (1.148), находим

$$A = -[e^{2i\delta_q} - 1] \exp[2i\sigma_q + i\pi(Z\nu - q)]. \quad (1.149)$$

При известной фазе δ_q формулы (1.147) и (1.149) определяют QDT-ФГ для непрерывного спектра (т.е. для мнимых ν). С использованием (1.119) можно записать ФГ в более компактной форме:

$$g_q(i/k; r, r') = \frac{2ie^{i\delta_q}}{k} [\tilde{f}_\lambda(k, r_{<}) \cos \delta_q + g_\lambda(k, r_{<}) \sin \delta_q] [\tilde{f}_\lambda(k, r_{>}) - ig_\lambda(k, r_{>})] \quad (1.150)$$

1.2.3.3. Волновые функции в QDT

Как очевидно из (1.121), формула (1.150) непосредственно приводит к асимптотике (1.148). Как и в невозмущённом случае, мнимая часть QDT-ФГ приводит к следующему выражению для волновой функции непрерывного спектра:

$$f_{kq}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \left(f_{\lambda}(k, r) \cos \delta_q + g_{\lambda}(k, r) \sin \delta_q \right). \quad (1.151)$$

Чтобы провести *аналитическое продолжение* выражения (1.149) для A на вещественную ось ν , используем СФКД, полученное в разделе 1.2.2.4. Подстановка (1.136) в (1.149) даёт

$$A = \frac{\Gamma(1 + q - Z\nu)}{\Gamma(1 + q + Z\nu)} \frac{\sin \pi \mu_q}{\sin \pi(\mu_q + Z\nu - q)}. \quad (1.152)$$

Таким образом, QDT-ФГ для дискретного спектра даётся формулами (1.147) и (1.152).

Простой анализ показывает, что при $\mu_q \rightarrow 0$ вышеприведенные выражения (1.147) и (1.150) для QDT-ФГ совпадают с формулами (1.144) и (1.145) для “невозмущённой” КФГ. При этом QDT-ФГ имеет полюсы, определяемые условием (1.128), т.е. эти полюсы определяются из заранее известных (например, из экспериментальных данных) энергий дискретных уровней. Как и в возмущенном случае, вычеты в этих полюсах

$$-\frac{1}{\nu^3} \operatorname{Res}_{\nu=\nu_{nq}} g_q(\nu; z, z') = f_{nq}(r) f_{nq}(r'),$$

равны произведению волновых функций связанных состояний $f_{nq}(r)$. Вычисляя вычет, получаем

$$f_{nq}(r) = C_{nq}^{-1/2} (-1)^n W_{Z\nu_{nq}, q + \frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{\nu_{nq}} \right), \quad (1.153a)$$

где нормировочный множитель C_{nq} , даваемый формулой

$$C_{nq} = Z\nu_{nq}^2 \left(1 + \frac{1}{Z} \frac{\partial \mu_q(\nu)}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_{nq}} \right) \Gamma(Z\nu_{nq} - q) \Gamma(1 + q + Z\nu_{nq}), \quad (1.153b)$$

совпадает с общепринятой для волновых функций QDT нормировкой, полученной, например, в [87] из других соображений. Представляется, однако, что способ получения волновых функций связанных состояний через вычеты функции Грина является более прямолинейным.

1.2.3.4. Разложения QDT-ФГ на регулярную и полюсную части

Очевидно, что QDT-ФГ не должна иметь полюсов, соответствующих “невозмущенным” собственным значениям (1.114). Яснее всего этот факт можно продемонстрировать, если переписать (1.147) и (1.152) в виде

$$g_q(\nu; z, z') = -\frac{\pi\nu \operatorname{ctg} \pi(\mu_q + Z\nu - q)}{\Gamma(Z\nu - q)\Gamma(1 + q + Z\nu)} W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z) W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z') + g_q^{(s)}(\nu; z, z'), \quad (1.154)$$

где

$$g_q^{(s)}(\nu; z, z') = \nu e^{i\pi Z\nu} W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z_{>}) W_{-Z\nu, q+\frac{1}{2}}(-z_{<}) - i\pi\nu \frac{W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z) W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z')}{\Gamma(Z\nu - q)\Gamma(1 + q + Z\nu)}. \quad (1.155)$$

Все полюсы g_q в положительных ν содержатся в котангенсе, т.е. в первом, “резонансном” (или полюсном) члене в (1.154), который симметричен по z, z' . Поэтому “невозмущенные” полюсы не возникают при $\mu_q \neq 0$. Член $g_q^{(s)}(\nu)$ в (1.154) не содержит никаких полюсов в комплексной плоскости ν с разрезом вдоль отрицательной полуоси, поэтому выражение (1.154) можно рассматривать как явную форму “гладкой” (регулярной) QDT-ФГ упомянутой в работе [120], где приводится обсуждение различных форм “гладких” ФГ, удобных для многоканальных приложений, выраженных через разложения по волновым функциям как дискретного, так и непрерывного спектра. Формула же (1.155) дает замкнутое выражение без каких-либо разложений.

Важно, что вся зависимость g_q от μ_q содержится в котангенсе в полюсном члене в (1.154). Поэтому при $\mu_q = 0$ формула (1.154) даёт выражение для разложения “невозмущённой” КФГ на полюсную и регулярную части. Отметим,

что последняя может быть также записана в другой форме, имеющей явно вещественный вид при вещественных ν :

$$g_q^{(s)}(\nu; z, z') = \nu \Gamma(1 + q - Z\nu) [\mathcal{M}^+(z_{<}) + \cos \pi(Z\nu - q) \mathcal{W}^+(z_{<})] W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{>}). \quad (1.156)$$

Хотя $g_q^{(s)}(\nu; z, z')$ — регулярная функция ν , её представление (1.155) при $\nu = \nu_{nq}^0$ даёт неопределённость типа $0 \cdot \infty$. Численные значения $g_q^{(s)}$ в этих точках можно найти либо непосредственным вычислением предельного перехода $\nu \rightarrow \nu_{nq}^0$, либо выражая $g_q^{(s)}(\nu_{nq}^0)$ через входящие в (1.155) функции \mathcal{W}^\pm , которые при $\nu = \nu_{nq}^0$, $z = z_n = 2r/\nu_{nq}^0$ упрощаются следующим образом:

$$g_q^{(s)}(\nu_{nq}^0; z_n, z'_n) = \nu_{nq}^0 n! (z_n z'_n)^{q+1} e^{-(z_n + z'_n)/2} L_n^{2q+1}(z_{>,n}) \left\{ -\frac{i\pi}{\Gamma(n + 2q + 2)} L_n^{2q+1}(z_{<,n}) + e^{z_{<,n}} e^{2\pi i q} U(n + 2q + 2, 2q + 2; -z_{<,n}) \right\},$$

где L_n^α — обобщённые полиномы Лагерра, а U — вырожденная гипергеометрическая функция второго рода [135].

Разложение на регулярную и полюсную части для “невозмущённой” КФГ g_q^0 , некоторым образом похожее на (1.154), было получено в работе [124]. Исправляя имеющуюся в этой работе опечатку, перепишем результат через функции данного раздела:

$$\begin{aligned} g_q^0(\nu; z, z') &= -\pi \nu \frac{\Gamma(1 + q + Z\nu)}{\Gamma(-q + Z\nu)} \mathcal{M}^+(z) \mathcal{M}^+(z') \operatorname{ctg} \pi(Z\nu - q) \\ &\quad - \pi \nu \frac{\mathcal{M}^+(z_{<})}{\sin 2\pi q} \left[\cos 2\pi q \frac{\Gamma(1 + q + Z\nu)}{\Gamma(-q + Z\nu)} \mathcal{M}_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{>}) + \mathcal{M}_{Z\nu, -q - \frac{1}{2}}(z_{>}) \right] \\ &= -\pi \mathcal{A}(\nu, q) f_\lambda(z) f_\lambda(z') \operatorname{ctg} \pi(Z\nu - q) + \pi f_\lambda(z_{<}) \mathcal{Y}_\beta(\nu, q; z_{>}), \end{aligned} \quad (1.157)$$

где $\mathcal{Y}_\beta(z)$ определяется уравнением (Ж.2) Приложения Ж. Поскольку эта функция определена с точностью до произвольной регулярной функции ν , это определение является альтернативным к вышеприведенному (1.154) с $\mu_q = 0$. Различие между этими определениями состоит в том, что (1.154) — аналитическая функция ν , а (1.157) — неаналитическая. Более точно, функция (1.157)

аналитична лишь при нецелых значениях $2q$; в противном случае следует использовать другое “полосно–регулярное” разложение .

1.2.3.5. Другие представления QDT-ФГ

Следует отметить, что в области дискретного спектра QDT-ФГ может быть получена в форме, аналогичной (1.144), если взять f_λ^{reg} в качестве регулярного решения и W в качестве нерегулярного:

$$g_q(\nu; z, z') = \nu \frac{f_\lambda^{\text{reg}}(z_{<}) W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z_{>})}{w[W_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}, f_\lambda^{\text{reg}}]}. \quad (1.158)$$

Вычисляя вронскиан w с учётом (1.131), легко получить тот же результат, что даётся в (1.150) для мнимых ν и в (1.147) и (1.152) для вещественных ν . Таким путём QDT-ФГ строилась в работе [120]. Однако в отличие от выражения (1.144), содержащего известные функции и имеющего одну и ту же форму для всех (мнимых и вещественных) ν , для прямого продолжения $g_q(\nu)$, данного в (1.158) для ν , на область непрерывного спектра требуется СФКД (1.136). Те же соображения справедливы и для продолжения выражений (1.147), (1.149) и (1.150) на область вещественных ν domain.

Рассмотренные здесь ситуации представляют простые примеры использования (1.136): они позволяют избегать рутинных вычислений. Действительно, альтернативой является получение отдельных выражений для решений в области положительных и отрицательных энергий со внимательным прослеживанием аналитического продолжения между ними.

Важную роль в теории ФГ играют интегральные представления. Одно из них было дано для “невозмущённой” КФГ (1.144) в [141]. Результат содержит интеграл от функции Бесселя мнимого аргумента $I_{2q+1}(\sqrt{zz'} \text{sh } x)$ [37]. Используя известное интегральное представление для произведения двух функций Уиттекера \mathcal{W}^+ [142, Eq. 6.669(3)], выпишем здесь аналогичное интегральное

представление для регулярной ФГ:

$$g_q^{(s)}(\nu; z, z') = \nu \sqrt{zz'} \int_0^1 dt \frac{t^{-Z\nu-\frac{1}{2}}}{1-t} \exp\left[-\frac{1}{2}(z+z')\frac{1+t}{1-t}\right] \quad (1.159)$$

$$\times \left[I_{2q+1}\left(\frac{\sqrt{zz'}t}{1-t}\right) - \frac{2}{\pi} \sin \pi(Z\nu + q) \cos \pi(Z\nu - q) K_{2q+1}\left(\frac{\sqrt{zz'}t}{1-t}\right) \right],$$

где $K_{2q+1}(x)$ — функция МакДональда. Используя свойства функций Бесселя и МакДональда, легко показать, что регулярная ФГ (1.159) не имеет особенностей в чисто-кулоновских полюсах $\nu = \nu_{nq}^0 = (n + q + 1)/Z$.

1.2.4. Частные случаи уравнения Уиттекера и трёхмерные функции

Грина в физических приложениях

В этом приложении конкретизируется физический смысл параметров Z , q , ν , μ_q в некоторых физических задачах, для которых соответствующие функции Грина (QDT-ФГ) и соотношения $\delta - \mu$ (СФКД) могут быть получены как предельные случаи общих результатов разделов 1.2.2.4 и 1.2.3.

1.2.4.1. Нерелятивистский электрон в водородоподобном атоме или ионе

Уравнение Шрёдингера для электрона в кулоновском потенциале Z/r , возмущённом короткодействующим потенциалом $V(r)$, в атомных единицах имеет вид

$$\widehat{H}\Psi = \varepsilon\Psi, \quad (1.160a)$$

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V(r) \\ &= -\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\widehat{L}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V(r) \end{aligned} \quad (1.160b)$$

В случае сферически симметричного возмущающего потенциала $V(r)$ в решениях уравнения Шрёдингера (1.160a) зависимость от угловых перемен-

ных (θ, ϕ) отделяется в виде сферических функций:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P\left(\frac{2r}{\nu}\right) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1.161)$$

Выбор (1.111) аргумента $z = \frac{2r}{\nu}$ радиальной функции в (1.161) связан с тем, что действие оператора (1.160b) на функции (1.161) сводится к

$$\widehat{H}\Psi = Y_{lm}\widehat{H}_l P, \quad (1.162a)$$

$$\begin{aligned} (\widehat{H}_l - \varepsilon)P &= -\frac{2}{r\nu^2} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r^2} - \frac{\varepsilon}{r} + V(r) \right] P \\ &= -\frac{4}{z\nu^3} \widehat{L}_u[P], \end{aligned} \quad (1.162b)$$

где \widehat{L}_u — оператор возмущенного уравнения Уиттекера 1.110, соответствующий возмущению $u(z) = -\frac{1}{4}z\nu^3 V\left(\frac{1}{2}z\nu\right)$.

Таким образом, радиальное уравнение Шрёдингера для электрона в кулоновском + короткодействующем потенциале сводится к уравнению (1.110), в котором

- $q = l$ — (целое) орбитальное квантовое число;
- Z — заряд атомного (или ионного) остова;
- ν выражается через энергию ε (в атомных единицах) как $\nu = 1/\sqrt{-2\varepsilon}$.
- Уровни энергии: $\varepsilon_{nl} = -\frac{Z^2}{2(n+l+1-\mu_{nl})^2}$.

Трёхмерную функцию Грина для оператора (1.160b), соответствующую виртуальной энергии электрона ε , будем определять согласно [42]:

$$(\widehat{H} - \varepsilon)G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad r, r' > r_c. \quad (1.163)$$

Разлагая ФГ и дельта-функцию по сферическим функциям:

$$G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} g_l(\varepsilon; r, r') Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) Y_{lm}^*\left(\frac{\mathbf{r}'}{r'}\right), \quad (1.164a)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r') \sum_{lm} Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right) Y_{lm}^*\left(\frac{\mathbf{r}'}{r'}\right) \quad (1.164b)$$

получим уравнение для радиальной QDT-ФГ $g_l(\varepsilon; r, r')$:

$$\left(\widehat{H}_l - \varepsilon\right) g_l(\varepsilon; r, r') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r'). \quad (1.165)$$

Вводя замену

$$g_l(\varepsilon; r, r') = \frac{1}{rr'} g_l(v; z, z'), \quad z = \frac{2r}{v}, \quad \varepsilon = -\frac{1}{2v^2} \quad (1.166)$$

и пользуясь свойством дельта-функции $\delta\left(\frac{2}{v}(r - r')\right) = \frac{v}{2}\delta(r - r')$, легко видеть, что в области, где $V(r) = 0$ уравнение (1.165) для введённой в (1.166) функции $g_l(\varepsilon; z, z')$ сводится к уравнению (1.143).

QDT-ФГ для нерелятивистской кулоновской задачи впервые была построена в работе [117] в форме (1.147)–(1.152), но с целым $q = l$ (и множителем $\frac{1}{rr'}$).

1.2.4.2. Ридберговский электрон в диполь–кулоновском потенциале

Как показано в разделе 1.1, ридберговские состояния в полярных молекулах могут быть описаны уравнением Шрёдингера для электрона в потенциале, представленном суммой потенциала точечного диполя и кулоновского потенциала. Рассмотрим связь этой задачи с общим формализмом уравнения Уиттекера и QDT-ФГ для случая RBOA-приближения.

Уравнение Шрёдингера для электрона в диполь-кулоновском потенциале $-\frac{Z}{r} - \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3}$, возмущённом короткодействующим потенциалом $V(r)$, в атомных единицах имеет вид

$$\widehat{H}\Psi = \varepsilon\Psi, \quad (1.167a)$$

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} - \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3} + V(r) = \\ &= -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\widehat{l}^2 - 2d \cos \vartheta}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V(r) \end{aligned} \quad (1.167b)$$

В RBOA-приближении в решениях уравнения Шрёдингера (1.167a) зависимость от угловых переменных (θ, ϕ) отделяется в виде диполь-сферических функций (1.28):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P\left(\frac{2r}{\nu}\right) \mathcal{Z}\ell m(\vartheta, \varphi). \quad (1.168)$$

Как и в предыдущем разделе (1.2.4.1), действие оператора (1.167b) на функции (1.168) сводится к

$$\widehat{H}\Psi = \mathcal{Z}\ell m \widehat{H}_\ell P, \quad (1.169a)$$

$$(\widehat{H}_\ell - \varepsilon)P = -\frac{2}{rv^2} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \left[\frac{\eta_{\ell m}}{2r^2} - \frac{Z}{r^2} - \frac{\varepsilon}{r} + V(r) \right] P \quad (1.169b)$$

где $\eta_{\ell m} = \tilde{\ell}(\tilde{\ell}+1)$ — константа разделения переменных в RBOA-случае, см. (1.57).

Таким образом, радиальное уравнение Шрёдингера для электрона в диполь-кулоновском + короткодействующем потенциале сводится к уравнению Уиттекера (1.110), в котором

- $q = \tilde{\ell}(\ell, m, d)$ зависит от проекции m орбитального момента ℓ электрона на направление дипольного момента \mathbf{d} . Будучи нецелым аналогом атомного орбитального квантового числа, квазиорбитальное квантовое число $\tilde{\ell} = q$ принимает значения, нумеруемые целым ℓ так, что $q \rightarrow \ell$ в сферически симметричном случае нулевого дипольного момента $d \rightarrow 0$.
- Z — заряд молекулярного (или ионного) остова.
- ν связано с энергией ε посредством $\nu = 1/\sqrt{-2\varepsilon}$.
- Уровни энергии: $\varepsilon_{nq} = -\frac{Z^2}{2[n + q(\ell, m, d) + 1 - \mu_{nq}^{\text{short}}]^2}$.

Подчеркнём, что в модели ридберговского электрона в диполь-кулоновском потенциале под квантовым дефектом понимается именно короткодействующая его часть μ^{short} , обусловленная поправкой $V(r)$ к дипольно-кулоновскому

потенциалу. Дипольная же часть квантового дефекта в данной модели вычисляется точно и определяется дробной частью эффективного главного (и квазиорбитального) квантового числа (1.63).

Трёхмерная функцию Грина для оператора (1.167b), соответствующая виртуальной энергии электрона ε , определяется уравнением (1.163) предыдущего раздела (1.2.4.1).

Разлагая ФГ и дельта-функцию по диполь-сферическим функциям:

$$G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\ell m} g_{\ell}(\varepsilon; r, r') \mathcal{Z}_{\ell m} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \mathcal{Z}_{\ell m}^* \left(\frac{\mathbf{r}'}{r'} \right), \quad (1.170a)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r') \sum_{\ell m} \mathcal{Z}_{\ell m} \left(\frac{\mathbf{r}'}{r'} \right) \mathcal{Z}_{\ell m}^* \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (1.170b)$$

получим уравнение для радиальной QDT-ФГ $g_{\ell}(\varepsilon; r, r')$:

$$\left(\widehat{H}_{\ell} - \varepsilon \right) g_{\ell}(\varepsilon; r, r') = \frac{1}{rr'} \delta(r - r'). \quad (1.171)$$

Связь с общим формализмом, т.е. с QDT-ФГ $g_q(\nu; z, z')$, даётся формулой (1.166) предыдущего раздела (1.2.4.1).

QDT-ФГ для радиального уравнения Шрёдингера с диполь-кулоновским потенциалом обсуждалась в работе [121, 143], и использовалась в атомных расчётах (см., например, [144]). Полная трёхмерная QDT-ФГ для электрона в диполь-кулоновском потенциале была построена в работе [53].

1.2.4.3. Релятивистский электрон в водородоподобном атоме или ионе

В области $r > r_c$ квадрированное уравнение Дирака для электрона в кулоновском + короткодействующем потенциале сводится к уравнению (1.110), в котором

- ν выражается через энергию $E = \bar{\varepsilon} m_e c^2$ посредством $\nu = \alpha / \sqrt{1 - \bar{\varepsilon}^2}$.
Здесь m_e — масса покоя электрона, c — скорость света, α — постоянная тонкой структуры.

- Z заменяется на $\bar{\varepsilon}\mathcal{Z}$, где \mathcal{Z} — заряд атомного (или ионного) остова;
- q — релятивистский параметр, связанный с полным (j) и орбитальным (l) угловым моментом электрона: $q = \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - (\alpha\mathcal{Z})^2} + l - j - \frac{1}{2}$;
- Уровни энергии: $E_{nq} = m_e c^2 \left[1 + \left(\frac{\alpha\mathcal{Z}}{n + q + 1 - \mu_{nq}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$. Здесь n совпадает с радиальным квантовым числом $n_r = n$ для $l = j - 1/2$ и $n_r = n + 1$ для $l = j + 1/2$.

Полная трёхмерная QDT-ФГ для релятивистской кулоновской задачи была впервые построена в работе [133].

1.2.5. Проблема ложных полюсов функции Грина

Квантовый дефект как аналитическая функция энергии $\mu_q(\nu)$ теоретически определён для всех ν посредством (1.128) на дискретном множестве с точкой сгущения (на $\nu = \infty$). На практике, однако, такое аналитическое продолжение затруднительно из-за ограниченных данных о квантовых дефектах ридберговских серий (известных лишь для ограниченного набора значений радиального квантового числа n). Поэтому в QDT зачастую не рассматривается функция $\mu_q(\nu)$, а используются лишь её значения $\mu_q = \mu_q(\infty)$ на пороге, либо функция $\mu_q(\nu)$ рассматривается лишь вблизи порога и строится с помощью линейной интерполяции по энергии.

Такой подход является удовлетворительным, пока виртуальная энергия ε в аргументе QDT-ФГ $g(\varepsilon; r, r')$ лежит в области экспериментально известной части атомного спектра, где всегда можно уточнить значение $\mu_q(\varepsilon)$ путем интерполяции. Однако, при вычислении вероятностей многофотонных процессов виртуальная энергия ε может отличаться от энергии начального атомного состояния на несколько энергий фотона, что, в частности, может привести к тому, что ε станет меньше энергии основного состояния (напомним, что в QDT

за ноль энергии принимается порог ионизации). Для таких энергий, во-первых, функцию $\mu_q(\varepsilon)$ уже нельзя считать константой и даже линейной функцией, а во-вторых, для установления вида этой функции необходимо знать атомный потенциал в области $r \sim \sqrt{2\varepsilon}$ а. е., в то время как сама идея QDT не предполагает знания атомного потенциала внутри остова.

Подобная проблема, однако, возникает не только в случае, когда ε становится меньше энергии основного состояния. Рассмотрим выражение (1.152)

$$A = \frac{\Gamma(1 + q - Z\nu)}{\Gamma(1 + q + Z\nu)} \frac{\sin \pi \mu_q}{\sin \pi(\mu_q + Z\nu - q)}. \quad (1.172)$$

для коэффициента A , определяющего полюсы QDT-ФГ нулями своего знаменателя $\sin \pi(\mu_q + Z\nu - q)$.

С самого начала (раздел 1.2.2.1) формализм QDT для задачи Штурма–Ливилля (1.110) строился в предположении, что добавление короткодействующего потенциала $u(z)$ не должно менять характерные свойства соответствующей “невозмущенной” задачи $\widehat{L}_0[f] = 0$ (см. замечание перед уравнением (1.112)). Одним из таких свойств был спектр (1.113), (1.128)

$$Z\nu_{nq} = n + q + 1 - \mu_q(\nu_{nq}), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.173)$$

определяемый полубесконечным (ограниченным снизу) множеством целых радиальных квантовых чисел $n = 0, 1, 2, \dots$ или $\mu_q(\nu_{nq}) + Z\nu_{nq} = q + 1, q + 2, \dots$

В то же время нетрудно видеть, что в случае $\mu_q = \text{const}$ полюсы коэффициента A в (1.172) образуют множество (1.173), в котором радиальные квантовые числа $n \in \mathbb{Z}$ уже не обязательно ограничены снизу. Иными словами, появляются “лишние” полюсы, соответствующие физически невозможным состояниям типа $1p, 2d$ и т.д.

Разумеется, если в (1.172) учесть, что функция квантового дефекта $\mu_q(\nu)$ не является константой, то сам вид этой функции должен обеспечивать отсутствие “лишних” полюсов, как это было продемонстрировано в работе [145].

Однако в этой работе был рассмотрен простейший модельный потенциал $u(z)$, для которого функция квантового дефекта $\mu_q(\nu)$ может быть вычислена для любых ν , чего нельзя сделать в практических атомных расчётах.

В данном разделе предлагается следующий простой рецепт устранения “лишних” полюсов в наиболее часто встречающемся на практике случае, когда единственным выбором функции квантового дефекта $\mu_q(\nu)$, доступным из анализа экспериментальных данных, является $\mu_q = \text{const}$. Для устранения в (1.172) по крайней мере нескольких ($2n_f$) лишних полюсов, возникающих при $\mu_q + Z\nu - q = -n_f, -n_f + 1, \dots, n_f + 1$ (или, что эквивалентно, при $n = -n_f - 1, -n_f, \dots, n_f$) будем вместо (1.172) использовать выражение

$$A = \frac{\Gamma(1 + q - Z\nu)}{\Gamma(1 + q + Z\nu)} \frac{\sin \pi \mu_q}{\sin \pi(\mu_q + Z\nu - q)} \frac{\Xi_q(\nu)}{\Pi_q(\nu)}, \quad (1.174)$$

где $\Xi_q(\nu)$ — некая целая функция энергии, а множитель $\Pi_q(\nu)$ состоит из произведения $2n_f$ полюсных множителей, компенсирующих “лишние” полюсы в (1.172):

$$\begin{aligned} \Pi_q(\nu) &= \nu^{2n_f} \left[\prod_{k=0}^{2n_f-1} (k + \mu_q + Z\nu - q) \right]^{-1} \\ &= (-1)^{n_f} \nu^{2n_f} \left[\prod_{k=0}^{n_f-1} (k + n_f + \mu_q + Z\nu - q)(k + 1 - n_f - \mu_q - Z\nu + q) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (1.175)$$

Например, в случае центральносимметричного потенциала атомов, описанного в разделе 1.2.4.1, можно полагать [60] $n_f = q = l$, а множитель $(-1)^{n_f}$ включить в целую функцию $\Xi_q(\nu)$:

$$\Pi_q(\nu) = \nu^{2l} \left[\prod_{k=0}^{l-1} (k + \mu_q + Z\nu)(k + 1 - \mu_q - Z\nu) \right]^{-1} \quad (1.176)$$

Целая функция $\Xi_q(\nu)$ выбирается из тех соображений, чтобы в QDT-ФГ (1.147) сокращались полюсы, соответствующие “невозмущенному квазикулоновскому” спектру ν_{nq}^0 (1.114). Нетрудно показать, что для этого необходимо определить функцию $\Xi_q(\nu)$ так, чтобы на реальном спектре ν_{nq} последний

множитель в (1.174) равнялся единице:

$$\Xi_q(v_{nq}) = \Pi_q(v_{nq}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.177)$$

Типичный вид функций $\Xi_l(\varepsilon)$ и $\Pi_l(Z/\sqrt{-2\varepsilon})$ показан на Рис. 1.2 и Рис. 1.3 для Li ($Z = 1, l = 1$) и Ar ($Z = 1, l = 2$) соответственно. Функции $\Xi_l(\varepsilon)$ и $\Pi_l(\varepsilon)$ совпадают при $\varepsilon \rightarrow 0$, как это и следует из выражений (1.119). Действительно, малое различие между $\Pi_l(\varepsilon)$ и $\Xi(\varepsilon)$ для случая атомов щелочных металлов (и значительное различие для атомов благородных газов) подтверждает тот факт, что удовлетворительные атомно-молекулярные QDT-расчёты при $\mu_q = \text{const}$ возможны только для атомов и ионов с одним электроном сверх заполненной оболочки. Приводимые далее в данной работе результаты расчетов сил осцилляторов (глава 2) и поляризуемости (глава 4) показывают, что область применения QDT-ФГ существенно расширяется при проведении ее модификации по предлагаемой в данном разделе схеме.

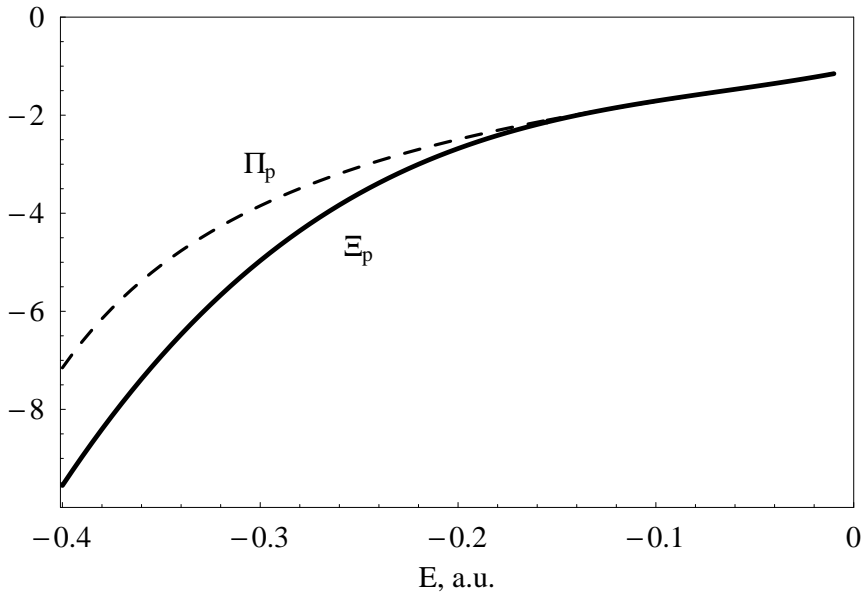


Рис. 1.2. Функции $\Xi_l(\varepsilon)$ и $\Pi_l(Z/\sqrt{-2\varepsilon})$ для Li ($Z = 1, l = 1$).

В результате проведенной процедуры удаления лишних полюсов QDT-волновые функции (1.153) приобретут, в силу (1.174), фактор $[\Xi_l/\Pi_l]^{1/2}$. Для

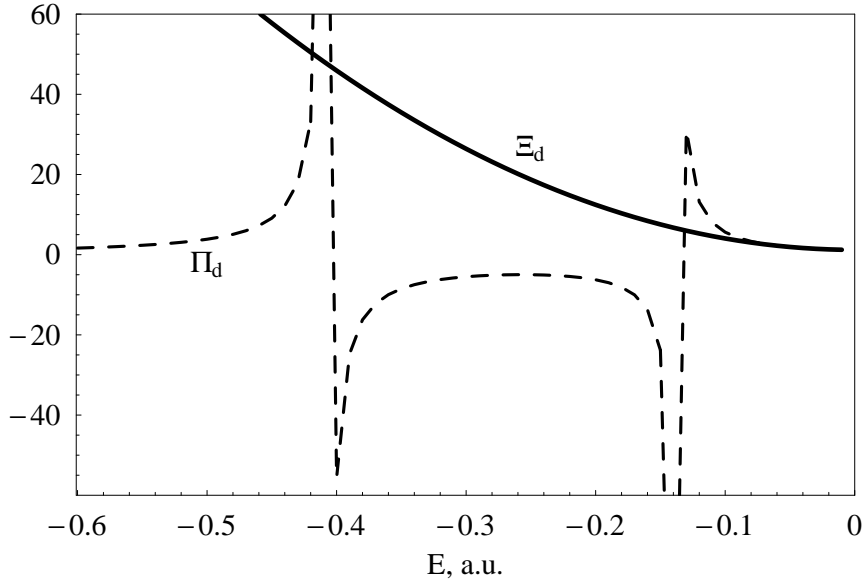


Рис. 1.3. Функции $\Xi_l(\epsilon)$ и $\Pi_l(Z/\sqrt{-2\epsilon})$ для Ar ($Z = 1, l = 2$).

дальнейшего использования выпишем эти радиальные функции с использованием нормировки (1.161).

В случае центральносимметричного потенциала атомов (см. раздел 1.2.4.1) полагаем $q = l$ и получаем

$$R_{nl} = \frac{(-1)^n}{r} C_{nl}^{-1/2} W_{Z\nu_{nq}, l+\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{\nu_{nl}} \right), \quad (1.178a)$$

$$C_{nl} = Z\nu_{nl}^2 \frac{\Pi_l(\nu_{nl})}{\Xi_l(\nu_{nl})} \left(1 + \frac{1}{Z} \frac{\partial \mu_l(\nu)}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_{nl}} \right) \Gamma(Z\nu_{nl} - l) \Gamma(1 + l + Z\nu_{nl})$$

В случае диполь-кулоновского потенциала полярных ридберговских молекул (см. раздел 1.2.4.2) полагаем $q = \tilde{\ell} = \tilde{\ell}_{\ell m}(d)$ и учитываем, что спектр $\nu_{nq} = \nu_{n\ell m}$ зависит от квантовых чисел ℓ и m (проекция орбитального момента на ось молекулы), нумерующих значения квазиорбитального числа $\tilde{\ell}$:

$$R_{n\ell m} = \frac{(-1)^n}{r} C_{n\ell m}^{-1/2} W_{Z\nu_{nq}, \tilde{\ell}_{\ell m}+\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{\nu_{n\ell m}} \right), \quad (1.178b)$$

$$C_{n\ell m} = Z\nu_{n\ell m}^2 \frac{\Pi_{\ell m}(\nu_{n\ell m})}{\Xi_{\ell m}(\nu_{n\ell m})} \left(1 + \frac{1}{Z} \frac{\partial \mu_{\ell m}(\nu)}{\partial \nu} \Big|_{\nu=\nu_{n\ell m}} \right) \Gamma(Z\nu_{n\ell m} - \tilde{\ell}_{\ell m}) \Gamma(1 + \tilde{\ell}_{\ell m} + Z\nu_{n\ell m})$$

Фактор $[\Xi/\Pi]^{1/2}$ в выражении для радиальной волновой функции (1.178) делает ее нормировку отличной от обычно используемой в QDT [87, 109].

Этот факт отражает фундаментальность роли функции $\Xi(\varepsilon)$ в QDT наряду с функцией $\mu(\varepsilon)$. Уточнение нормировки может оказаться важным при описании в рамках QDT различных эффектов взаимодействия атомов и молекул с внешним полем, например, эффекта туннельной ионизации [146–148].

1.3. Сводка результатов первой главы

Глава 1 излагает общий формализм, который используется далее во всех остальных главах.

Раздел 1.1 содержит изложение основной модели, используемой в теории ротационно-ридберговских состояний полярных молекул — квантовомеханическая задача о движении электрона в нецентральной поле вращающегося молекулярного остова.

В разделе 1.1.1 даётся краткое введение в модель далекодействующих потенциалов и в теорию квантового дефекта, а также вводится понятие ротационно-ридберговских состояний в молекулах. В разделе 1.1.2 рассматриваются состояния (1.7) молекулярного остова с промежуточными типами связи по Гунду и указываются соответствующие сохраняющиеся квантовые числа. В разделе 1.1.3 проводится процедура разделения переменных в уравнении Шрёдингера (1.11), описывающем ридберговскую молекулу как систему, состоящую из остова и ридберговского электрона. Решение уравнение Шрёдингера записывается в виде разложения (1.14) по каналам, соответствующим различным значениям квантовых чисел остова. В дальнейшем показывается, как это общее разложение упрощается в двух предельных случаях.

Первый из вышеупомянутых случаев разделения переменных, вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (Rotational Born–Oppenheimer Approximation, RBOA), характеризуется быстрым движением электрона вокруг медленно вращающегося остова, так что сохраняется проекция λ орбитально-

го момента электрона на ось ζ остова. С помощью выписанных в Приложении А формул пересвязывания моментов для аксиально-симметричных систем из общего разложения (1.14) по каналам строятся RBOA-состояния (1.26) с сохраняющейся проекцией l .

Вводится модифицированный оператор квадрата орбитального момента электрона (1.30), собственные функции которого определяют угловую зависимость RBOA-состояний ридберговского электрона в полярной молекуле. Техника разделения переменных осуществляется с помощью матричных элементов дипольного взаимодействия, подробно вычисляемых в Приложении Б в различных базисах, а также с помощью и одной нестандартной формулы для суммы коэффициентов Клебша–Гордана, выводимой в Приложении В. Показывается, что задача на собственные угловые функции и соответствующие собственные значения эквивалентна бесконечномерной задаче на собственные векторы и собственные значения трёхдиагональной матрицы (1.40).

Исследованию задачи на собственные векторы и собственные значения для трёхдиагональных матриц общего вида посвящено Приложение Г. В разделе Г.1 даётся общая постановка задачи и подробно выясняются условия применимости теории возмущений. В разделе Г.2 выясняется условие ортонормируемости решений (собственных векторов). В разделе Г.3 показывается инвариантность собственных значений и устанавливается закон преобразования собственных векторов при изменении знака недиагональной части матрицы. В разделе Г.4 даются представления собственных значений в виде непрерывных дробей. В разделе Г.5 развиваются два варианта (PT и PT0) теории возмущений для собственных векторов (Г.48), (Г.49) и собственных значений (Г.53), (Г.55).

В Приложении Д результаты общего формализма приложения Г применяются к построению собственных угловых функций и соответствующих собственных значений в RBOA. В разделе Д.1 строятся приближённые выраже-

ния для собственных векторов, являющихся коэффициентами l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$, т.е. коэффициентами разложения диполь-сферических функций РВОА по обычным сферическим функциям (1.28), а также для собственных значений, являющихся аналогами орбитальных квантовых чисел в РВОА. В разделе Д.1.1 соответствующих вариантах теории возмущений выписываются РТ-выражения (Д.8), (Д.10) и РТ0-выражения (Д.12) для коэффициентов l -перемешивания. В разделе Д.1.2 для этих коэффициентов строятся асимптотические выражения при $l \rightarrow \infty$. В разделе Д.1.3 строятся выражения для РВОА-собственных чисел по теории возмущения через гипергеометрические функции, результаты приводятся в основном тексте в (1.56). В разделе Д.2 приводятся графики РВОА-собственных чисел $\eta_{\ell\lambda}(d)$ и собственных векторов $a_{\ell\lambda,l}(d)$ как функций дипольного момента и индекса представления l для различных индексов состояния $\ell\lambda$. Графики демонстрируют хорошее согласие вышеописанных приближенных аналитических выражений с результатами численного счёта вплоть до значений дипольного момента $d = 7..10$ ед. Дебая. В разделе Д.3 приводятся графики диполь-сферических функций $\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi)$, соответствующих различным $\ell\lambda$ -состояниям.

Далее в разделе 1.1.4.2 вводятся диполь-сферические функции, являющиеся угловыми функциями электрона в РВОА. Эти функции в дальнейшем используются во многих разделах. Так, в главе 2 с их помощью вычисляются зеемановское расщепление [66] и силы осцилляторов для полярных молекул [56, 57]; в главе 3 — фотораспад атомных анионов в сильном поле [59] и однофотонный фотораспад дипольно-связанных молекулярных анионов [58]; в главе 4 — динамическая поляризуемость полярных молекул [69, 149].

Также вводится понятие нецелого квазиорбитального собственного числа $\eta_{\ell\lambda} \equiv \tilde{\ell}(\tilde{\ell} + 1)$ для электрона в дипольно-кулоновском поле. При этом величина $\tilde{\ell}$ (индекс состояния) имеет простой смысл: это обычное (целое) орбитальное квантовое число, в которое переходит квазиорбитальное кванто-

вое число в сферически симметричном пределе малого дипольного момента: $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ при $d \rightarrow 0$. Поэтому можно сказать, что ℓ нумерует собственные значения $\eta_{\ell\lambda}$ в порядке возрастания при фиксированных d и λ . На рисунке 1.1 приведены зависимости квазиорбитальных чисел $\tilde{\ell}(d)$ от дипольного момента для разных ℓ, λ . Как видно из рисунка, по мере приближения дипольного момента к нулю квазиорбитальные числа $\tilde{\ell}$ приближаются к своим предельным значениям ℓ тем быстрее, чем больше ℓ .

Далее в разделе 1.1.4.3 выписывается уравнение (1.57) на радиальные функции RBOA; показывается, что эти функции имеют квазикулоновскую форму (1.60); при этом роль целого орбитального квантового числа l в диполькулоновском случае играет нецелое квазиорбитальное число $\tilde{\ell}$. Его смысл интерпретируется также в терминах квантового дефекта (1.62). В первом исчезающем порядке выписываются (1.64) квантовые дефекты, соответствующие квадрупольному и поляризационному взаимодействию электрона с остовом. Необходимые радиальные матричные элементы вычисляются в Приложении E, где даются также некоторые общие формулы для квазикулоновских матричных элементов между состояниями с одинаковыми эффективными главными квантовыми числами; выводится специфическое правило отбора (E.36), связанное с симметрией Кеплеровой задачи.

Эта симметрия проявляется в особой роли дипольного потенциала как возмущения Кеплеровой задачи, рассмотренной в конце раздела 1.1.4.3. Именно, два вида возмущения Кеплеровой задачи — потенциал точечного диполя (1.67) и потенциал однородного поля (1.72) — существенно отличаются своими первыми исчезающими поправками к кулоновским энергиям. Оба эти возмущения пространственно-нечётны, и их средние значения равны нулю в сферических состояниях (с сохраняющимся квадратом орбитального момента). Однако, случае постоянного поля существуют другие (параболические) состояния (с сохраняющейся проекцией оператора Лапласа–Рунге–Ленца на

ось квантования), в которых среднее значение возмущения (1.72) не равно нулю. Но в силу особой симметрии Кеплеровой задачи (E.36) невозможно подобрать такие состояния (с данной энергией), в которых среднее значение потенциала точечного диполя (1.67) было бы отлично от нуля. Соответствующие этому потенциалу поправки появляются во втором, четвёртом и вообще лишь в чётных порядках теории возмущений. Этот результат демонстрируется также и в терминах классической механики.

Второй предельный случай, в котором возможно разделение переменных в (1.21) — обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (Inverse Rotational Born–Oppenheimer Approximation, IRBOA). Оно характеризуется условием, обратным (1.22), т.е. при быстрых вращениях остова по сравнению с прецессией орбиты электрона; такое условие реализуется для высоковозбужденных ридберговских электронных состояний, в которых электрон находится на значительном расстоянии от остова. Поэтому в IRBOA можно пренебречь перемешиванием различных вращательных состояний остова и считать его момент J^+ сохраняющимся квантовым числом. Описание квантовых чисел, разделение переменных, выражения для угловых функций и квазиорбитальных чисел, а также квантовых дефектов в IRBOA проводится в разделе (1.1.5).

Результаты, излагаемые в разделе 1.1, опубликованы в работах [54, 66]; текст второй из них частично использован в разделе 1.1.

В разделе 1.2 приводится общая одноканальная теория квантового дефекта (QDT) для абстрактного уравнения Уиттекера, содержащего короткодействующее возмущение. Основу предлагаемого подхода составляет полученное в этом разделе соотношение между квантовыми дефектами μ_q и фазами рассеяния δ_q (СФКД), при этом особое внимание уделено аналитическим свойствам этих функций как для целых, так и для нецелых значений параметра q , имеющего смысл (квази)орбитального квантового числа. Получены несколько пред-

ставлений для QDT-функции Грина G_q (QDT-ФГ) в общем случае нецелых q ; QDT-ФГ “возмущённого” уравнения Уиттекера параметризуется функциями $\delta_q(k)$ и $\mu_q(\nu)$ в области непрерывного и дискретного спектра соответственно.

В разделе 1.2.1 даётся краткий исторический обзор QDT, в котором особое внимание уделяется различным формам СФКД, полученных в других работах (например, формулы Ситона (1.105) и (1.106)) и поясняется, в чем состоит неудовлетворительность этих результатов с теоретической точки зрения.

Раздел 1.2.2 содержит вывод основного соотношения между квантовыми дефектами μ_q и фазами рассеяния δ_q (СФКД). В разделе 1.2.2.1 рассматривается абстрактное уравнение Уиттекера (1.110) на функции от радиальной переменной $z = 2r/\nu$, где $0 \leq r < \infty$, содержащее короткодействующее возмущение $u(z)$, которое исчезает за пределами радиуса r_c и считается не сильно изменяющим спектр, т.е. непрерывная часть которого соответствует положительным энергиям $\varepsilon = \frac{1}{2}k^2$, а дискретный спектр собственных значений $\varepsilon_{nq} = -1/(2\nu_{nq}^2)$ получается из водородоподобного спектра с помощью квантового дефекта μ_q : $\nu_{nq} = n + q + 1 - \mu_q$. Для удобства дальнейшего использования перечисляются несколько фундаментальных систем (базисных пар) решений невозмущенного уравнения Уиттекера и различные формулы перехода между ними. Некоторые вопросы, связанные с базисными функциями вынесены в приложение Ж. В разделе 1.2.2.2 для случая вещественных $\nu < 0$ получено выражение (1.131) для регулярного в начале координат решения уравнения Уиттекера через вышеупомянутые базисные пары и квантовый дефект $\mu_q(\nu)$ как функцию энергии. В разделе 1.2.2.3 для вышеупомянутого регулярного решения получено выражение (1.135) в случае чисто мнимых $\nu = i/k$ через фазу рассеяния $\delta_q(k)$ как функцию энергии. В разделе 1.2.2.4 путём сопоставления полученных в двух предыдущих разделах выражений для регулярного решения и перехода $\nu \leftrightarrow i/k$ выводится основное СФКД (1.136), являющееся аналитически корректным обобщением формул Ситона (1.106) и (1.106). Последняя формула

тестируется численно в разделе 1.2.2.5. Полученные соотношения показывают, что μ_q является комплексной функцией при надпороговых энергиях, по аналогии с тем, что δ_q является комплексной при подпороговых энергиях.

На основе результатов раздела 1.2.2 в разделе 1.2.3 строится теория QDT-функции Грина $G_q(\nu; z, z')$ (QDT-ФГ). В разделе 1.2.3.1 для удобства дальнейшего использования приводятся выражения для “чисто-кулоновской” ФГ (КФГ) для подпороговых (1.144) и надпороговых (1.145) значений ν . В разделе 1.2.3.2 аналогичные выражения (1.147) и (1.150) выписываются для QDT-ФГ (т.е. для случая возмущенного уравнения Уиттекера). Построенные QDT-ФГ для подпороговых и надпороговых областей энергии аналитически переходят друг в друга при замене $\nu \leftrightarrow i/k$ с использованием полученного основного СФКД (1.136). Построенные QDT-ФГ содержат всю информацию о решениях уравнения Уиттекера, в частности волновых функциях дискретного (1.153) и непрерывного (1.151) спектра, которые строятся в разделе 1.2.3.3 наиболее простым путём — с помощью вычетов QDT-ФГ. В разделе 1.2.3.4 даются компактные аналитические разложения (1.154)–(1.157) QDT-ФГ на регулярную и полюсную часть, причем лишь последняя содержит информацию об экспериментальных энергиях дискретных уровнях (которые являются входными данными для QDT). Приводится также новое интегральное представление (1.159) для QDT-ФГ.

В разделе 1.2.4 конкретизируется физический смысл параметров Z , q , ν , μ_q в некоторых физических задачах, для которых соответствующие функции Грина (QDT-ФГ) и соотношения $\delta - \mu$ (СФКД) могут быть получены как предельные случаи общих результатов разделов 1.2.2.4 и 1.2.3; в рассматриваемых системах строятся трехмерные ФГ с помощью разложения по угловым функциям и радиальным частям ФГ. В приложении 3 приводится более детальное (по сравнению с разделом 1.2.1) обсуждение соответствия между результатами раздела 1.2 и общей формой QDT, разработанной Фано с со-

трудниками [120, 123]; анализируются причины, не позволившие им получить корректное СФКД (1.136).

В разделе 1.2.5 даётся способ устранения нефизических полюсов QDT-ФГ, возникающих при экстраполяции экспериментальных значений квантовых дефектов. Это делается с помощью построения функций $\Pi_q(\nu)$ и $\Xi_q(\nu)$, который выбираются из тех соображений, чтобы в QDT-ФГ (1.147) сокращались полюсы, соответствующие “невозмущенному квазикулоновскому” спектру. Введение этих функций позволяет модифицировать традиционную QDT и расширить область её применения на сложные атомы и малоатомные молекулы.

Результаты, излагаемые в разделе 1.2, опубликованы в работах [53, 55, 60]

Глава 2

Ридберговские состояния в атомах и молекулах

2.1. Силы осцилляторов для переходов между ридберговскими состояниями

Как указывалось во Введении, интерпретация экспериментальных линий переходов между промежуточно-возбужденными ридберговскими состояниями невозможна без информации о вероятностях или силах осцилляторов соответствующих переходов. Современные расчёты таких матричных элементов в атомах (см., например, работу [150] и ссылки в ней) используют мощные ресурсоёмкие *ab initio* методы, которые имеют определённые ограничения. В частности, они плохо передают поведение волновых функций возбуждённых состояний, а точность вычисления с помощью этих методов энергий даже низковозбуждённых состояний далека от спектроскопической точности. С другой стороны, полуэмпирические методы (например, метод квантового дефекта, QDT [87]) используют экспериментальные значения энергий в качестве входных параметров, QDT-расчёты хорошо приспособлены для описания ридберговских состояний.

В данном разделе на основе общего формализма, введенного в Главе 1 проводится расчёт сил осцилляторов для переходов между ридберговскими состояниями атомов и полярных молекул.

2.1.1. Переходы в атомах

2.1.1.1. Вводные замечания. Использование сил осцилляторов для классификации экспериментальных линий.

Спектроскопические методы играют важную роль в диагностике плазмы [151–154]. Мотивацией представленных в данном разделе расчётов была классификация ИК спектров атомов в диапазоне $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, в котором лежат линии переходов между ридберговскими состояниями валентного nlj -электрона с высоким значением орбитального момента $l > 3$. Трудности такой классификации связаны с тем, что в литературе до сих пор отсутствуют данные об энергетических уровнях таких ридберговских состояний (например, ng - или nh -уровнях), и получение таких данных является одной из целей данного раздела.

В отличие от высоковозбужденных ридберговских состояний (с главным квантовым числом $n > 10$), переходы с низковозбужденных состояний с высоким орбитальным моментом l (например, с уровней ng или nh для которых $n \geq 5$ и $n \geq 6$ соответственно) возможно наблюдать только в инфракрасном диапазоне. Действительно, оценки по формуле Ридберга (1.2) с $n = 5, 6$ (или $n = 6, 7$) и малыми квантовыми дефектами 0.01 дают примерное положение линий: $\sim 1340\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ для переходов $5g\text{--}6h$, а для переходов $6g\text{--}7h$ $\sim 806\text{--}812\text{ см}^{-1}$. Из рисунков 2.2 и 2.7 видно, что такая приблизительная оценка по формуле Ридберга, разумеется, не даёт спектроскопической точности: для различных атомов волновые числа линий переходов $5g\text{--}6h$ отличаются и могут быть близки к волновым числам других переходов, например $5f\text{--}6g$.

Таким образом, первоначальная классификация на основе формулы Ридберга требует уточнений, каковые могут быть сделаны, например, из сравнения относительных интенсивностей линий. Поскольку данные о таких интенсивностях в литературе отсутствуют (вместе с данными о положении энерге-

тических уровней, как отмечалось выше), в данной работе проведено вычисление вероятностей (сил осцилляторов) всех переходов доступной для эксперимента ИК области спектра для нескольких атомов. Пример результата таких расчётов дан в таблице И.1; их сравнение с экспериментальными и теоретическими результатами других работ для соответствующих групп атомов даны в разделах 2.1.1.2, 2.1.1.3 и 2.1.1.4, а ниже в этом разделе дается краткое описание используемой в данной работе методики этих расчётов.

В оптически тонкой плазме в условиях локального термодинамического равновесия интенсивность эмиссионной спектральной линии, соответствующей переходу из верхнего состояния $|k\rangle$ в нижнее состояние $|i\rangle$, пропорциональна вероятности $A_{k\rightarrow i}$ перехода [155]:

$$I_{k\rightarrow i} \sim g_k A_{k\rightarrow i} \omega_{ik} e^{-E_k/T}, \quad (2.1)$$

где E_k и g_k — энергия и статистический вес верхнего уровня, $\omega_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar$ — частота перехода, T — электронная температура. В большинстве экспериментальных работ величина вероятности $A_{k\rightarrow i}$ перехода определяется через измерение времени жизни τ_k верхнего уровня:

$$\tau_k = \sum_l A_{k\rightarrow l}^{-1}. \quad (2.2)$$

Если можно пренебречь вероятностями всех переходов кроме перехода $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$, то $\tau_k = A_{k\rightarrow i}^{-1}$. Такая ситуация имеет, например, место для резонансных дублетов атомов с одним электроном сверх заполненных оболочек, когда $|k\rangle = |np_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}\rangle$ ($n = 3$ для Na, $n = 4$ для K и Cu, $n = 5$ для Rb и Ag, $n = 6$ для Cs и Au).

Вероятности $A_{k\rightarrow i}$ дипольного перехода $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ выражаются через силы осцилляторов по формулам [156, 157]:

$$\begin{aligned} f_{i\rightarrow k} &= \frac{m_e c^2}{2\alpha \hbar \omega_{ik}^2} \frac{g_k}{g_i} A_{k\rightarrow i} = \frac{m_e c \lambda_{ik}^2}{8\pi^2 e^2} \frac{g_k}{g_i} A_{k\rightarrow i} \\ &\simeq 1.50 \times 10^{-16} \lambda_{ik}^2 \frac{g_k}{g_i} A_{k\rightarrow i}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь m_e , e — масса и заряд электрона, c — скорость света в вакууме, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq 1/137.036$ — постоянная тонкой структуры, \hbar — постоянная Планка, $\lambda_{ik} = 2\pi c/\omega_{ik}$ — длина волны перехода. Если не учитывать сверхтонкое расщепление, то фактор вырождения $g_s = 2J_s + 1$ определяется только полным угловым моментом J_s ($s = i, k$). Последнее численное выражение (2.3) предполагает, что $A_{k \rightarrow i}$ измеряется в с^{-1} , а λ_{ik} — в ангстремах (\AA).

При анализе относительной интенсивности удобны также т.н. силы линий

$$S_{i \rightarrow k} = \frac{3\hbar e^2 g_i}{2m_e \omega_{ik}} f_{i \rightarrow k}, \quad (2.4)$$

поскольку, как это видно из (2.1), интенсивность линии пропорциональна величине S . Заметим, что в анализируемых в данной работе экспериментах со временным разрешением интенсивность спектральных линий демонстрирует зависимость от времени задержки относительно начала абляционного лазерного импульса; при это максимум спектральных линий достигался для времён задержки 3–10 мксек. Форма временного профиля линии имеет немонотонный вид; возможно, что такое поведение интенсивности вызвано сложной динамикой заселенностей атомных ридберговских состояний [37, 158–161].

В приводимых в данной работе расчётах считается, что переходы совершает единственный (“оптический”) электрон, $|\gamma n_{m_l m_s}^l s\rangle$ -орбиталь которого входит в волновую функцию атома в приближении генеалогической схемы с LS -связью [155]:

$$\begin{aligned} |(2S^{+1}L^+)nl[2S^{+1}L_J]\rangle &= \sum_{M_S M_L} \left\langle \begin{matrix} S & L \\ M_S & M_L \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} S & L \\ M_S & M_L \end{matrix} \right\rangle, \\ \left| \begin{matrix} S & L \\ M_S & M_L \end{matrix} \right\rangle &= \sum_{M_{S^+} M_L^+} \left\langle \begin{matrix} S^+ & s \\ M_{S^+} & m_s \end{matrix} \middle| \begin{matrix} S \\ M_S \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} L^+ & l \\ M_L^+ & m_l \end{matrix} \middle| \begin{matrix} L \\ M_L \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} S^+ & L^+ \\ M_{S^+} & M_L^+ \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} l & s \\ m_l & m_s \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.5)$$

В соответствии с обозначениями, введёнными в главе 1, здесь m_s — z -проекция спина $s = \frac{1}{2}$ электрона, $S M_S$ — полный спин атома и его z -проекция, $L M_L$ —

полный орбитальный момент атома и его z -проекция, а аналогичные обозначения с индексом “+” относятся к атомному остову. Остальные квантовые числа, определяющие состояние электрона, обозначены через γ .

В приближении генеалогической схемы силы линий $S_{i \rightarrow k}$ переходов выражаются следующими формулами [155]:

$$S_{i \rightarrow k} = (2S + 1)(2L^+ + 1)Q(S L_i J_i; S L_k J_k)Q(L^+ l_i L_i; L^+ l_k L_k)|D|^2; \quad (2.6)$$

$$Q(S L_i J_i; S L_k J_k) = \frac{(2J_i + 1)(2J_k + 1)}{2S + 1} \begin{Bmatrix} L_i & J_i & S \\ J_k & L_k & 1 \end{Bmatrix}^2, \quad (2.7)$$

$$D = e l_{\max} \langle \gamma_i n_i | r | n_k \gamma_k \rangle = e l_{\max} \int_0^{\infty} dr r^2 R_{\gamma_i n_i}(r) R_{\gamma_k n_k}(r). \quad (2.8)$$

Здесь $l_{\max} = \max\{l_i, l_k\}$, а S, L^+ — спин и орбитальный момент остова, одинаковые для состояний i и k (S, L^+ не меняются при переходах в приближении LS -связи).

При малых значениях тонкого расщепления уровней часто употребляются т.н. мультиплетные (т.е. усреднённые по компонентам тонкой структуры) значения сил линий и осцилляторов [157]:

$$\overline{S_{i \rightarrow k}} = \sum_{J_i, J_k} S_{i \rightarrow k} \quad (2.9a)$$

$$\overline{f_{i \rightarrow k}} = \frac{\overline{\omega_{ik}}}{g_i} \sum_{J_i, J_k} \frac{g_i}{\omega_{ik}} f_{ik} \quad (2.9b)$$

$$\overline{\omega_{ik}} = \overline{E_k} - \overline{E_i} = (\overline{g_k})^{-1} \sum_{J_k} g_k E_k - (\overline{g_i})^{-1} \sum_{J_i} g_i E_i \quad (2.9c)$$

$$\overline{g_{i(k)}} = \sum_{i(k)} (2J_{i(k)} + 1) = (2L_{i(k)} + 1)(2S_{i(k)} + 1) \quad (2.9d)$$

Радиальные волновые функции электрона, входящие в матричный элемент (2.8), вычислялись либо в приближении QDT (1.178a), описанном в разделах 1.2.3 и 1.2.5, либо в квазикулоновском приближении, описанном в разделе Е. Пример расчёта матричных элементов для большого числа переходов

в атоме Au дан в Приложении И.

Представленные в данном разделе результаты расчётов сил осцилляторов были использованы для анализа экспериментальных спектров, измеренных в Институте физической химии им. Я. Гейровского АН Чешской Республики. Ввиду того, что результаты этого анализа представляют собою многочисленные таблицы довольно большого объёма, в дальнейших подразделах в конспективной форме представлены лишь некоторые из этих результатов (подробное их описание изложено в работах [70–83]), перевод которых используется в тексте данного раздела. Процедура извлечения значений энергий уровней из частот наблюдаемых переходов изложена в Приложении К.

2.1.1.2. Атомы подгруппы меди

В данном подразделе кратко представлены результаты расчётов сил осцилляторов атомов Au, Ag, Cu, которые были использованы для анализа экспериментальных спектров [70–73]. Примеры спектров показаны на рисунке 2.2. Интересно отметить, что в эксперименте удалось частично разрешить сверхтонкую структуру некоторых линий, причем для дублетной линии $5s-5p$ тонкое расщепление (около 0.3 см^{-1}) оказывается примерно одного порядка со сверхтонким. Это происходит из-за аномально малого тонкого расщепления уровня $5p$ атома Cu I. Упомянутый дублет показан на рисунке 2.1, где явно видна сверхтонкая структура.

В таких случаях (когда в спектрах наблюдалось несколько пиков сверхтонкой структуры) для нахождения параметров линии сверхтонкой мультиплет аппроксимировался гауссовым профилем, параметры которого (положение пика $\bar{\rho}$, полуширина на полувысоте (FWHM) $\bar{\omega}$ и интенсивность (площадь \bar{A} под аппроксимирующим профилем) вычислялись с использованием следу-

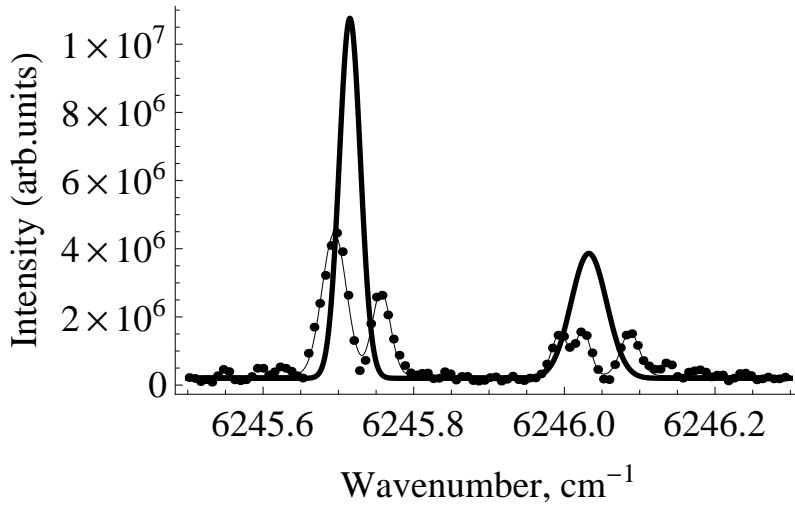


Рис. 2.1. Линии дублета $5s_{\frac{1}{2}}-5p_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ в эмиссионном спектре Cu I. Компоненты сверхтонкой структуры аппроксимированы гауссовым профилем (тонкая кривая), параметры усредненных пиков (жирные кривые) вычислены с помощью формул (2.10).

ющей процедуры усреднения::

$$\begin{aligned}
 \bar{A} &= \sum A_i; & \Delta\bar{A} &= \left[\sum (\Delta A_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 \bar{p} &= \frac{1}{\bar{A}} \sum p_i A_i; & \Delta\bar{p} &= \frac{1}{\bar{A}} \left[\sum (A_i \Delta p_i)^2 + \sum (p_i - \bar{p})^2 (\Delta A_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 \bar{w} &= \frac{1}{\bar{A}} \sum A_i [w_i^2 + (\bar{p} - p_i)^2] = -\bar{p}^2 + \frac{1}{\bar{A}} \sum A_i (w_i^2 + p_i^2) & (2.10) \\
 \Delta\bar{w} &= \frac{1}{2\bar{w}} \left[\sum \left(\frac{\partial \bar{w}^2}{\partial w_i} \Delta w_i \right)^2 + \sum \left(\frac{\partial \bar{w}^2}{\partial p_i} \Delta p_i \right)^2 + \sum \left(\frac{\partial \bar{w}^2}{\partial A_i} \Delta A_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 \frac{\partial \bar{w}^2}{\partial w_i} &= \frac{2A_i w_i}{\bar{A}}; & \frac{\partial \bar{w}^2}{\partial p_i} &= \frac{2A_i (p_i - \bar{p})}{\bar{A}}; & \frac{\partial \bar{w}^2}{\partial A_i} &= \frac{(p_i - \bar{p})^2 + w_i^2 - \bar{w}^2}{\bar{A}}.
 \end{aligned}$$

Здесь суммы пробегает по всем компонентам мультиплета; p_i , w_i и A_i — положения пиков, полуширины и интенсивности компонент мультиплета; Δ обозначает соответствующие погрешности. Пример такой усреднительной аппроксимации и показан на рисунке 2.1. Формулы 2.10 имеют ясный физический смысл: \bar{A} определяется как площадь под профилем спектральной линии, \bar{p} — “центр тяжести” мультиплета, \bar{w} можно считать пропорциональной среднеквадратическому отклонению профиля линии. Заметим, что последняя величина, строго говоря, не существует для лоренцевского профиля, однако,

например, для профиля Фойгта имеет смысл говорить о некотором средне-квадратическом отклонении профиля, пропорциональном его полуширине.

Радиальные матричные элементы (2.8) вычислялись в квазикулоновском приближении; при этом использовался способ выбора значения радиального квантового числа, представленный в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Радиальное квантовое число n_r для $(Nd^{10})nl_j$ -состояний Cu ($N = 3$), Ag ($N = 4$) и Au ($N = 5$), использованное в квазикулоновских вычислениях матричных элементов в данном разделе

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l \geq 4$
Cu	$n - 4$	$n - 4$	$n - 4$	$n - l - 1$	$n - l - 1$
Ag	$n - 5$	$n - 5$	$n - 5$	$n - l - 1$	$n - l - 1$
Au	$n - 6$	$n - 6$	$n - 5$	$n - 5$	$n - l - 1$

Для того чтобы использовать квазикулоновские вычисления матричных элементов для идентификации спектральных линий, было проведено сравнение результатов этих расчётов с известными экспериментальными и теоретическими результатами для различных сил осцилляторов. В качестве пример такого сравнения в таблице 2.2 приведены силы осцилляторов переходов $5p \rightarrow nd$ в атоме Ag. Сводное описание методов измерений и вычислений, использованных в представленных в таблице 2.2 многочисленных работах см. в [71]. Величины f , приведенные в таблице 2.2 при сравнении с экспериментальными данными (две первые строчки таблицы) получены из измеренных в указанных работах времен жизни с помощью формул (2.2) и (2.3) с использованием отношений вероятностей, рассчитанных в квазикулоновском приближении. Хорошее согласие расчётов данной работы с результатами других работ свидетельствует о достаточной для идентификации спектров точности проведенных квазикулоновских расчётов вероятностей переходов.

Пример результатов вычислений вероятностей (сил осцилляторов) всех

переходов доступной для эксперимента ИК области спектра для атома Au приведен в Приложении, таблица И.1. Подобные таблицы, составленные после проверки вычислений путем сравнения с другими источниками, были использованы для идентификации линий, верхние или нижние уровни которых не были известны из литературы.

Таблица 2.2. Силы осцилляторов ($f \times 100$) переходов $5p \rightarrow nd$ в атоме Ag.

Method	$J_i \rightarrow J_k$	$5p \rightarrow 5d$			$5p \rightarrow 6d$			$5p \rightarrow 7d$		
		$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$	$\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$
Эксп. [162] ¹		53.1(3.3)	5.52(3)	11.3(12)	11.3(12)	1.12(12)	4.18(38)	0.407(37)	3.97(28)	
Эксп. [163] ¹		62.3(170)	6.48(177)	13.1(20)	13.1(20)	1.30(20)	4.22(41)	0.411(40)		
RHF [164]		71.1	66.9							
RHF [165]		88.2	9.1	22.0						
RHF+CP [165]		56.2	6.0	53.2						
RMP1 [166]		60.2	6.35	56.9	13.3	1.33	11.9			
RHF [167]		88.2	9.15	82.0						
RHF [168]		88.2	9.15	82.0	15.5	1.52	13.7	5.72	0.550	4.97
RMP1 [168]		60.2	6.35	56.9	13.3	1.33	12.0	5.21	0.509	4.60
RHF+CP [168]		56.4	5.98	53.6	11.5	1.16	10.4	4.4	0.435	3.94
QDO [169]		61.19	6.12	55.08	13.13	1.31	11.81	5.16	0.52	4.65
RQDO [169]		59.69	6.20	55.75	13.18	1.31	11.78	5.23	0.51	4.61
DXIII+CP [170]		50.4	5.5	49.1						
DXIV+CP [170]		66.3	6.9	62.0						
DF+CP [170]		58.3	5.6	55.5						
RMBPT [171]		57.73	6.13	54.91						
MCHF+BP [172]		1.97077	0.385625	2.3042	1.0736	0.210415	1.2734			
Наст. работа		59.7	6.20	55.8	13.2	1.31	11.8	5.23	0.510	4.61

2.1.1.3. Атомы щелочных металлов

Данный подраздел даёт краткое представление о результатах расчётов сил осцилляторов атомов Li, Na, K, Rb и Cs и анализированных с их помощью экспериментальных спектров [74–79]. Примеры последних спектров показаны на рисунках 2.3, 2.5, 2.6 и 2.7. Пример результатов анализа спектров дан в таблице 2.3, где приведены параметры эмиссионных ИК линий цезия, наблюдаемых в эксперименте [77]: волновые числа ν_{ki} , интенсивности I_{ki} , отношения сигнал/шум (SNR), полуширины (FWHM) и силы осцилляторов f_{ik} , вычисленные методом квантового дефекта.

Таблица 2.3. Параметры эмиссионных ИК линий цезия, идентифицированных в данной работе [77]

ν_{ki} (см^{-1}), [77]	ν_{ki} (см^{-1}), NIST [173]	I_{ki} (про- изв. ед.)	SNR	FWHM (см^{-1})	Иденти- фикация	f_{ki}
642.439(10)		2.29×10^4	2.88	0.099(37)	$7p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	3.13×10^{-2}
685.289(8)		2.31×10^4	5.26	0.056(21)	$7p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{5}{2}}$	3.03×10^{-1}
810.050(16)		2.99×10^4	4.24	0.105(43)	$6g-7h$	2.91
823.478(5)		9.23×10^4	6.95	0.072(16)	$7p_{\frac{1}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	3.98×10^{-1}
839.938(10)		2.14×10^4	6.47	0.066(25)	$5f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	2.87×10^{-1}
851.739(10)		8.82×10^3	3.81	0.051(17)	$5f_{\frac{7}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	3.02×10^{-1}
902.367(16)		1.41×10^5	1.42	0.014(7)	$7d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{7}{2}}$	1.25
923.437(11)		9.51×10^4	1.55	0.030(16)	$7d_{\frac{3}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	1.33
1119.152(2)		1.12×10^4	3.52	0.081(18)	$8p_{\frac{3}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	4.87×10^{-1}
1201.816(8)		6.84×10^3	5.35	0.083(20)	$8p_{\frac{1}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	4.63×10^{-1}
1348.359(2)		6.21×10^3	8.85	0.043(7)	$5g-6h$	3.04
1381.126(3)		5.12×10^2	3.35	0.041(12)	$5f_{\frac{5}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	1.13
1381.277(8)		1.52×10^3	2.38	0.038(32)	$5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{9}{2}}$	1.30

Таблица 2.3. Продолжение таблицы 2.3

ν_{ki} (см^{-1}), [77]	ν_{ki} (см^{-1}), NIST [173]	I_{ki} (про- изв. ед.)	SNR	FWHM (см^{-1})	Иденти- фикация	f_{ki}
1391.662(8)		4.80×10^3	4.29	0.089(26)	$8s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	6.55×10^{-1}
1474.332(6)		9.68×10^3	6.91	0.105(19)	$8s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	1.32
1575.605(8)		3.28×10^3	5.58	0.067(25)	$4f_{\frac{5}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	1.34×10^{-1}
1596.726(7)		4.29×10^3	5.90	0.062(15)	$4f_{\frac{7}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	1.40×10^{-1}
1840.348(5)		1.26×10^6	4.60	0.110(18)	$6d_{\frac{5}{2}}-4f_{\frac{7}{2}}$	8.23×10^{-1}
1883.397(3)		6.63×10^6	24.6	0.114(8)	$6d_{\frac{3}{2}}-4f_{\frac{5}{2}}$	8.79×10^{-1}
2031.380(14)		7.08×10^4	3.71	0.105(47)	$8p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	2.82×10^{-1}
2102.423(12)		6.15×10^4	6.12	0.099(37)	$8p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	2.63×10^{-1}
2370.750(5)		6.58×10^3	10.5	0.037(19)	$7p_{\frac{3}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	3.44×10^{-1}
2535.825(5)	.8272(160)	5.99×10^3	3.71	0.046(8)	$4f_{\frac{5}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$	1.32
2536.011(2)	.0113(160)	8.05×10^3	5.06	0.051(5)	$4f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{9}{2}}$	1.29
2551.800(6)	.8036(30)	3.35×10^3	8.75	0.066(33)	$7p_{\frac{1}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	3.25×10^{-1}
2766.948(4)	.9518(240)	1.00×10^5	12.9	0.063(2)	$6p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	2.11×10^{-2}
2864.529(1)	.5377(300)	3.52×10^5	4.29	0.092(3)	$6p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{5}{2}}$	2.00×10^{-1}
3229.818(7)	.818(30)	2.77×10^4	5.12	0.064(10)	$7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$	4.97×10^{-1}
3320.984(1)	.992(30)	2.96×10^5	9.71	0.107(4)	$6p_{\frac{1}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	2.46×10^{-1}
3410.862(4)	.868(30)	5.27×10^4	5.62	0.059(5)	$7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$	1.01
4122.382(5)	.3801(60)	7.56×10^4	9.68	0.055(28)	$7p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	2.80×10^{-1}
4282.499(4)	.5017(90)	3.02×10^5	4.29	0.084(8)	$7p_{\frac{1}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	2.68×10^{-1}
4339.464(10)	.4733(50)	5.07×10^4	3.93	0.038(23)	$6d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{7}{2}}$	5.12×10^{-2}
4382.478(12)	.4894(50)	1.71×10^4	3.70	0.097(40)	$6d_{\frac{3}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	4.73×10^{-2}
4964.280(12)	.2659(50)	1.48×10^4	5.26	0.082(36)	$7p_{\frac{3}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	2.76×10^{-2}
6803.221(5)	.2186(21)	1.52×10^6	5.37	0.081(4)	$6p_{\frac{3}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	1.93×10^{-1}

Таблица 2.3. Продолжение таблицы 2.3

ν_{ki} (см^{-1}), [77]	ν_{ki} (см^{-1}), NIST [173]	I_{ki} (про- изв. ед.)	SNR	FWHM (см^{-1})	Иденти- фикация	f_{ki}
7173.343(14)	.3044(22)	2.93×10^4	4.01	0.068(42)	$7s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	9.11×10^{-3}
7266.091(14)	.0848(30)	4.58×10^4	3.65	0.123(54)	$5d_{\frac{3}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$	2.15×10^{-2}
7349.552(6)	.5497(30)	4.56×10^4	2.80	0.056(25)	$5d_{\frac{5}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$	2.12×10^{-2}
7357.260(6)	.2644(30)	6.77×10^5	3.15	0.085(12)	$6p_{\frac{1}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	1.79×10^{-1}

Следует заметить, что в таблице 2.3 произвольные единицы для измеренных интенсивностей I_{ki} линий имеют одинаковый масштаб лишь в пределах каждого из семи спектральных диапазонов 800–1000, 1000–1300, 1200–1600, 1600–2000, 2000–3500, 4100–5000 и 5000–7700 см^{-1} , что связано с особенностями подбора фильтров и датчиков в эксперименте. Тем не менее, даже в пределах одного такого (например, первого) диапазона для идентификации наблюдаемых спектральных линий по интенсивности не достаточно приведенных в последнем столбце значений сил осцилляторов. Действительно, самую большую силу осцилляторов из указанных в таблице 2.3 линий диапазона 800–1000 см^{-1} соответствует линии $6g-7h$, в то время как самой сильной линией этого диапазона на рисунке 2.3 является линия $7p_{\frac{1}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$. Для корректной идентификации линий следует учитывать не только силы осцилляторов переходов, но и энергии начальных уровней, с которых происходит эмиссия — см. формулу (2.1).

В условиях описываемого эксперимента плазма создавалась путём лазерной абляции металлосодержащих образцов практически в вакууме ($P = 10^{-3}$ Торр), поэтому условие оптически тонкой плазмы выполняется из-за низкой концентрации частиц. Для низких концентраций, имеющих место в типич-

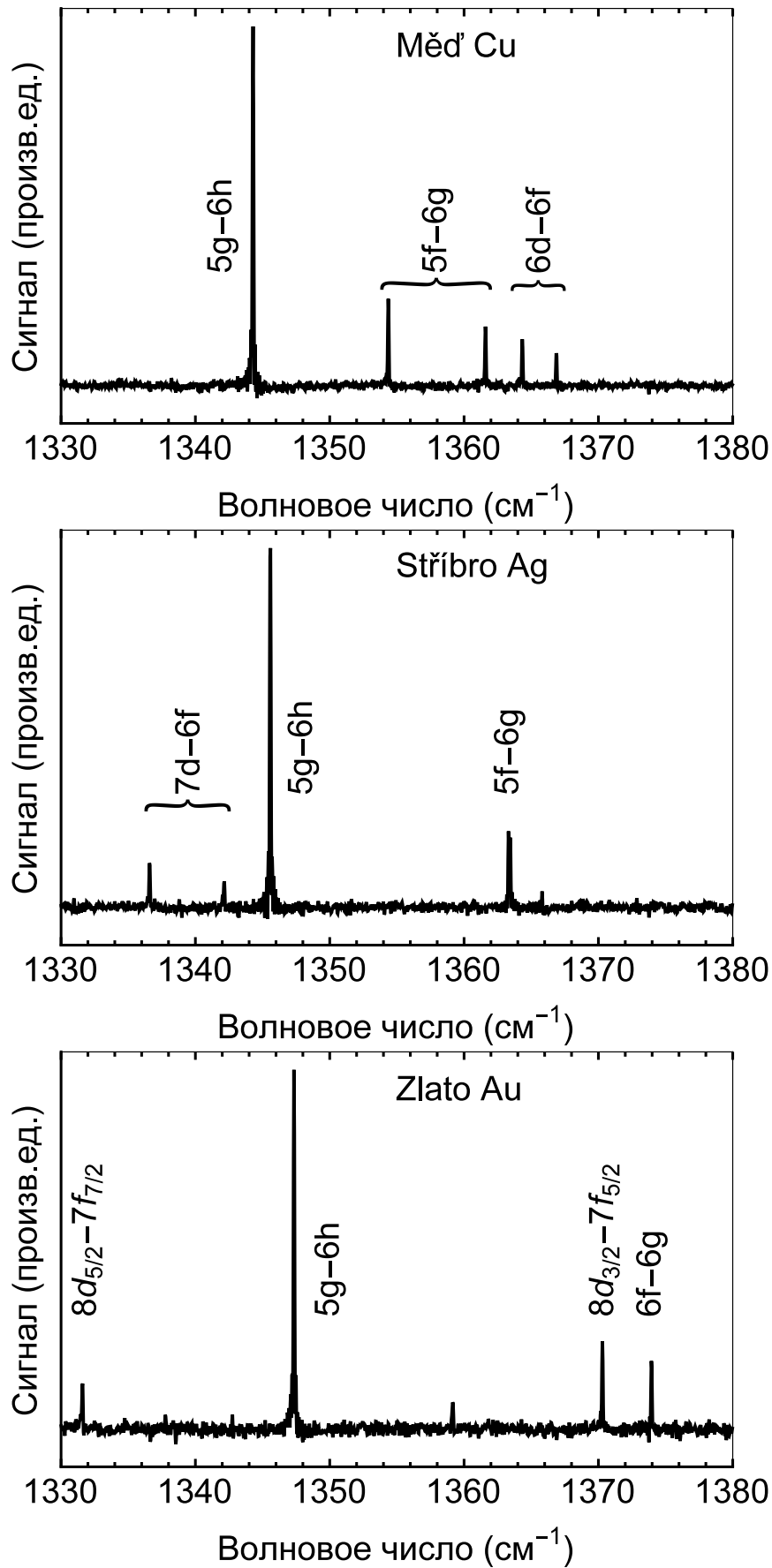


Рис. 2.2. Эмиссионные спектры Cu, Ag и Au в диапазоне $1330\text{--}1380\text{ см}^{-1}$, где самая сильная линия (около $1345\text{--}1348\text{ см}^{-1}$) для всех металлов соответствует переходу $5g\text{--}6h$.

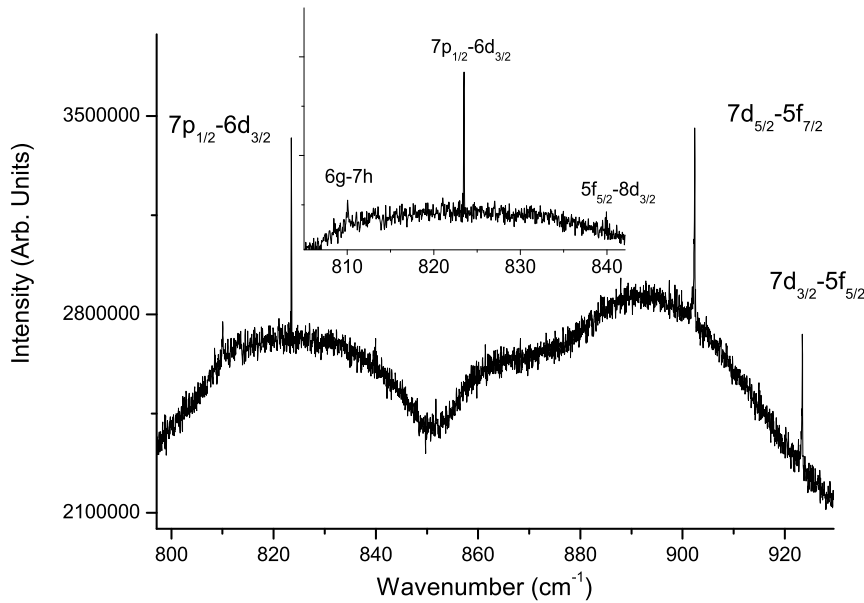


Рис. 2.3. Эмиссионный спектр Cs в диапазоне 800–950 cm^{-1} .

ных для данного эксперимента условиях лазерной плазмы, плохо выполняется условие локального термодинамического равновесия [174], однако распределение Больцмана (2.1) атомных заселённостей всё ещё можно считать справедливым [175], хотя входящая в него электронная температура может отличаться от температуры атомов и ионов [174]. Поэтому, хотя интенсивности линий могут проявлять отклонение от пропорциональности вероятностям $A_{k \rightarrow i} = \frac{g_i}{g_k} f_{ik}$ переходов, величины A (или f) должны приближенно давать правильную количественную картину наблюдаемых относительных интенсивностей линий, достаточную для их классификации.

Пример построенного по формуле (2.1) графика Больцмана представлен на рисунке 2.4, где показана оценка электронной температуры плазмы лазерной абляции Cs, соответствующей условиям эксперимента в спектральном диапазоне 2000–3500 cm^{-1} . Полученная с помощью линейной аппроксимации погрешность температуры достаточно мала, чтобы сохраняло смысл само понятие температуры, а значит, и больцмановского распределения интенсивно-

стей (2.1). Относительно небольшой разброс точек на графике Больцмана от аппроксимирующей прямой можно считать свидетельством того, что точность вычисления величин A (или f) достаточна как минимум для целей идентификации линий.

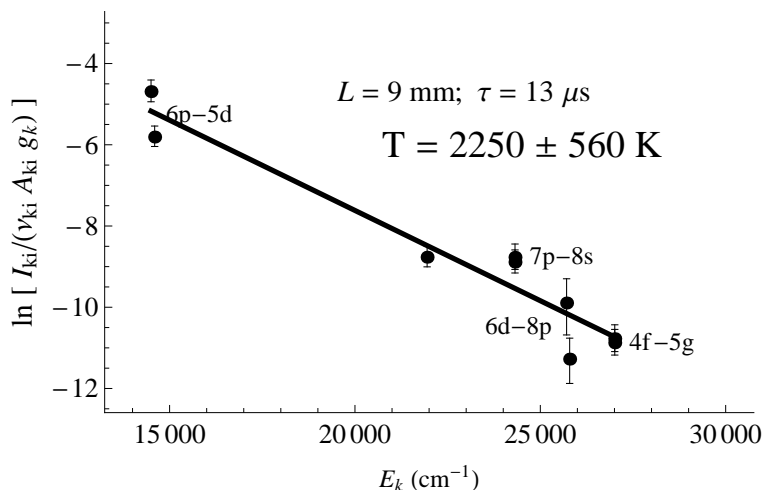


Рис. 2.4. График Больцмана плазмы лазерной абляции Cs

Интересно отметить, что при анализе описываемых экспериментов по ИК-спектроскопии металлов удается выявлять не опубликованные ранее особенности спектров даже таких изученных атомов, как, например рубидий. Так, в последних измерениях ИК-спектра Rb [176] приводится одна соответствующая переходу 4f-5g линия $2504.093(5) \text{ cm}^{-1}$ без разрешения тонкой структуры. В спектрах, анализируемых в данной работе, у этой линии ясно видно тонкое расщепление ($\sim 0.033 \text{ cm}^{-1}$) — см. дублет $4f_{\frac{5}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$ и $4f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{9}{2}}$, который хорошо виден на вставке рисунка 2.5, где для сравнения представлены спектры, измеренные при разных разрешениях. На рисунке 2.6 представлены все три компоненты тонкой структуры триплета 4d-6p, включая самую слабую компоненту $4d_{\frac{3}{2}}-6p_{\frac{3}{2}}$ (на вставке). Эта компонента не была разрешена в последних измерениях [177] ИК-спектра Rb в данной области.

Спектры легких щелочных металлов (Li, Na, K) важны в астрофизических исследованиях (см. подробнее в [75, 76, 78]). В условиях растущего чис-

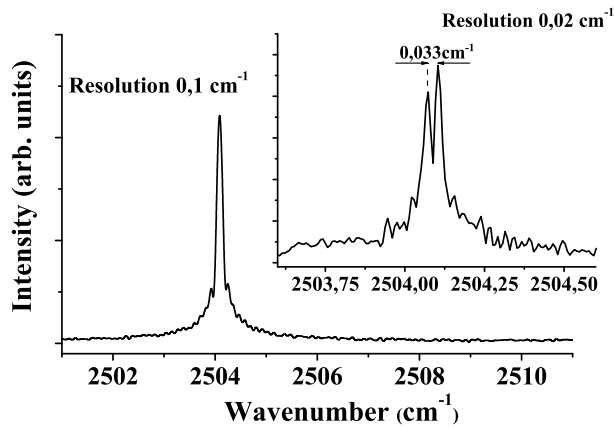


Рис. 2.5. Дублет $4f_{5/2}-5g_{7/2}$ и $4f_{7/2}-5g_{9/2}$ тонкой структуры линии 2504.093 cm^{-1} Rb.

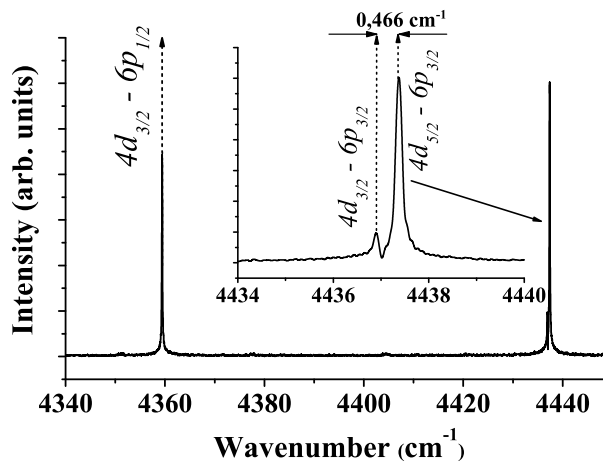


Рис. 2.6. Триплет $4d-6p$ рубидия. На вставке — слабая компонента $4d_{3/2}-6p_{3/2}$.

ла астрономических наблюдений в ИК области представляет интерес сопоставление их результатов с лабораторными измерениями ИК спектров щелочных металлов. На рисунке 2.7 дан пример такого сопоставления анализируемых в данной работе спектров с недавно измеренным солнечным ИК-атласом ACE [12]. Приведенный в данной работе анализ позволяет отклонить предложенную в ACE идентификацию $6g-8h$ солнечной линии 1343.699 cm^{-1} , поскольку она с хорошей точностью совпадает с идентифицированной (в данной работе) в лабораторном спектре линией калия, а в спектре лазерной плазмы магния отсутствуют линии вблизи 1343.7 cm^{-1} [80].

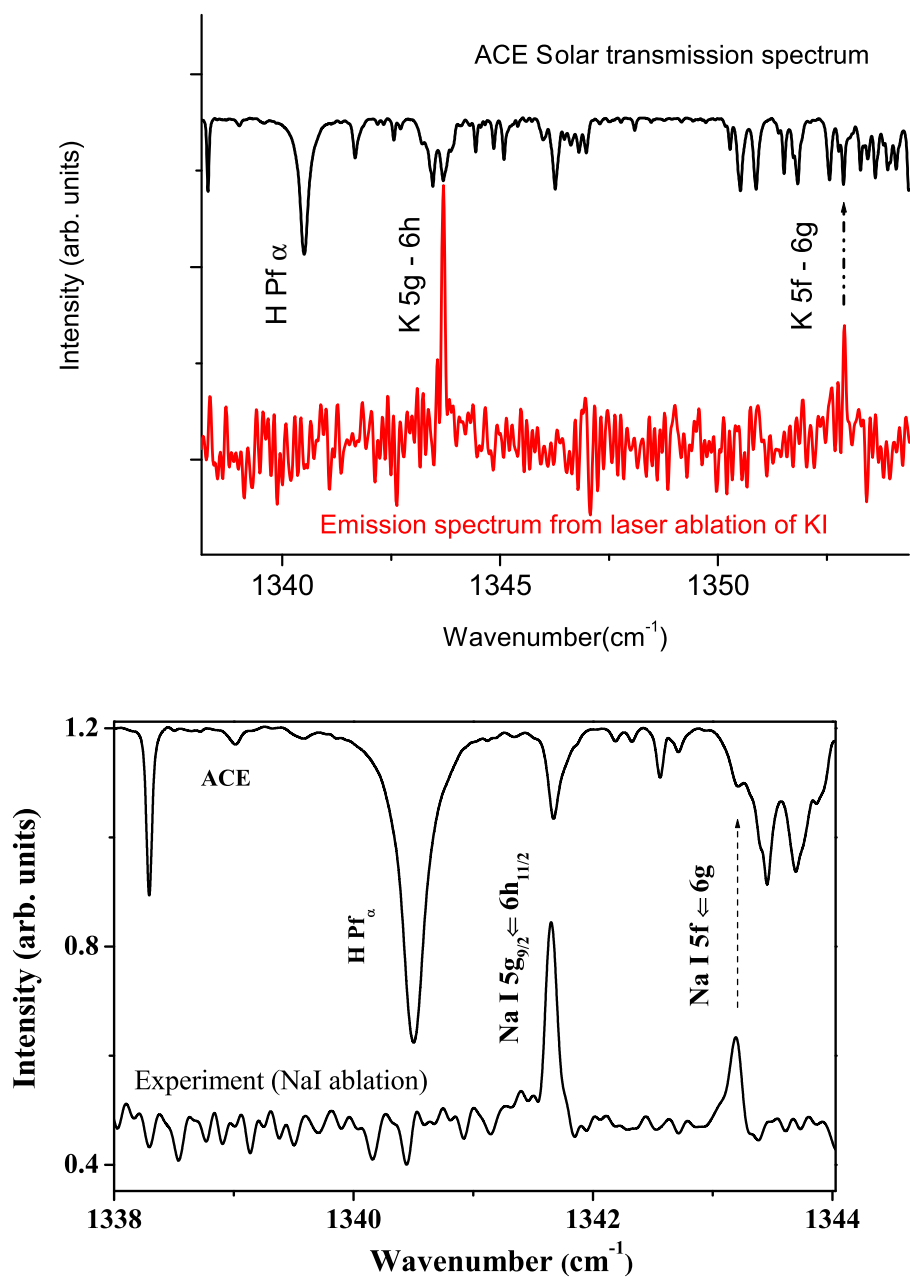


Рис. 2.7. Эмиссионные спектры К и Na в диапазоне 1340–1350 см⁻¹ в сравнении с соответствующим участком солнечного спектра ACE [12]. Для сравнения показана α -линия Пфунда Pf $_{\alpha}$ (1341.233 см⁻¹), соответствующая переходу между квантовыми числами $n, n' = 5, 6$ атомарного водорода

2.1.1.4. Атомы с более сложными спектрами

В данном подразделе приведены некоторые результаты, касающиеся расчётов сил осцилляторов атомов Ca, Mg, Sr, Zn и In и их применения к анализу экспериментальных спектров [80–83]. Примеры последних спектров показаны на рисунках 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13 и 2.14.

На Рисунке 2.8 показано сравнение двух измеренных спектральных линий, соответствующих переходу $5g-6h$ между триплетным и синглетным уровнями. Тонкое расщепление для высоко возбужденных уровней обычно очень мало и неразлично ни в настоящих измерениях, ни в солнечном спектре ACE-FTS [12]

В Таблице 2.4 сравниваются мультиплетные (т.е. рассчитанные по формулам (2.9)) значения сил осцилляторов f с расчетами методом модельного потенциала из работы [178]. Хотя некоторые из QDT значений не совпадают с работой [178], общее согласие можно считать удовлетворительным. Согласие QDT-расчетов с другими в целом улучшается с ростом главного квантового числа n , n' , как это и должно быть, учитывая, что высоковозбужденные состояния атомов лучше описываются QDT приближением, чем низковозбужденные.

Таблица 2.4. Мультиплетные значения f для некоторых $4s nl S-4s n' l' P$ переходов в Ca I.

		$4s ns \leftarrow 4s n' p$					
		$5p$		$6p$		$7p$	
		$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$
$6s$	[178]	-0.4310	-0.7513	0.6041	1.802	0.1127	0.05513
	QDT	-0.7224	-0.7544	1.130	1.818	0.1891	0.06202
$7s$	[178]	-0.0879	-0.07423	-0.3403	-1.307	1.7170	2.268
	QDT	-0.0762	-0.07714	-0.3702	-1.298	2.064	2.253
$8s$	[178]	-0.0328	-0.02463	-0.0704	-9.717	-1.5708	-1.720
	QDT	-0.0274	-0.02621	-0.0728	-9.659	-1.858	-1.703

Таблица 2.4. Продолжение таблицы 2.4

$4snp \leftarrow 4sn'd$						
	$5d$		$6d$		$7d$	
	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$
$4p$ [178]	0.2646	0.1119	0.04527	0.04933		0.02573
QDT	0.1167	0.08476	0.04013	0.03890	0.0124	0.02185
$5p$ [178]	0.2513	0.3018	0.1352	0.1144		0.06512
QDT	0.2262	0.2909	0.1167	0.09789	0.0551	0.04839
$6p$ [178]	0.6437	0.2497	0.1172	0.4253		0.1253
QDT	1.101	0.2193	0.0962	0.4574	0.0861	0.1399
$7p$ [178]	-0.0012	-0.1079	-0.7102	0.2655		0.5198
QDT	-0.00037	-0.009354	-0.8375	0.2359	1.799	0.5565
$4snd \leftarrow 4sn'f$						
	$4f$		$5fp$		$6f$	
	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$	$^1S-^1P$	$^3S-^3P$
$5d$ [178]	-0.1698	-0.1938	1.094	1.256	0.08856	0.1243
QDT	-0.1984	-0.1816	1.347	1.295	0.1246	0.1439
$6d$ [178]	-0.00012	-6.0×10^{-5}	-0.2450	-0.3646	1.084	1.335
QDT	-0.00352	-6.3×10^{-5}	-0.2571	-0.3616	1.216	1.371
$7d$ [178]	-0.00004	-1.3×10^{-10}	-0.02086	-0.001067	-0.06076	-0.4393
QDT	-0.00032	-2.2×10^{-4}	-0.02938	-0.001719	-0.06599	-0.4604

В таблице 2.5 приведены значения впервые полученных энергетических уровней Mg с высоким l . Для получения энергий g -уровней были использованы энергии синглетного f уровня из работы [181] и триплетного f уровня из работы [179]. Уровень $5g$ был получен из четырех линий мультиплета $4f-5g$. Однако, все полученные значения структуры уровня g с разными угловыми моментами совпадают друг с другом в пределах погрешности, т.е. невозможно утверждать, что тонкая структура g уровня различима в анализируемом эксперименте. Для h уровня тонкое расщепление еще меньше, и оно

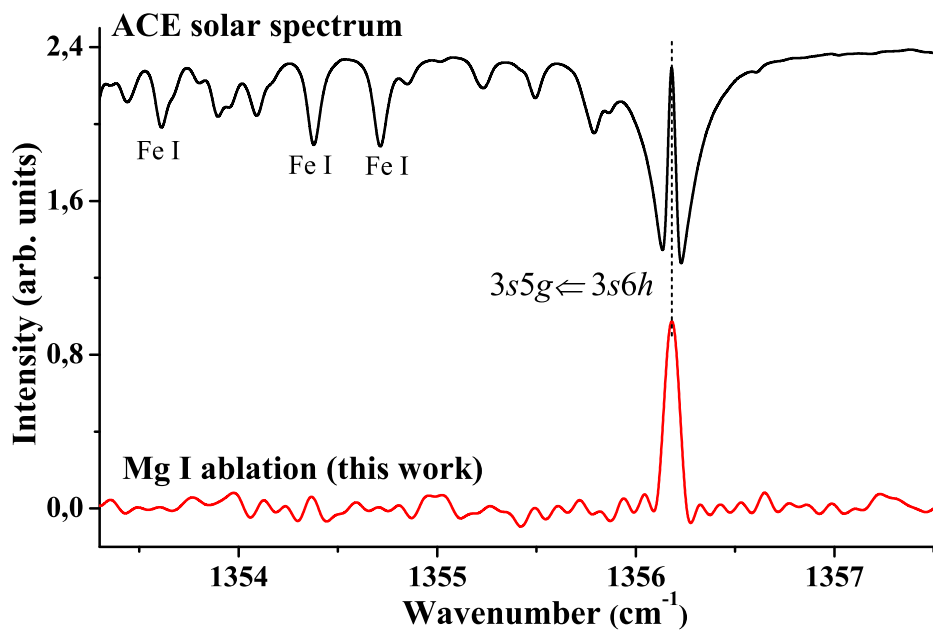
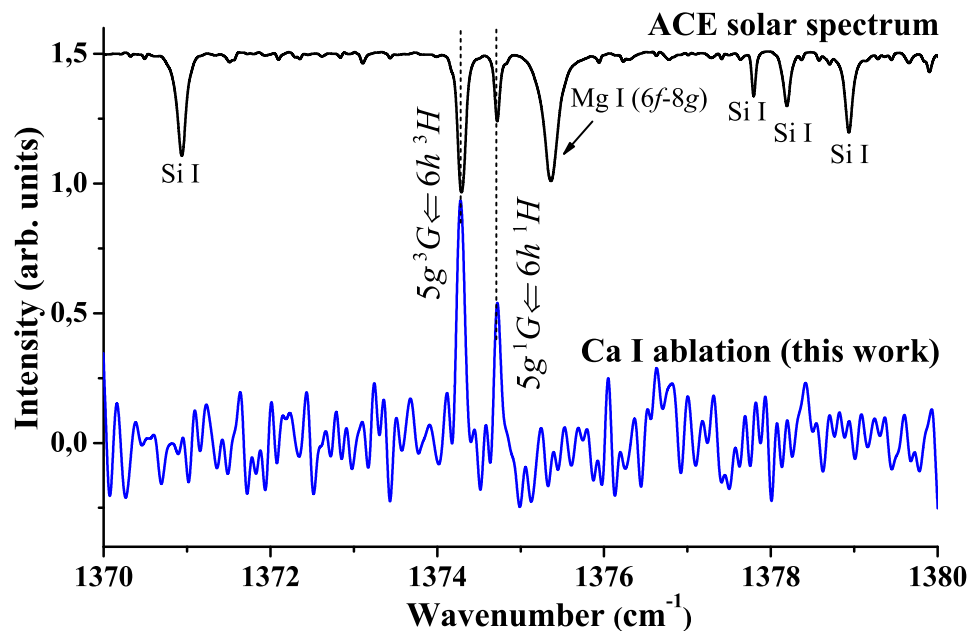


Рис. 2.8. Переход $5g - 6h$ в эмиссионных спектрах Ca I и Mg I (спектроскопия лазерной плазмы) в сравнении с солнечным спектром ACE [12].

Таблица 2.5. Полученные значения ng и nh уровней атома Mg, участвующих в наблюдаемых переходах.

Эн. уровень	Данная работа	Другие работы
$5g \ ^1G_4$	57262.764(8)	} 57262.77 [179], 57262.760 [180]
$5g \ ^3G_3$	57262.762(8)	
$5g \ ^3G_4$	57262.761(5)	
$5g \ ^3G_5$	57262.761(7)	
$6g$	58610.783(10)	58610.80 [179], 58610.795 [180]
$7g \ ^1G$	59423.539(11)	} 59423.54 [179], 59423.537 [180]
$7g \ ^3G$	59423.532(9)	
$6h$	58618.944(8)	58618.942 [180]
$7h$	59428.854(18)	59428.853 [180]

также не было определено.

Указанные в столбце “другие работы” таблицы 2.5 значения энергий уровней с высоким орбитальным моментом для атома Mg были получены из наблюдаемых в солнечном спектре [182] линий с помощью приближенных расчётов по формуле Эдлена (формула Ридберга, уточнённая с учётом поправок на поляризуемость остова) [179, 180].

Для атомов же Sr, Zn и In практически отсутствует возможность наблюдения соответствующих линий в астрофизических спектрах. Кроме (а во многом и вследствие) того, g - и h -уровни этих атомов не представлены в литературе и базе NIST [15]. Поэтому идентификация линий переходов, включающих не известные ранее состояния ng - и nh , была проведена с учетом как полученных теоретически относительных интенсивностей линий, так и известных значений величины тонкого расщепления уровней. Например, линии, показанные на Рисунках 2.9 и 2.10 легко идентифицируются, если учесть известное тон-

кое расщепления мультиплетов $4f\ ^3F$ или $5f\ ^3F$ [183].

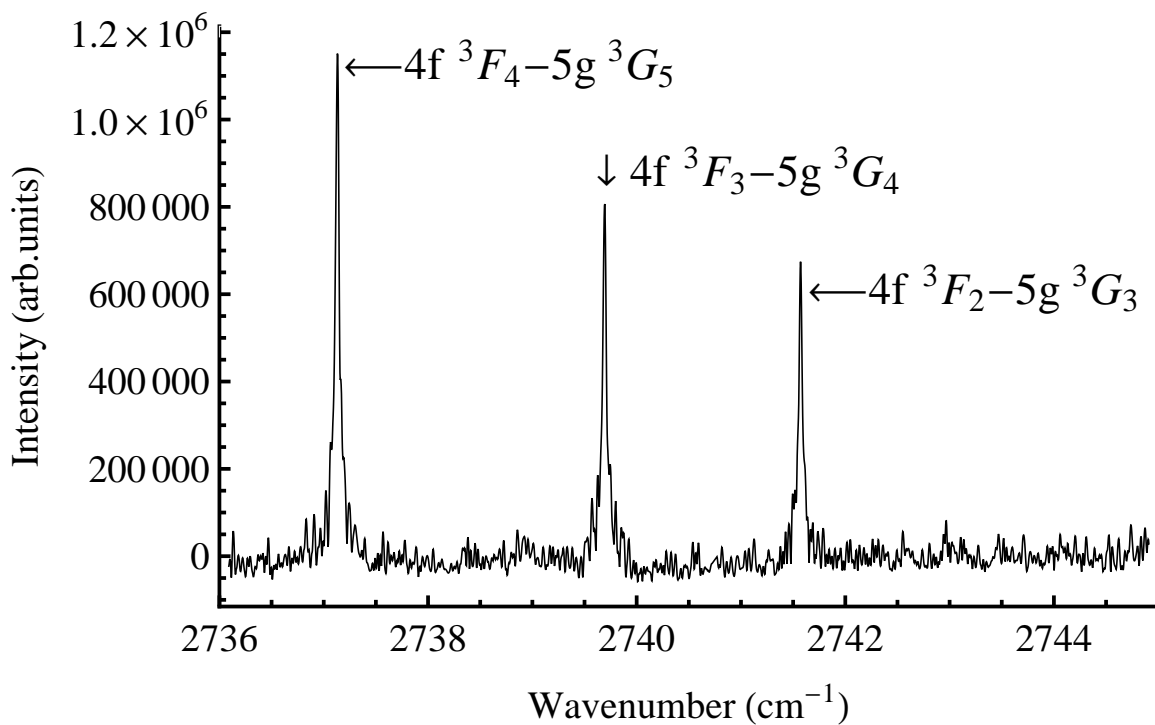


Рис. 2.9. Компоненты мультиплетов $4f\ ^3F-5g\ ^3G$, полученные из эмиссионного спектра Sr.

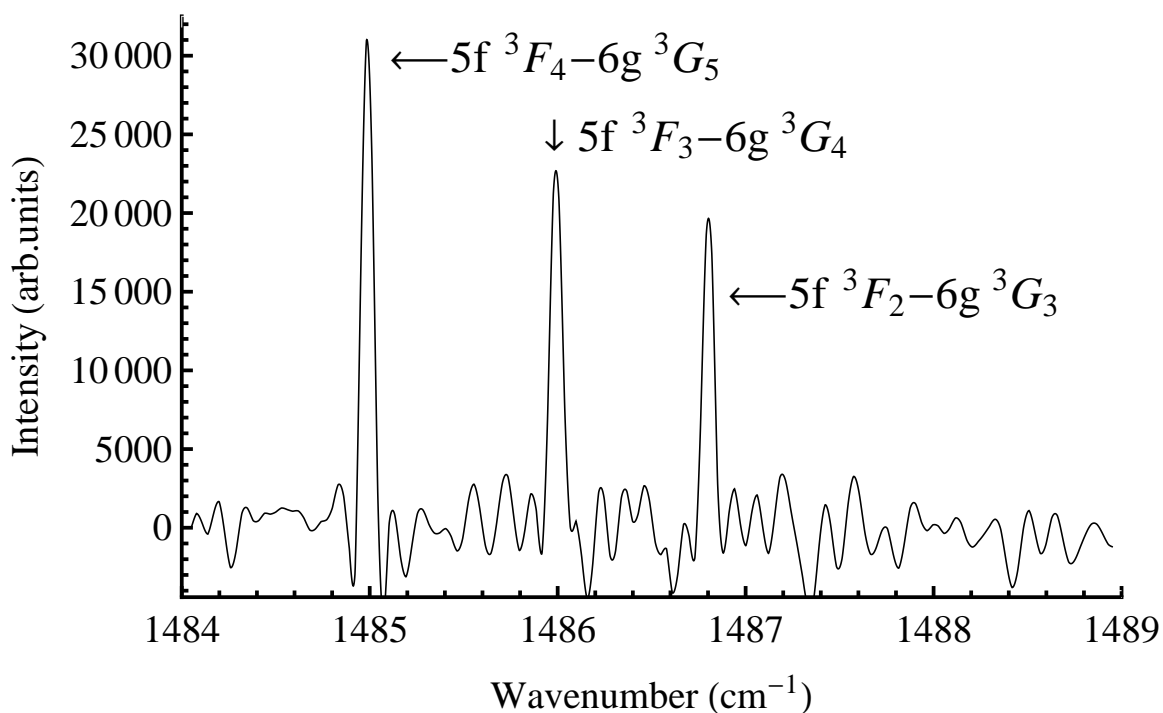


Рис. 2.10. Часть эмиссионного спектра Sr, на котором различимы компоненты мультиплетов $5f\ ^3F-6g\ ^3G$.

Приняв во внимание тот факт, что величина тонкого расщепления для уровней $5s\ 5g$ намного меньше, чем для $5s\ 4f$, можно легко заключить, что на Рисунке 2.9 нижним состоянием для этих линий является состояние $5s\ 4f\ ^3F$. Действительно, используя значения энергии мультиплетного уровня $5s\ 4f\ ^3F_J$: $E_{5s4f\ ^3F_2}=38750.420\ \text{см}^{-1}$, $E_{4f\ ^3F_3}=38752.410\ \text{см}^{-1}$, $E_{4f\ ^3F_4}=38755.175\ \text{см}^{-1}$ [183] можно заметить, что значения расщеплений уровней $E_{4f\ ^3F_4}-E_{4f\ ^3F_3} \approx 2.76\ \text{см}^{-1}$ и $E_{4f\ ^3F_3}-E_{4f\ ^3F_2} \approx 2.0\ \text{см}^{-1}$ очень близки к величинам промежутков между линиями, показанными на Рисунке 2.9. Небольшое отличие может быть вызвано малым расщеплением уровня $5s\ 5g\ ^3F$. Интенсивности компонент мультиплетта $5s\ 4f-5s\ 5g$, показанного на Рисунке 2.9, находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными дипольными матричными элементами (значениями A и f), приведенными в работе [81].

После анализа экспериментального спектра Sr вблизи $1380\ \text{см}^{-1}$ могут быть определены неизвестные ранее уровни $5s\ 6h$. В этой части спектра на Рисунке 2.11 показаны четыре линии, относящиеся к переходам $5s\ 5g-5s\ 6h$: одна из них (с наименьшим значением длины волны) соответствует переходу между синглетными уровнями, а остальные три линии — переходам между триплетными уровнями. Идентификация этих линий основывалась, в первую очередь, на сравнении значений относительных интенсивностей линий A (или f), рассчитанных с использованием QDT-метода и представленных в работе [81]. Во вторых, при идентификации имела значение величина тонкого расщепления линий триплетта $5s\ 5g\ ^3G-5s\ 6h\ ^3H$, которая четко различима на Рисунке 2.11 и которая должна быть меньше величины расщепления вышеупомянутых $f-g$ переходов.

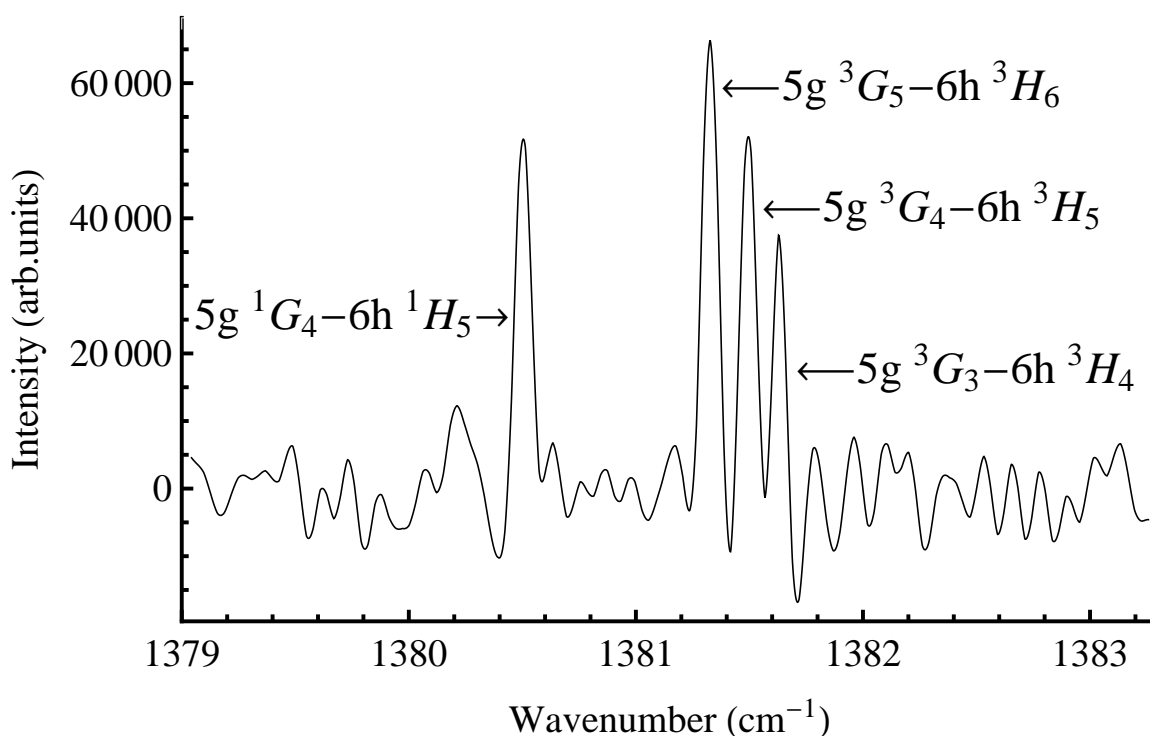


Рис. 2.11. Линии $5g - 6h$ атома Sr, полученные из эмиссионного спектра лазерной плазмы.

В Таблице 2.6 представлены отсутствующие в базе NIST [15] значения энергетических уровней $5s\ 5g$, $5s\ 6g$ и $5s\ 6h$, извлеченные из измеренного спектра. Спектроскопические данные по атому стронция важны, например, ввиду его использования в метрологии [32, 184].

Энергии синглетных уровней $5s\ 6h\ ^1H_5$ и $5s\ 5g\ ^1G_4$, к сожалению, получить не удалось, так как в ходе эксперимента не получилось наблюдать синглет-синглетный переход $5s\ 4f\ ^1F_3 - 5s\ 5g\ ^1G_4$ из-за его слабой интенсивности. Используя известные значения энергии $E_{5s\ 4f\ ^1F_3} = 39539.013\ \text{cm}^{-1}$ из работы [183] и величину синглет-триплетного расщепления уровней $5s\ 6h$ из Рисунка 2.11 (величина порядка $1\ \text{cm}^{-1}$) можно предсказать наличие линии $5s\ 4f\ ^1F_3 - 5s\ 5g\ ^1G_4$ вблизи $1954\ \text{cm}^{-1}$, однако данный диапазон не попадает в зону пропускной способности имеющихся фильтров.

Перед тем как использовать рассчитанные QDT-методом дипольные матричные элементы переходов для идентификации измеренных линий, было проведено сравнение QDT-вычислений с экспериментальными данными и рас-

Таблица 2.6. Энергетические $5sng$ и $5snh$ уровни Sr, полученные из измеренных спектральных линий.

Эн. уровень	Энергия (см ⁻¹)
$5s6h\ ^3H_6$	42873.641(12)
$5s6h\ ^3H_5$	42873.602(26)
$5s6h\ ^3H_4$	42873.616(17)
$5s6g\ ^1G_4$	42852.139(190)
$5s6g\ ^3G_5$	42850.831(230)
$5s6g\ ^3G_4$	42851.474(23)
$5s6g\ ^3G_3$	42851.407(19)
$5s5g\ ^3G_5$	41492.304(9)
$5s5g\ ^3G_4$	41492.101(9)
$5s5g\ ^3G_3$	41491.995(8)

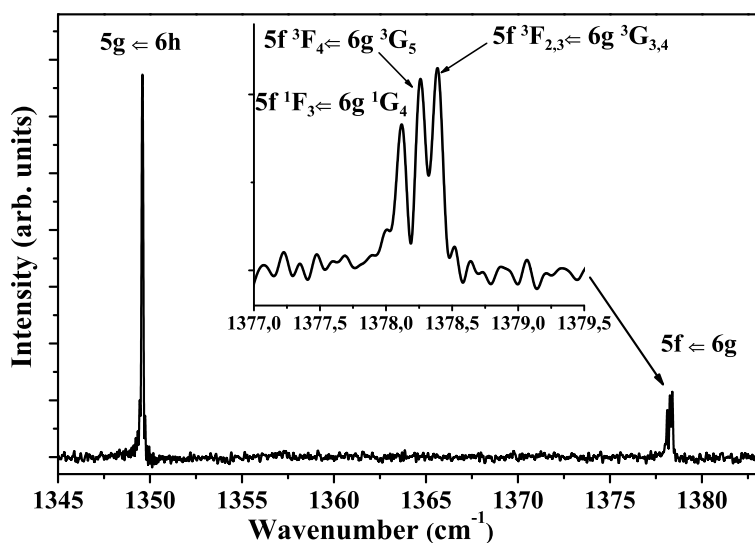
четами, проведенными ранее. В Таблице 2.7 приведено сравнение рассчитанных в данной работе значений интенсивности A для переходов $5s\ ^1S_0 - np\ ^1P_1$ для $n = 7 - 11$ с измеренными методом крюков [185, 186], извлеченными из измеренных времен жизни [187] и с рассчитанными мультиконфигурационным нерелятивистским методом Хартри—Фока [188].

Аналогичное сравнение с значениями сил осцилляторов f , экспериментально полученными методом магнитооптической спектроскопии [189, 190], дано в Таблице 2.8 для высоких ридберговских состояний ($n > 11$).

Некоторые части измеренного спектра атома Zn I представлены на Рисунках 2.12, где показаны наиболее значимые переходы мультиплетов $5f-6g$, $4f-5g$ и $5f-7g$, а также впервые экспериментально наблюдаемые дипольно-разрешенные переходы с g - и h -уровней Zn I.

Таблица 2.7. Сравнение рассчитанных методом QDT вероятностей переходов $5s5s\ ^1S_0-5snp\ ^1P_1$ атома Sr (значения A в единицах $10^6\ \text{с}^{-1}$) с результатами других авторов. L и V означают калибровку длины или скорости в вычислениях методом Хартри–Фока.

n	Данная работа	Другие работы
7	6.12	4.54(20) [185]; 5.33(69) [186]; 6.666 (L) [188]; 6.034 (V) [188]; 3.19 [187]
8	23.3	16.7(8) [185]; 18.3(2.7) [186]; 17.29 (L) [188]; 14.22 (V) [188]; 14.9 [187]
9	11.6	10.2(5) [185]; 11.5(1.7) [186]; 11.6 [187]
10	6.31	6.80(32) [185]; 6.65(77) [186]; 7.60 [187]
11	3.76	3.90(58) [185]; 3.72(46) [186]; 4.88 [187]



а) Расщепление линии $5f-6g$ ($1378\ \text{см}^{-1}$) четко видно на вставке.

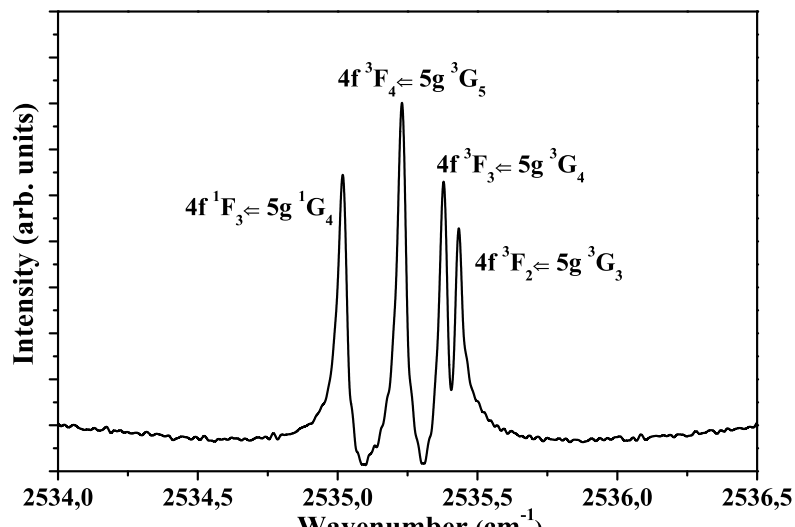


Таблица 2.8. Сравнение рассчитанных QDT-методом сил осцилляторов переходов $5s\ 5s\ ^1S_0-5s\ np\ ^1P_1$ атома Sr (значения f в единицах 10^{-4}) со результатами других работ.

n	Данная работа	Другие работы
12	54.2	51.3(63) [186]; 53.1(30) [189]
13	36.2	36.3(44) [186]; 35.1(30) [189]
14	25.3	25.7(31) [186]; 25.8(20) [189]
15	18.3	18.6(23) [186]; 18.7(20) [189]
16	13.7	14.5(21) [186]; 14.1(20) [189]
17	10.5	10.7(16) [186]; 11.0(20) [189]
18	8.24	9.77(150) [186]; 9.24(16) [189]
19	6.58	7.76(120) [186]; 6.96(13) [189]
20	5.34	6.61(98) [186]; 5.55(11) [189, 190]
21	4.42	5.75(85) [186]; 4.47(10) [189, 190]
22	3.64	5.01(10) [186]; 3.78(10) [189, 190]
23	3.07	4.17(84) [186]; 3.09(10) [189, 190]
24	2.62	3.31(67) [186]; 2.68(10) [189, 190]
25	2.19	3.09(62) [186]; 2.18(08) [189, 190]
26	1.90	2.63(53) [186]; 1.79(10) [189, 190]
27	1.69	1.49(10) [189]; 1.64 [190]
28	1.46	1.19(10) [189]; 1.55 [190]
29	1.33	1.18 [190]
30	1.10	1.08 [190]

Таблица 2.9. Сравнение рассчитанных QDT-методом вероятностей переходов в атоме Sr (значения A в единицах 10^6 с^{-1}) с экспериментом [191]. В случае, когда сравнение проведено со значениями, полученными из измерения времени жизни уровня [LT], или с использованием правила сумм из значения силы линии [SR], указана соответствующая ссылка.

Переход	Данная работы	Другие работы
$5s 5p \ ^3P_2 - 5s 5d \ ^3D_3$	54.0	58.5 [SR]; 6.14(9) [LT]
$5s 5p \ ^3P_2 - 5s 5d \ ^3D_2$	13.6	12.8(9)
$5s 5p \ ^3P_1 - 5s 5d \ ^3D_2$	41.2	48.2(30); 48.4 [LT]
$5s 5p \ ^3P_2 - 5s 5d \ ^3D_1$	1.52	1.3(1)
$5s 5p \ ^3P_1 - 5s 5d \ ^3D_1$	23.0	27.1(19) [SR]; 26.3 [LT]
$5s 5p \ ^3P_0 - 5s 5d \ ^3D_1$	30.9	34.1(20) [SR]; 34.1(2) [LT]
$5s 5p \ ^3P_2 - 5s 6s \ ^3S_1$	4.48	30.4(20) [SR]; 41.5(4) [LT]
$5s 5p \ ^3P_1 - 5s 6s \ ^3S_1$	2.81	19.8(14) [SR]; 27.1(2) [LT]
$5s 5p \ ^3P_0 - 5s 6s \ ^3S_1$	9.56	6.5(4) [SR]; 8.9(8) [LT]
$5s 4d \ ^3D_2 - 5s 6p \ ^3P_1$	11.8	4.6(3) [SR]; 14 [187]
$5s 4d \ ^3D_1 - 5s 6p \ ^3P_1$	3.93	1.0(1) [SR]; 3.7 [187]
$5s 4d \ ^3D_1 - 5s 6p \ ^3P_0$	15.8	6.8(5) [SR]; 18 [187]
$5s 4d \ ^3D_3 - 5s 6p \ ^3P_2$	12.5	3.1(2) [SR]; 11 [187]
$5s 4d \ ^3D_2 - 5s 6p \ ^3P_2$	2.24	0.60(4) [SR]; 2.1 [187]
$5s 4d \ ^3D_1 - 5s 6p \ ^3P_2$	0.15	0.025(1) [SR];
$5s 5p \ ^3P_2 - 5s 7s \ ^3S_1$	13.6	9.1(6) [SR]; 15.5(12) [LT]
$5s 5p \ ^3P_1 - 5s 7s \ ^3S_1$	8.69	5.7(4) [SR]; 9.7(8) [LT]
$5s 5p \ ^3P_0 - 5s 7s \ ^3S_1$	2.98	1.8(1) [SR]; 3.1(2) [LT]

Видно, что синглет-синглетный переход $nf\ ^1F_{3-n'}g\ ^1G_4$ очень хорошо отделен от триплет-триплетного $nf\ ^3F_{-n'}g\ ^3G$. Несмотря на то, что все три сильные компоненты $nf\ ^3F_{J-n'}g\ ^3G_{J+1}$ мультиплета $4f-5g$ хорошо видны на вставке б) Рисунка 2.12. Для других $(n, n') = (5, 6)$ и $(5, 7)$ наблюдается только по две компоненты. В связи с тем, что величина тонкого расщепления уровней уменьшается с ростом главного квантового числа n, n' , линии $nf\ ^3F_{2,3-n'}g\ ^3G_{3,4}$ неразличимы и видны в спектрах как одна линия. Кроме того, величина тонкого расщепления также уменьшается с ростом орбитального момента l , в спектрах невозможно увидеть тонкую структуру в переходах $ng-n'h$.

Рассчитанные QDT-методом значения сил осцилляторов f для синглетных $ns-n'p$ ($n = 5, 6$) и триплетных $np-n's$ ($n = 4, 5$) переходов приведены в Таблице 2.10 в сравнении с R -матричными расчетами из работы [192] и измерениями радиационных времен жизни из работы [193]. Аналогичное сравнение триплетных переходов $np-n'd$ ($n = 4, 5$) представлено в Таблице 2.11.

Для некоторых переходов в литературе представлены только мультиплетные значения f , т.е. усредненные по компонентам начального и конечного мультиплета. Сравнение мультиплетных значений представлено в Таблице 2.12.

Таблицы 2.10, 2.11 и 2.12 показывают удовлетворительное согласие полученных QDT-вычислений с результатами работ других авторов. Наибольшее разногласие с R -матричными расчетами из работы [192] имеет место в случаях когда в самих этих расчетах присутствует разница между результатами, полученными в калибровках длины (L) и скорости (V). Таким образом, можно судить об адекватности QDT-расчетов для дипольных матричных элементов, по крайней мере для использования данных расчетов в целях классификации наблюдаемых в эксперименте переходов.

Небольшие трудности возникли при идентификации пары линий 2559.586 и 2559.638 см^{-1} атома In. В соответствии с формулой Ридберга и QDT расче-

Таблица 2.10. Сравнение QDT расчетов для сил осцилляторов f атома Zn для переходов $ns-np$ с R -матричными расчетами [192]. L и V означают калибровку длины и скорости, соответственно.

Переход	QDT (данная работа)	R -matrix [192]
$4p\ ^1P_1-5s\ ^1S_0$	1.55E-1	1.55E-1(L), 0.98E-1(V)
$4p\ ^1P_1-6s\ ^1S_0$	3.89E-3	5.30E-3(L), 2.70E-3(V)
$5s\ ^1S_0-5p\ ^1P_1$	1.15	1.219(L), 1.100(V)
$5s\ ^1S_0-6p\ ^1P_1$	3.08E-2	4.330E-2(L), 3.167E-2(V)
$5s\ ^1S_0-7p\ ^1P_1$	4.25E-3	7.524E-3(L), 4.468E-3(V)
$5s\ ^1S_0-8p\ ^1P_1$	1.07E-3	2.265E-3(L), 1.096E-3(V)
$5s\ ^1S_0-9p\ ^1P_1$	3.76E-4	9.171E-4(L), 3.646E-4(V)
$5s\ ^1S_0-10p\ ^1P_1$	1.56E-4	4.478E-4(L), 1.482E-4(V)
$5s\ ^1S_0-11p\ ^1P_1$	3.39E-4	2.487E-4(L), 6.948E-5(V)
$5s\ ^1S_0-12p\ ^1P_1$	2.13E-4	1.516E-4(L), 3.630E-5(V)
$5s\ ^1S_0-13p\ ^1P_1$	1.44E-4	9.904E-5(L), 2.063E-5(V)
$6s\ ^1S_0-6p\ ^1P_1$	1.54	1.736(L), 1.644(V)
$6s\ ^1S_0-7p\ ^1P_1$	8.65E-2	8.120E-2(L), 7.035E-2(V)
$6s\ ^1S_0-8p\ ^1P_1$	2.21E-2	1.893E-2(L), 1.315E-2(V)
$6s\ ^1S_0-9p\ ^1P_1$	6.25E-3	7.271E-3(L), 4.318E-3(V)
$6s\ ^1S_0-10p\ ^1P_1$	3.01E-3	3.577E-3(L), 1.935E-3(V)
$6s\ ^1S_0-11p\ ^1P_1$	1.76E-3	2.041E-3(L), 1.046E-3(V)
$6s\ ^1S_0-12p\ ^1P_1$	1.11E-3	1.283E-3(L), 6.372E-4(V)
$6s\ ^1S_0-13p\ ^1P_1$	7.54E-4	8.648E-4(L), 4.213E-4(V)
$6s\ ^1S_0-14p\ ^1P_1$	5.37E-4	6.132E-4(L), 2.953E-4(V)
$6s\ ^1S_0-15p\ ^1P_1$	3.97E-4	4.522E-4(L), 2.163E-4(V)

Таблица 2.11. Сравнение QDT расчетов для сил осцилляторов f атома Zn для переходов $np\text{--}nd$ с другими источниками.

Переход	QDT (данная работа)	Другие работы
$4p\ ^3P_0\text{--}4d\ ^3D_1$	4.83E-1	4.4E-1 [193]; 4.4E-1 [15]
$4p\ ^3P_1\text{--}4d\ ^3D_2$	3.59E-1	3.2E-1 [193]; 3.3E-1 [15]
$4p\ ^3P_1\text{--}4d\ ^3D_1$	1.20E-1	1.1E-1 [193]; 1.1E-1 [15]
$4p\ ^3P_2\text{--}4d\ ^3D_3$	3.95E-1	3.67E-1 [193]; 4.E-1 [15]
$4p\ ^3P_2\text{--}4d\ ^3D_2$	7.06E-2	6.2E-1 [193]; 6.7E-2 [15]
$4p\ ^3P_2\text{--}4d\ ^3D_1$	4.71E-3	4.0E-3 [193]; 4.5E-3 [15]
$4p\ ^1P_1\text{--}4d\ ^1D_2$	4.89E-1	4.30E-1(L), 4.45E-1(V) [192]; 4.8E-1 [15]
$4p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_3$	9.03E-2	10.E-2 [193]
$4p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_2$	1.61E-2	1.8E-2 [193]
$4p\ ^3P_1\text{--}5d\ ^3D_2$	8.00E-2	9.3E-2 [193]
$4p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_1$	1.07E-3	1.0E-3 [193]
$4p\ ^3P_1\text{--}5d\ ^3D_1$	2.67E-2	2.9E-2 [193]
$4p\ ^3P_0\text{--}5d\ ^3D_1$	1.06E-1	1.1E-1 [193]
$5p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_3$	2.74E-1	3.6E-1 [193]
$5p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_2$	4.90E-2	7.0E-2 [193]
$5p\ ^3P_1\text{--}5d\ ^3D_2$	2.42E-1	3.7E-1 [193]
$5p\ ^3P_2\text{--}5d\ ^3D_1$	3.27E-3	4.0E-3 [193]
$5p\ ^3P_1\text{--}5d\ ^3D_1$	8.07E-2	11.E-2 [193]
$5p\ ^3P_0\text{--}5d\ ^3D_1$	3.21E-1	4.3E-1 [193]
$4p\ ^3P_2\text{--}6d\ ^3D_3$	3.59E-2	4.0E-2 [193]
$4p\ ^3P_2\text{--}6d\ ^3D_2$	6.41E-3	7.2E-3 [193]
$4p\ ^3P_1\text{--}6d\ ^3D_2$	3.19E-2	3.7E-2 [193]
$5p\ ^3P_2\text{--}6d\ ^3D_3$	8.35E-2	10.E-2 [193]
$5p\ ^3P_2\text{--}6d\ ^3D_2$	1.49E-2	1.6E-2 [193]
$5p\ ^3P_1\text{--}6d\ ^3D_2$	7.41E-2	9.0E-2 [193]

Таблица 2.12. Сравнение QDT расчетов для мультиплетных значений сил осцилляторов f атома Zn для триплет-триплетных переходов с R -матричными расчетами [192]. L и V означают калибровку длины и скорости, соответственно.

Переход	QDT (данная работа)	R -matrix [192]
$4p\ ^3P-5s\ ^3S$	1.51E-1	1.33E-1(L), 1.53E-1(V)
$4p\ ^3P-6s\ ^3S$	2.22E-2	1.6E-2(L), 2.1E-2(V)
$4p\ ^3P-7s\ ^3S$	7.91E-3	5.7E-3(L), 6.9E-3(V)
$5p\ ^3P-6s\ ^3S$	2.87E-1	2.77E-1(L), 2.75E-1(V)
$5p\ ^3P-7s\ ^3S$	2.84E-2	2.34E-2(L), 2.44E-2(V)
$4p\ ^3P-4d\ ^3D$	2.47E-1	4.54E-1(L), 3.78E-1(V)
$4p\ ^3P-5d\ ^3D$	7.29E-2	1.18E-1(L), 0.95E-1(V)
$4p\ ^3P-6d\ ^3D$	2.93E-2	4.94E-2(L), 3.94E-1(V)
$5p\ ^3P-5d\ ^3D$	3.02E-1	3.58E-1(L), 3.35E-1(V)
$5p\ ^3P-6d\ ^3D$	9.08E-2	1.08E-1(L), 1.00E-1(V)
$4d\ ^3D-4f\ ^3F$	5.65E-1	8.89E-1(L), 8.53E-1(V)
$4d\ ^3D-5f\ ^3F$	1.88E-1	1.68E-1(L), 1.59E-1(V)
$4d\ ^3D-6f\ ^3F$	7.09E-2	6.14E-2(L), 5.77E-2(V)
$4d\ ^3D-7f\ ^3F$	3.28E-2	3.00E-2(L), 2.81E-2(V)

тами сил линий, дублет $4f_{\frac{5}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$ и $4f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{9}{2}}$ должен быть самым сильным в области 2560 см^{-1} . С другой стороны, наблюдаемый дублет в этом же месте спектра может относиться к сверхтонкому расщеплению линии $7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$, центр масс которой лежит на 2559.584 см^{-1} [194]. В настоящем эксперименте возможно различить лишь два пика тонкой структуры этой линии. В экспериментальном спектре линия $7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$ примерно в 4.5 раза интенсивнее, чем линия $7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$ (см. Рисунок 2.14). Однако, в соответствии с общим формализмом, интенсивность перехода $7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$ должна быть в два раза сильнее.

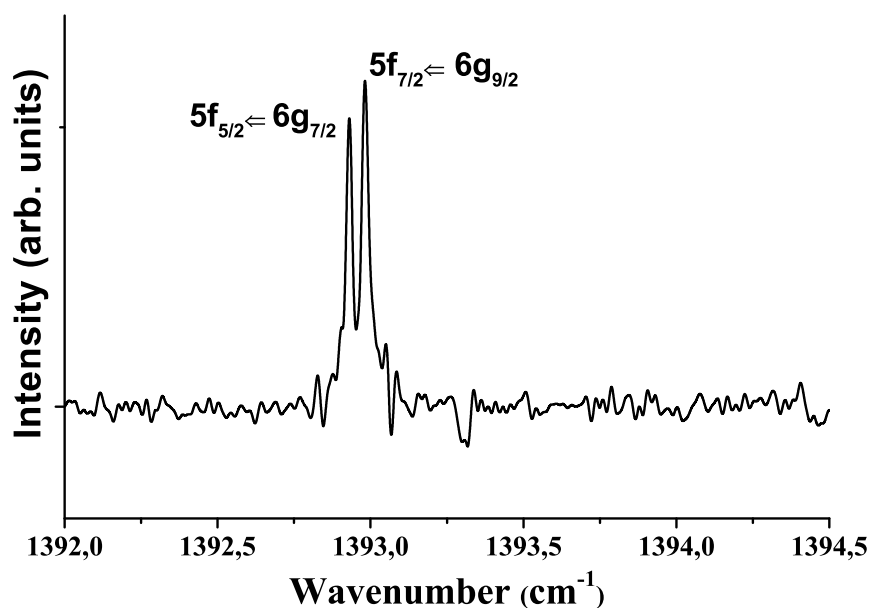


Рис. 2.13. Часть спектра лазерной плазмы индия. Впервые наблюдаемые мультиплетные линии $5f_{\frac{5}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$ и $5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{9}{2}}$.

В Таблице 2.13 представлены значения энергий уровней, участвующих в наблюдаемых в эксперименте переходах. Энергии ng -уровней ($n = 5, 6, 7$) и nh -уровней ($n = 6, 7$) до настоящего времени не были изменены, и в данной работе приводятся впервые. К сожалению, точность эксперимента не позволяет различить тонкую структуру f -состояний. В пределах погрешности, энергии уровней $nf_{\frac{5}{2}}$ и $nf_{\frac{7}{2}}$ ($n = 5, 6, 7$) совпадают, хотя по линиями перехода $5f-6g$ тонкая структура наблюдается достаточно хорошо (см. Рисунок 2.13).

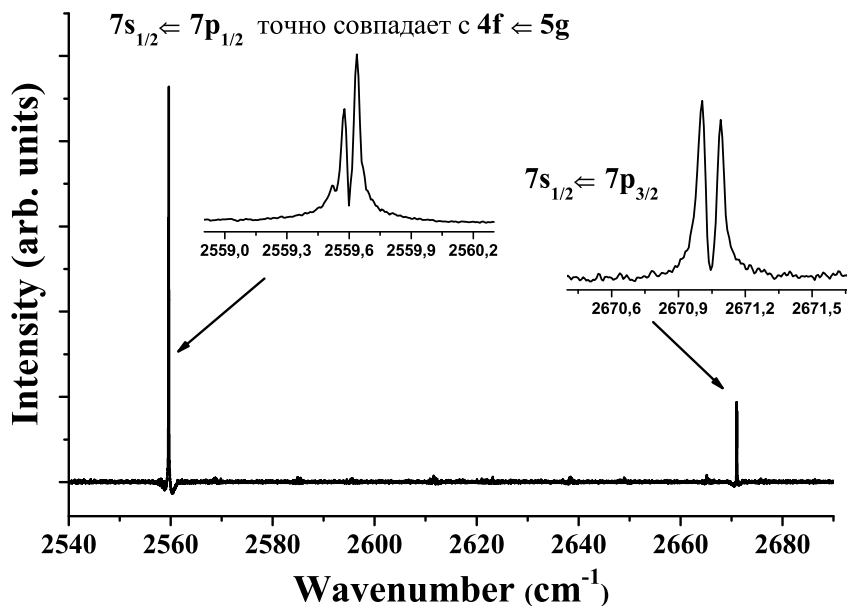


Рис. 2.14. Часть спектра лазерной плазмы индия. Дублет $7s-7p$ с показанной на вставках к рисунку тонкой структурой. Предположительно линии сверхтонкой структуры перехода $7s_{1/2}-7p_{1/2}$ совпадают с тонкой структурой перехода $4f-5g$.

Заметим, что полученные значения энергий $E_{nf_{5/2}}$ и $E_{nf_{3/2}}$, приведенные в Таблице 2.13, хорошо согласуются в пределах погрешностей с соответствующими значениями из работ [194, 195].

Таблица 2.14. Вычисленные методом квантового дефекта силы осцилляторов f_{ik} атома In I, представленные в сравнении с другими работами.

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (cm^{-1})	Верхн. уровень (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$ns^2S - np^2P$					
$8s_{1/2}-8p_{1/2}$	40636.996 [194]	41827.167 [194]	1190.171	71.2	70.4 [196]
$8s_{1/2}-8p_{3/2}$	40636.996 [194]	41881.457 [194]	1244.461	142	140 [196]
$7s_{1/2}-7p_{1/2}$	36301.864 [194]	38861.448 [194]	2559.584	56.4	56.2 [196]
$7s_{1/2}-7p_{3/2}$	36301.864 [194]	38972.911 [194]	2671.047	113	112 [196]
$7s_{1/2}-8p_{1/2}$	36301.864 [194]	41827.167 [194]	5525.303	1.93	1.97 [196]
$7s_{1/2}-8p_{3/2}$	36301.864 [194]	41881.457 [194]	5579.593	4.94	5.04 [196]
$6s_{1/2}-6p_{1/2}$	24372.956 [194]	31816.982 [194]	7444.026	39.3	40.2 [196]
$6s_{1/2}-6p_{3/2}$	24372.956 [194]	32115.251 [194]	7742.295	79.5	81.3 [196]
$6s_{1/2}-7p_{1/2}$	24372.956 [194]	38861.448 [194]	14488.492	1.12	1.03 [196]
$6s_{1/2}-7p_{3/2}$	24372.956 [194]	38972.911 [194]	14599.955	3.01	2.84 [196]

Таблица 2.14. (продолжение)

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (см^{-1})	Верхн. уровень (см^{-1})	ν (см^{-1}) (см^{-1})	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$6s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	24372.956 [194]	41827.167 [194]	17454.211	0.246	0.206 [196]
$6s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	24372.956 [194]	41881.457 [194]	17508.501	0.731	0.642 [196]
$np^2P - ns^2S$					
$7p_{\frac{3}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	38972.911 [194]	40636.996 [194]	1664.085	41.1	42.0 [196]
$7p_{\frac{1}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	38861.448 [194]	40636.996 [194]	1775.548	39.7	40.6 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	32115.251 [194]	36301.864 [194]	4186.613	26.2	27.9 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	31816.982 [194]	36301.864 [194]	4484.882	25.0	26.6 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	32115.251 [194]	40636.996 [194]	8521.745	2.07	2.06 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	31816.982 [194]	40636.996 [194]	8820.014	2.20	2.22 [196]
$5p_{\frac{3}{2}}-6s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	24372.956 [194]	22160.357	9.14	14.2 [196]; 15.3(7) [197]; 14. [15]
$5p_{\frac{1}{2}}-6s_{\frac{1}{2}}$	0.	24372.956 [194]	24372.956	8.05	13.3 [196]; 14.1(6) [197]; 13. [15]
$5p_{\frac{3}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	36301.864 [194]	34089.265	1.44	1.53 [196]; 1.7 [198]; 1.5 [15]
$5p_{\frac{1}{2}}-7s_{\frac{1}{2}}$	0.	36301.864 [194]	36301.864	1.38	1.60 [196]; 1.7 [198]; 1.5 [15]
$5p_{\frac{3}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	40636.996 [194]	38424.397	0.545	0.541 [196]; 0.58 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	42719.031 [194]	40506.432	0.270	0.28 [198]
$5p_{\frac{1}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	0.	40636.996 [194]	40636.996	0.527	0.507 [196]; 0.58 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-10s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	43881.314 [194]	41668.715	0.155	0.16 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-11s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	44595.86 [15]	42383.261	0.0972	0.09 [198]
$5p_{\frac{1}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	0.	42719.031 [194]	42719.031	0.262	0.29 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-12s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	45067.19 [15]	42854.591	0.0651	0.07 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-13s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	45394.13 [15]	43181.531	0.0458	0.04 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-14s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	45630.44 [15]	43417.841	0.0335	0.04 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-15s_{\frac{1}{2}}$	2212.599 [15]	45806.88 [15]	43594.281	0.0252	0.03 [198]
$np^2P - nd^2D$					
$6p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	32115.251 [194]	32892.23 [194]	776.979	1.17	1.80 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{5}{2}}$	32115.251 [194]	32915.539 [194]	800.288	10.9	16.6 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	31816.982 [194]	32892.23 [194]	1075.248	16.3	22.5 [196]
$8p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	41881.457 [194]	43335.108 [194]	1453.651	70.5	44.4 [196]
$8p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	41881.457 [194]	43335.937 [194]	1454.48	7.81	5.05 [196]
$8p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	41827.167 [194]	43335.937 [194]	1508.77	69.2	42.7 [196]
$7p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	38972.911 [194]	41836.443 [194]	2863.532	6.36	4.72 [196]
$7p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	38972.911 [194]	41861.978 [194]	2889.067	54.1	41.6 [196]

Таблица 2.14. (продолжение)

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (см^{-1})	Верхн. уровень (см^{-1})	ν (см^{-1}) (см^{-1})	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$7p_{\frac{1}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	38861.448 [194]	41836.443 [194]	2974.995	56.3	40.5 [196]
$7p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	38972.911 [194]	43335.108 [194]	4362.197	13.9	11.7 [196]
$7p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	38972.911 [194]	43335.937 [194]	4363.026	1.55	1.31 [196]
$7p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	38861.448 [194]	43335.937 [194]	4474.489	14.8	12.0 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	32115.251 [194]	39048.576 [194]	6933.325	5.14	4.56 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{5}{2}}$	32115.251 [194]	39098.464 [194]	6983.213	43.9	40.4 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	31816.982 [194]	39048.576 [194]	7231.594	45.8	40.2 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	32115.251 [194]	41836.443 [194]	9721.192	1.29	1.19 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	32115.251 [194]	41861.978 [194]	9746.727	11.4	10.6 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	31816.982 [194]	41836.443 [194]	10019.461	12.4	11.2 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	32115.251 [194]	43335.108 [194]	11219.857	4.60	4.58 [196]
$6p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	32115.251 [194]	43335.937 [194]	11220.686	0.512	0.511 [196]
$6p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	31816.982 [194]	43335.937 [194]	11518.955	5.09	4.92 [196]
$5p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	2212.599 [15]	32892.23 [194]	30679.631	3.38	3.98 [196]; 6.0 [198]; 4.8 [15]
$5p_{\frac{3}{2}}-5d_{\frac{5}{2}}$	2212.599 [15]	32915.539 [194]	30702.94	30.2	35.3 [196]; 37 [198]; 31.0 [15]
$5p_{\frac{1}{2}}-5d_{\frac{3}{2}}$	0.	32892.23 [194]	32892.23	29.5	36.1 [196]; 36 [198]; 30.8 [15]
$5p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	2212.599 [15]	39048.576 [194]	36835.977	0.789	0.771 [196]; 0.6 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-6d_{\frac{5}{2}}$	2212.599 [15]	39098.464 [194]	36885.865	7.12	6.81 [196]; 5.2 [198]; 4.5 [15]
$5p_{\frac{1}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	0.	39048.576 [194]	39048.576	7.25	7.24 [196]; 4.5 [198]; 3.9 [15]
$5p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	2212.599 [15]	41836.443 [194]	39623.844	0.295	0.271 [196]; 0.14 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	2212.599 [15]	41861.978 [194]	39649.379	2.71	2.38 [196]; 0.89 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	2212.599 [15]	43335.108 [194]	41122.509	1.22	1.13 [196]; 1.3 [198]
$5p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	2212.599 [15]	43335.937 [194]	41123.338	0.135	0.129 [196]
$5p_{\frac{1}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	0.	41836.443 [194]	41836.443	2.79	2.56 [196]; 0.59 [198]
$5p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	0.	43335.937 [194]	43335.937	1.31	1.22 [196]; 0.03 [198]
$nd^2D - np^2P$					
$6d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	39048.576 [194]	41827.167 [194]	2778.591	2.87	4.10 [196]
$6d_{\frac{5}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	39098.464 [194]	41881.457 [194]	2782.993	3.00	4.01 [196]
$6d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	39048.576 [194]	41881.457 [194]	2832.881	0.431	0.644 [196]
$5d_{\frac{3}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$	32892.23 [194]	38861.448 [194]	5969.218	1.50	1.86 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$	32915.539 [194]	38972.911 [194]	6057.372	1.42	1.80 [196]
$5d_{\frac{3}{2}}-7p_{\frac{3}{2}}$	32892.23 [194]	38972.911 [194]	6080.681	0.230	0.290 [196]
$5d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	32892.23 [194]	41827.167 [194]	8934.937	0.236	0.321 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	32915.539 [194]	41881.457 [194]	8965.918	0.227	0.317 [196]

Таблица 2.14. (продолжение)

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (см ⁻¹)	Верхн. уровень (см ⁻¹)	ν (см ⁻¹) (см ⁻¹)	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$5d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	32892.23 [194]	41881.457 [194]	8989.227	0.0368	0.0509 [196]
$nd^2D - nf^2F$					
$6d_{\frac{5}{2}}-4f_{\frac{7}{2}}$	39098.464 [194]	39707.601	609.137	27.7	16.4 [196]
$6d_{\frac{5}{2}}-4f_{\frac{5}{2}}$	39098.464 [194]	39707.63	609.166	1.39	0.819 [196]
$6d_{\frac{3}{2}}-4f_{\frac{5}{2}}$	39048.576 [194]	39707.63	659.054	31.6	17.7 [196]
$8d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	43335.937 [194]	44406.23 [194]	1070.293	18.5	
$8d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	43335.108 [194]	44406.23 [194]	1071.122	17.5	
$8d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	43335.108 [194]	44406.23 [194]	1071.122	0.874	
$7d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	41861.978 [194]	43584.681 [194]	1722.703	30.6	
$7d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	41861.978 [194]	43584.681 [194]	1722.703	1.53	
$7d_{\frac{3}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	41836.443 [194]	43584.681 [194]	1748.238	29.4	
$7d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	41861.978 [194]	44406.23 [194]	2544.252	11.4	
$7d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	41861.978 [194]	44406.23 [194]	2544.252	0.570	
$7d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	41836.443 [194]	44406.23 [194]	2569.787	11.3	
$6d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{7}{2}}$	39098.464 [194]	42220.281 [194]	3121.817	47.5	50.7 [196]
$6d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	39098.464 [194]	42220.281 [194]	3121.817	2.38	2.54 [196]
$6d_{\frac{3}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	39048.576 [194]	42220.281 [194]	3171.705	47.0	52.4 [196]
$6d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	39098.464 [194]	43584.681 [194]	4486.217	14.8	
$6d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	39098.464 [194]	43584.681 [194]	4486.217	0.738	
$6d_{\frac{3}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	39048.576 [194]	43584.681 [194]	4536.105	15.0	
$6d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	39098.464 [194]	44406.23 [194]	5307.766	6.71	
$6d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	39098.464 [194]	44406.23 [194]	5307.766	0.335	
$6d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	39048.576 [194]	44406.23 [194]	5357.654	6.92	
$5d_{\frac{5}{2}}-4f_{\frac{7}{2}}$	32915.539 [194]	39707.601	6792.062	82.9	71.3 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-4f_{\frac{5}{2}}$	32915.539 [194]	39707.63	6792.091	4.15	3.56 [196]
$5d_{\frac{3}{2}}-4f_{\frac{5}{2}}$	32892.23 [194]	39707.63	6815.4	86.7	74.3 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{7}{2}}$	32915.539 [194]	42220.281 [194]	9304.742	17.8	15.2 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	32915.539 [194]	42220.281 [194]	9304.742	0.892	0.759 [196]
$5d_{\frac{3}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	32892.23 [194]	42220.281 [194]	9328.051	18.7	15.9 [196]
$5d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	32915.539 [194]	43584.681 [194]	10669.142	7.14	
$5d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	32915.539 [194]	43584.681 [194]	10669.142	0.357	
$5d_{\frac{3}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	32892.23 [194]	43584.681 [194]	10692.451	7.51	
$5d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	32915.539 [194]	44406.23 [194]	11490.691	3.67	
$5d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	32915.539 [194]	44406.23 [194]	11490.691	0.183	

Таблица 2.14. (продолжение)

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (см ⁻¹)	Верхн. уровень (см ⁻¹)	ν (см ⁻¹) (см ⁻¹)	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$5d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	32892.23 [194]	44406.23 [194]	11514.	3.87	
$nf^2F - nd^2D$					
$5f_{\frac{7}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	42220.281 [194]	43335.108 [194]	1114.827	13.6	8.09 [196]
$5f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	42220.281 [194]	43335.108 [194]	1114.827	0.907	0.539 [196]
$5f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	42220.281 [194]	43335.937 [194]	1115.656	12.7	7.75 [196]
$4f_{\frac{5}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	39707.63	41836.443 [194]	2128.813	4.92	3.28 [196]
$4f_{\frac{5}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	39707.63	41861.978 [194]	2154.348	0.326	0.228 [196]
$4f_{\frac{7}{2}}-7d_{\frac{5}{2}}$	39707.601	41861.978 [194]	2154.377	4.89	3.42 [196]
$4f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	39707.63	43335.108 [194]	3627.478	0.0527	3.51 [196]
$4f_{\frac{7}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	39707.601	43335.108 [194]	3627.507	0.790	0.526 [196]
$4f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	39707.63	43335.937 [194]	3628.307	0.736	0.502 [196]
$nf^2F - ng^2G$					
$6f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	43584.681 [194]	44424.807	840.126	99.0	
$6f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	43584.681 [194]	44424.807	840.126	2.83	
$6f_{\frac{5}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	43584.681 [194]	44424.807	840.126	102	
$5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{9}{2}}$	42220.281 [194]	43613.223	1392.942	110	
$5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	42220.281 [194]	43613.223	1392.942	3.14	
$5f_{\frac{5}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	42220.281 [194]	43613.223	1392.942	113	
$5f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	42220.281 [194]	44424.807	2204.526	23.2	
$5f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	42220.281 [194]	44424.807	2204.526	0.662	
$5f_{\frac{5}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	42220.281 [194]	44424.807	2204.526	23.8	
$4f_{\frac{5}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$	39707.63	42267.182	2559.552	138	
$4f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{9}{2}}$	39707.601	42267.182	2559.581	134	
$4f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$	39707.601	42267.182	2559.581	3.84	
$4f_{\frac{5}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	39707.63	43613.223	3905.593	21.2	
$4f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{9}{2}}$	39707.601	43613.223	3905.622	20.6	
$4f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	39707.601	43613.223	3905.622	0.588	
$4f_{\frac{5}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	39707.63	44424.807	4717.177	7.25	
$4f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	39707.601	44424.807	4717.206	7.05	
$4f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	39707.601	44424.807	4717.206	0.201	
$ng^2G - nf^2F$					
$6g_{\frac{9}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	43613.223	44406.23 [194]	793.007	2.84	
$6g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	43613.223	44406.23 [194]	793.007	0.101	
$6g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	43613.223	44406.23 [194]	793.007	2.74	

Таблица 2.14. (продолжение)

Переход $i \leftarrow k$	Нижн. уровень (см^{-1})	Верхн. уровень (см^{-1})	ν (см^{-1}) (см^{-1})	$f_{ik} \times 100$	
				Данная работа	Другие работы
$5g_{\frac{9}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	42267.182	43584.681 [194]	1317.499	1.10	
$5g_{\frac{7}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	42267.182	43584.681 [194]	1317.499	0.0394	
$5g_{\frac{7}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	42267.182	43584.681 [194]	1317.499	1.07	
$5g_{\frac{9}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	42267.182	44406.23 [194]	2139.048	0.183	
$5g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	42267.182	44406.23 [194]	2139.048	0.00655	
$5g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	42267.182	44406.23 [194]	2139.048	0.177	
$ng^2G - nh^2H$					
$6g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{11}{2}}$	43613.223	44428.653	815.43	136	
$6g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	43613.223	44428.653	815.43	2.52	
$6g_{\frac{7}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	43613.223	44428.653	815.43	139	
$5g_{\frac{9}{2}}-6h_{\frac{11}{2}}$	42267.182	43619.102	1351.92	131	
$5g_{\frac{9}{2}}-6h_{\frac{9}{2}}$	42267.182	43619.102	1351.92	2.43	
$5g_{\frac{7}{2}}-6h_{\frac{9}{2}}$	42267.182	43619.102	1351.92	134	
$5g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{11}{2}}$	42267.182	44428.653	2161.471	12.1	
$5g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	42267.182	44428.653	2161.471	0.224	
$5g_{\frac{7}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	42267.182	44428.653	2161.471	12.3	
$nh^2H - ng^2G$					
$6h_{\frac{9}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	43619.102	44424.807	805.705	0.00384	
$6h_{\frac{11}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	43619.102	44424.807	805.705	0.173	
$6h_{\frac{9}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	43619.102	44424.807	805.705	0.169	

2.1.2. Электронные переходы в полярных молекулах

В данном разделе разработанный в главе 1 формализм применяется к расчёту сил осцилляторов (СО) электронных переходов в полярных молекулах. В качестве примера последних выбраны эксимерные молекулы NeH и ArH. Из-за того что основные электронные термы гидридов благородных газов являются отталкивательными, эти молекулы существуют лишь в возбужденных состояниях, что определяет их использование для лазерной генерации в ультрафиолетовом диапазоне. Из-за возможности существования лишь в возбуж-

Таблица 2.13. Полученные из эксперимента значения уровней атома индия In I.

Эн. уровень	Данная работа	Другие работы
$7h$	44428.653(22)	
$7g$	44424.807(21)	
$7f$	44406.254(23)	44406.31(2) [195], 44406.23 [194]
$6h$	43619.102(22)	
$6g$	43613.223(21)	
$6f_{\frac{7}{2}}$	43584.691(22)	43584.66(2) [195], 43584.681 [194]
$6f_{\frac{5}{2}}$	43584.673(20)	43584.66(2) [195], 43584.681 [194]
$5g$	42267.182(22)	
$5f_{\frac{7}{2}}$	42220.268(21)	42220.25(2) [195], 42220.281 [194]
$5f_{\frac{5}{2}}$	42220.270(20)	42220.25(2) [195], 42220.281 [194]
$4f_{\frac{7}{2}}$	39707.601(20)	39707.59(2) [195], 39707.622 [194]
$4f_{\frac{5}{2}}$	39707.630(20)	39707.59(2) [195], 39707.161 [194]

денных электронных состояниях молекулы называются также ридберговскими [199].

Из-за наличия дипольного момента у этих молекул расчёты вероятностей переходов между их электронными состояниями в приближении центрального поля [200, 201] представляется недостаточными. Данный раздел содержит расчёты сил осцилляторов NeH и ArH с явным учётом дипольных моментов их молекулярных остовов.

2.1.2.1. Вводные замечания

В данном разделе будет использоваться стандартное определение сил осцилляторов для электронных молекулярных переходов [200]:

$$f(v_1\tilde{\ell}_1\lambda_1 \rightarrow v_2\tilde{\ell}_2\lambda_2) = \frac{2}{3}\omega_{21}Q(\tilde{\ell}_1\lambda_1 \rightarrow \tilde{\ell}_2\lambda_2)\left|\langle n_{r_1}\ell_1\lambda_1|r|n_{r_2}\ell_2\lambda_2\rangle\right|^2,$$

$$\begin{aligned}\omega_{21} &= \varepsilon_{n_r2\ell_2\lambda_2} - \varepsilon_{n_r1\ell_1\lambda_1}, \\ Q &= \frac{4\pi}{3}(2 - \delta_{0,\lambda_2}) \left| \langle \tilde{\ell}_1\lambda_1 | Y_{1,\lambda_1-\lambda_2} | \tilde{\ell}_2\lambda_2 \rangle \right|^2,\end{aligned}\quad (2.11)$$

где символ Кронекера учитывает двукратное вырождение конечного состояния за счет λ -удвоения. Зависимость фактора Q от дипольного момента проявляется через угловые матричные элементы с учетом (1.28):

$$\begin{aligned}&\langle \tilde{\ell}_1\lambda_1 | Y_{1,\lambda_1-\lambda_2} | \tilde{\ell}_2\lambda_2 \rangle \\ &= (-1)^{\lambda_1} \sum_{l_1 l_2'} \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2' + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2' \\ -\lambda_1 & \lambda_1 - \lambda_2 & \lambda_2 \end{pmatrix} a_{\ell_1\lambda_1,l_1}(d) a_{\ell_2\lambda_2,l_2'}(d)\end{aligned}\quad (2.12)$$

Влияние несферического (т.е. дипольного) потенциала молекулярного остова видно из таблицы 2.15, в которой даны значения Q -факторов некоторых переходов в зависимости от остова дипольного момента d .

Распределения СО по конечным состояниям для некоторых переходов показаны на рисунке 2.15 для разных значений d .

Как видно из таблицы 2.15 и результатов расчетов, зависимость СО для запрещенных переходов от дипольного момента намного сильнее таковой для разрешенных переходов. Это особенно легко видно для малых d , когда Q (а с ними и СО) в первом исчезающем порядке пропорциональны d^2 (см. 1.51).

Входящие в выражение (2.11) радиальные матричные элементы вычислялись тремя способами: в приближении QDT (1.178a), описанном в разделах 1.2.3 и 1.2.5, в квазикулоновском приближении модельного потенциала (MP), описанном в разделе E, а также в WKB-QDT модели Давыдкина-Зона (DZ), описанной в разделе J.

В следующих подразделах представлены примеры расчетов сил осцилляторов для различных переходов в молекулах NeH (таблица 2.17) и ArH (табли-

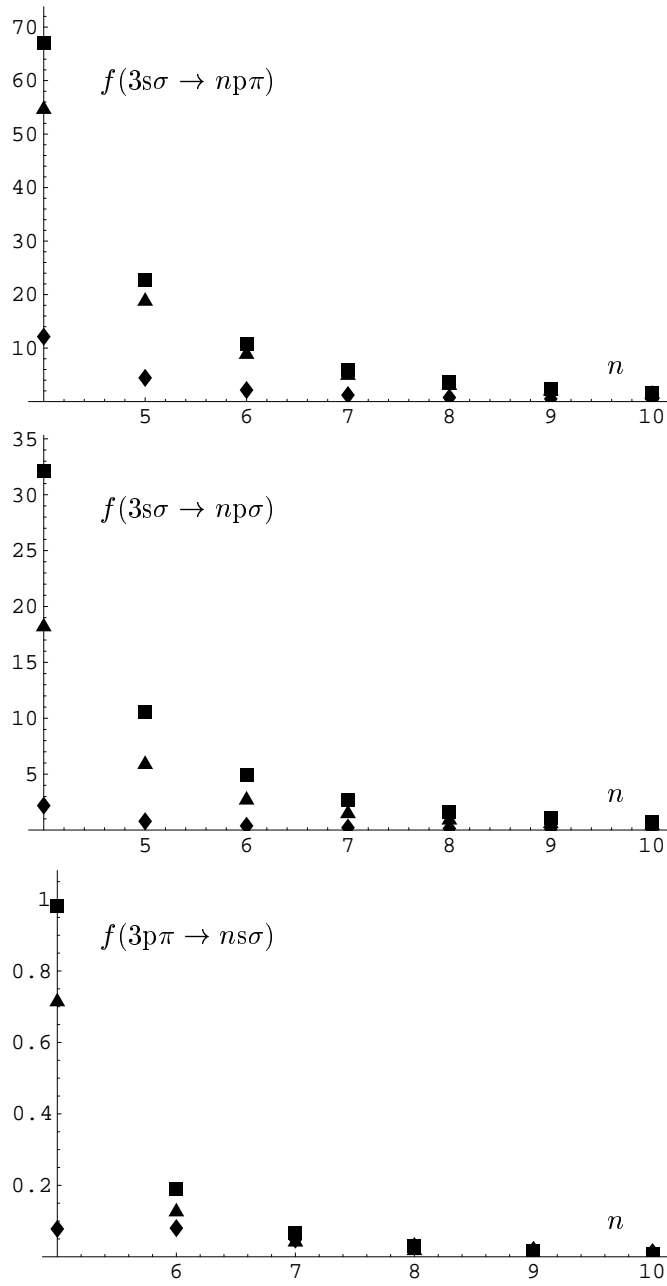


Рис. 2.15. Распределение сил осцилляторов (умноженных на 10^3) по ν для различных дипольных моментов (■: $d = 0.1$ а. е., ▲: $d = 1.0$ а. е., ◆: $d = 5.0$ а. е.)

цы 2.20, 2.21 и 2.22). Полностью эти расчёты опубликованы в работах [56, 57], перевод которых используется в тексте данного раздела.

Приведенные в таблицах 2.17 частоты переходов ω_{21} вычислялись по формуле Ридберга, поэтому ω_{21} чувствительны к значениям квантовых дефектов μ , и, следовательно, при сравнении вычисленных сил осцилляторов с экспериментом следует учитывать возможную погрешность в определении значений μ .

2.1.2.2. Результаты для NeH

В расчётах для молекулы NeH в данной работе используются два набора квантовых дефектов (см. таблицу 2.16), взятых из работ [202] и [203, табл. I]. Заметим, что приведённые в [203] *ab initio* расчеты квантовых дефектов $\mu(R)$ как функций межъядерного расстояния R позволяет простым образом учесть зависимость от R в расчётах СО путём замены $\mu \rightarrow \mu(R)$. Однако, как видно из таблицы 2.16, значения $\mu(R)$, полученные из разных источников сильно различаются даже для равновесного межъядерного расстояния $R = R_0$.

В таблице 2.17 приведен пример расчета некоторых переходов, рассмотренных в [200]. Приведенные в таблицах СО вычислены для дипольного момента $d = 1.147$ а. е. иона NeH⁺ [204]. Для сравнения в таблицах приводятся СО, вычисленные в [200] без учета дипольного момента в угловых факторах. Кроме того, приводятся расчеты для сил осцилляторов переходов, запрещенных в атомоподобной модели.

Таблица 2.15. Значение угловых Q -факторов для различных переходов в зависимости от дипольного момента остова

Переход	Дипольный момент остова d , а. е.							
	0 [200]	0.2	0.4	0.6	1.0	1.5	2.0	2.5
$\Sigma(s) \leftrightarrow \Sigma(s)$	0	0.017	0.062	0.119	0.232	0.337	0.409	0.462
$\Sigma(s) \leftrightarrow \Sigma(p)$	1/3	0.321	0.290	0.251	0.182	0.128	0.099	0.081
$\Sigma(s) \rightarrow \Pi(p)$	2/3	0.660	0.641	0.616	0.563	0.510	0.470	0.440
$\Sigma(s) \leftrightarrow \Sigma(d)$	0	0.001	0.003	0.005	0.009	0.009	0.007	0.005
$\Sigma(s) \rightarrow \Pi(d)$	0	0.001	0.004	0.008	0.014	0.016	0.015	0.013
$\Sigma(p) \leftrightarrow \Sigma(p)$	0	0.006	0.020	0.034	0.043	0.027	0.007	0.000
$\Sigma(p) \leftrightarrow \Sigma(d)$	4/15	0.266	0.265	0.264	0.264	0.263	0.255	0.237
$\Sigma(p) \rightarrow \Pi(p)$	0	0.007	0.025	0.050	0.102	0.154	0.191	0.216
$\Sigma(p) \rightarrow \Pi(d)$	2/5	0.400	0.399	0.399	0.403	0.416	0.428	0.436
$\Pi(p) \rightarrow \Sigma(s)$	1/3	0.330	0.320	0.308	0.282	0.255	0.235	0.220
$\Pi(p) \rightarrow \Sigma(p)$	0	0.003	0.013	0.025	0.051	0.077	0.095	0.108
$\Pi(p) \leftrightarrow \Pi(p)$	0	0.003	0.013	0.028	0.072	0.146	0.227	0.307
$\Pi(p) \rightarrow \Sigma(d)$	1/15	0.066	0.065	0.063	0.057	0.048	0.037	0.028
$\Pi(p) \leftrightarrow \Pi(d)$	2/5	0.398	0.394	0.386	0.366	0.329	0.292	0.260
$\Pi(p) \leftrightarrow \Delta(d)$	4/5	0.799	0.796	0.792	0.778	0.756	0.731	0.705
$\Sigma(d) \leftrightarrow \Pi(p)$	2/15	0.133	0.130	0.126	0.115	0.096	0.075	0.057
$\Pi(d) \rightarrow \Sigma(p)$	1/5	0.200	0.199	0.199	0.202	0.208	0.214	0.218

Таблица 2.16. Квантовые дефекты низколежащих состояний NeH

Состояние	μ из [202]	μ вычисл. с помощью [203]
$1^2\Sigma^+(3s)$	1.5647	1.7175
$3^2\Sigma^+(4s)$	1.5750	1.6740
$6^2\Sigma^+(5s)$	1.5513	1.6011
$2^2\Sigma^+(3p)$	0.8418	0.9272
$1^2\Pi^+(3p)$	0.8127	0.8418
$5^2\Sigma^+(4p)$	0.7662	0.8805
$3^2\Pi^+(4p)$	0.7388	0.8076
$4^2\Sigma^+(3d)$	-0.0208	0.0215
$2^2\Pi^+(3d)$	-0.0345	-0.0105
$1^2\Delta^+(3d)$	-0.0485	-0.0785
$7^2\Sigma^+(4d)$	-0.0568	
$4^2\Pi^+(4d)$	-0.0708	
$2^2\Delta^+(4d)$	-0.0936	

Таблица 2.17. Силы осцилляторов (умноженные на 10^3) для переходов из состояния $1^2\Sigma^+(3s)$ NeH

Конечное состояние	$d = 0$ [200]	$d = 1.147$ а. е.; кв.дефекты μ из [202]	$d = 1.147$ а. е.; кв.дефекты μ из [203]	$\omega_{21}, \text{см}^{-1}$	MP	BD	DZ	$\omega_{21}, \text{см}^{-1}$	MP	BD	DZ
$3^2\Sigma^+(4s)$	0	34607	31.6	31.6	39.	39.	46436	19.9	17.8	23.5	
$6^2\Sigma^+(5s)$	0	44042	6.59	5.97	10.	10.	57221	3.08	1.97	4.18	
$2^2\Sigma^+(6s)$	0	47723	2.66	2.32	5.07	5.07	61049	1.31	0.806	2.31	
$2^2\Sigma^+(7s)$	0	49572	1.35	1.15	3.17	3.17	62955	0.683	0.405	1.51	
$2^2\Sigma^+(8s)$	0	50629	0.785	0.649	2.22	2.22	64040	0.402	0.231	1.09	
$2^2\Sigma^+(9s)$	0	51290	0.498	0.403	1.67	1.67	64716	0.256	0.144	0.835	
$2^2\Sigma^+(10s)$	0	51731	0.336	0.267	1.32	1.32	65165	0.174	0.0958	0.668	
$2^2\Sigma^+(3p)$	255.	29709	125.	150.	159.	159.	41180	110.	134.	146.	
$5^2\Sigma^+(4p)$	29.5	42775	14.4	16.3	19.6	19.6	55444	14.3	15.9	20.	
$2^2\Sigma^+(5p)$	9.45	47146	4.62	5.24	7.34	7.34	60254	4.77	5.2	7.78	
$2^2\Sigma^+(6p)$	4.3	49262	2.11	2.39	3.94	3.94	62533	2.2	2.39	4.28	
$2^2\Sigma^+(7p)$	2.35	50444	1.15	1.31	2.53	2.53	63790	1.21	1.3	2.79	
$2^2\Sigma^+(8p)$	1.43	51171	0.701	0.796	1.8	1.8	64555	0.739	0.794	2.	
$2^2\Sigma^+(9p)$	0.94	51650	0.46	0.523	1.37	1.37	65056	0.486	0.521	1.53	

Таблица 2.17. Продолжение таблицы 2.17

Конечное состояние	$d = 0$ [200]	$d = 1.147$ а. е.; кв.дефекты μ из [202]	$d = 1.147$ а. е.; кв.дефекты μ из [203]	$\omega_{21}, \text{см}^{-1}$	MP	BD	DZ	$\omega_{21}, \text{см}^{-1}$	MP	BD	DZ
$2^2\Sigma^+(10p)$	0.65	51930	0.319	0.363	1.09	65401	0.337	0.361	1.23		
$1^2\Pi(3p)$	510	30331	418.	414.	447.	43160	354.	301.	346.		
$3^2\Pi(4p)$	63.2	42950	51.8	52.3	66.9	55953	54.5	48.	66.9		
$2^2\Pi(5p)$	20.7	47225	17.	18.	27.4	60477	19.	17.4	29.5		
$2^2\Pi(6p)$	9.54	49304	7.82	8.49	15.3	62650	9.01	8.38	17.1		
$2^2\Pi(7p)$	5.31	50469	4.29	4.72	10.	63859	5.01	4.71	11.4		
$2^2\Pi(8p)$	3.2	51187	2.62	2.91	7.22	64599	3.09	2.92	8.32		
$2^2\Pi(9p)$	2.1	51660	1.73	1.93	5.51	65085	2.04	1.94	6.41		
$2^2\Pi(10p)$	1.46	51989	1.2	1.35	4.39	65422	1.42	1.35	5.14		
$4^2\Sigma^+(3d)$	0	41243	2.84	3.89	4.29	54351	1.76	3.23	3.82		
$7^2\Sigma^+(4d)$	0	46600	1.05	1.16	1.57	59787	0.733	1.24	1.63		
$2^2\Sigma^+(5d)$	0	48977	0.518	0.576	0.864	62293	0.367	0.603	0.87		
$2^2\Sigma^+(6d)$	0	50277	0.293	0.326	0.54	63650	0.209	0.339	0.533		

Как видно из таблицы 2.17, для переходов $\Sigma(p) \leftrightarrow \Sigma(s)$ имеются значительные отличия от атомоподобной модели, поскольку угловой фактор для этих переходов уменьшается почти вдвое при изменении дипольного момента от нуля до используемого значения $d = 1.147$ а. е. (см. таблицу 2.15).

2.1.2.3. Результаты для ArH

Основное состояние $X^2\Sigma^+(4s)$ молекул ArH и ArD является несвязывающим, а наинизшее связывающее состояние этих молекул — первое возбужденное $A^2\Sigma^+(5s)$ состояние (в классификации объединенного атома). В работе [201] с помощью метода модельного потенциала Саймонса [205, 206] (см. раздел E) были рассчитаны вероятности нескольких переходов между ридберговскими состояниями ArH в модели сферически-симметричного потенциала остова (“атомоподобное” приближение). В данном разделе проводятся аналогичные расчёты с учётом дипольного момента остова, из-за которого, в частности, отличны от нуля СО переходов (например, $s \rightarrow s$, $s \rightarrow d$ и др.), запрещенных в атомоподобном приближении (и поэтому не рассмотренных в [201]).

Данные по дипольному моменту остова (молекулярного иона ArH^+) собраны в таблице 2.18, из которой видно, что значения d , полученные различными авторами, лежат между 2 D и 3 D; поэтому вычисления СО в данном разделе проводятся для обоих этих значений.

При вычислениях использовались три различных набора данных по квантовым дефектам ридберговских состояний ArH, заимствованных из различных источников. Эти наборы данных приведены в таблице 2.19 вместе с ионизационными потенциалами низшего связывающего состояния $^2\Sigma^+(5s)$, заимствованные из тех же источников. Для сравнения приводятся также квантовые дефекты изоэлектронного объединенного атома (калия).

Таблица 2.18. Данные по дипольному моменту AgH^+

ссылка	метод	d, D
[207]	<i>Ab initio</i> MO расчеты	2.2(1)
[208]	(a) из экспериментальных g -факторов основного колебательного состояния	2.84(59)
	(b) из g -факторов, экстраполяция [209]	2.95(59)
	(c) из g -факторов, экстраполяция [210]	3.35(59)
	(d) приняты как наиболее удовлетворительные	3.0(3)
[211]	<i>Ab initio</i> CI расчеты для межъядерного расстояния $R_0 = 2.4$ а. е.	
	(a) в системе отсчета, связанной с Ag	2.2467
	(b) с поправкой $-2.4/41$ а. е. в системе центра масс	2.0979
[212]	Из экспериментального ридберговского спектра на основе точного решения уравнения Шредингера для кулоно-дипольного потенциала [98]	2.8(4)
[213]	Из экспериментальной аппроксимации	
	(a) чисто вращательных спектров	2.07(40)
	(b) вращательных и вращательно-колебательных спектров	2.12(55)
[214]	MP4(SQD)	1.9283
[215]	MR-CI	2.49

Таблица 2.19. Квантовые дефекты низковозбужденных состояний ArH. *M*: (SC)²-CAS-SDCI расчеты [201], *P&T*: MRD-CI расчеты [216], *D*: эксперимент [212].

состояние	Источники данных по ArH			К атом
	<i>M</i>	<i>P&T</i>	<i>D</i>	
$^2\Sigma^+(5s)$	2.941	3.000	3.003	2.201
$^2\Sigma^+(6s)$	3.066	3.281	3.175	2.222
$^2\Sigma^+(7s)$	2.987	3.451		2.250
$^2\Sigma^+(4p)$	1.610	1.768	1.737	1.727
$^2\Pi(4p)$	1.620	1.803	1.738	
$^2\Sigma^+(5p)$	1.483	1.871	1.681 ^a	1.720
$^2\Pi(5p)$	1.515	1.958	1.701 ^a	
$^2\Sigma^+(6p)$	1.364	2.235	1.653 ^a	1.716
$^2\Pi(6p)$	1.375	2.216	1.679 ^a	
$^2\Sigma^+(3d)$	-0.234	0.056	-0.130	0.156
$^2\Pi(3d)$	0.044	0.303	0.250	
$^2\Delta(3d)$	-0.061	0.137	0.085	
$^2\Sigma^+(4d)$	-0.409	0.383	-0.162	0.213
$^2\Pi(4d)$	0.020	0.499	0.287	
$^2\Delta(4d)$	-0.101	0.366		
$^2\Sigma^+(4f)$	-0.104	0.417	0.017	0.007
$^2\Pi(4f)$	-0.096	0.383	0.011	
$^2\Delta(4f)$	-0.081	0.348	-0.004	
$^2\Phi(4f)$	-0.106	0.330	-0.027	
IP of the $^2\Sigma^+(5s)$ state (in eV)	3.209	3.4	3.413	

^a состояния, не обнаруженные для ArH в [212], использованы значения для ArD

Энергии переходов между ридберговскими состояниями ArH даны в таблицах 2.20, 2.21, 2.22, которые демонстрируют достаточно высокую чувствительность частот ω_{21} переходов к значениям квантовых дефектов μ . Зависимость от μ входит также и в радиальные функции (1.178a), поскольку значение $\nu - \tilde{\ell} - 1$ (точнее, ближайшее целое к нему) определяет число узлов радиальной функции. Это число, в свою очередь, может значительно повлиять на величину радиального интеграла (2.11), особенно для проникающих s- и p-состояний, квантовые дефекты которых велики (см. таблицу 2.19). При сопоставлении экспериментальных данных с QDT-расчётами следует иметь в виду такую чувствительность CO к величинам μ ; поэтому расчёты CO в данном разделе проводятся для всех указанных в таблице 2.19 наборов данных по квантовым дефектам. Результаты содержатся в таблицах 2.20, 2.21, 2.22.

Таблица 2.20. Силы осцилляторов электронных переходов в молекуле AgH из состояния $^2\Sigma^+(5s)$ (умножены на 10^3). Источники данных для квантовых дефектов те же, что и в таблице 2.19.

Переход	$d = 0$ [201]			$d = 2.0$ D			$d = 3.0$ D		
	M	$P\&T$	D	M	$P\&T$	D	M	$P\&T$	D
$^2\Sigma^+(6s) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				61.395	108.130	73.291	96.682	170.277	115.415
$^2\Sigma^+(7s) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				8.920	10.757		14.046	16.940	
$^2\Sigma^+(4p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	281.500	112.900	221.800	194.015	132.329	152.059	142.067	95.942	110.595
$^2\Sigma^+(5p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	2.000	14.800	18.500	1.736	47.222	3.303	0.926	38.382	3.252
$^2\Sigma^+(6p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	0.024	1.800	7.600	2.758	26.807	1.177	1.821	19.926	1.161
$^2\Sigma^+(3d) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				7.940	12.760	9.330	10.355	16.372	12.136
$^2\Sigma^+(4d) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				1.279	0.108	1.912	1.680	0.170	2.460
$^2\Pi(4p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	546.900	452.200	442.200	259.426	155.440	210.297	238.359	144.373	194.226
$^2\Pi(5p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	9.230	4.100	46.500	1.508	96.417	4.343	1.853	81.613	2.991
$^2\Pi(6p) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$	0.173	0.030	18.300	3.985	36.302	1.626	3.934	32.598	1.125
$^2\Pi(3d) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				10.085	9.076	9.676	13.496	12.081	12.900
$^2\Pi(4d) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				0.916	0.787	0.040	1.212	1.083	0.048
$^2\Sigma^+(4f) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				0.005	0.044	0.013	0.015	0.120	0.038
$^2\Pi(4f) \rightarrow ^2\Sigma^+(5s)$				0.004	0.030	0.009	0.011	0.083	0.024

Таблица 2.21. Силы осцилляторов электронных переходов в молекуле AgN из состояния $^2\Pi(4p)$ (умножены на 10^3). Источники данных для квантовых дефектов те же, что и в таблице 2.19.

Переход	$d = 0$ [201]			$d = 2.0$ D			$d = 3.0$ D		
	M	$P&T$	D	M	$P&T$	D	M	$P&T$	D
$^2\Sigma^+(6s) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	117.100	26.400	118.800	352.441	320.844	315.984	339.198	310.468	305.667
$^2\Sigma^+(7s) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	11.100	7.600		34.262	8.912		32.977	8.178	
$^2\Sigma^+(5p) \rightarrow ^2\Pi(4p)$				4.693	22.041	9.931	9.646	41.539	19.536
$^2\Sigma^+(6p) \rightarrow ^2\Pi(4p)$				0.236	4.089	2.227	0.609	6.724	4.457 ₅
$^2\Sigma^+(3d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	132.300	177.000	125.900	160.997	171.562	158.714	150.337	158.281	148.386
$^2\Sigma^+(4d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	15.700	0.200	9.500	22.360	7.915	20.048	20.934	8.770	18.072
$^2\Pi(5p) \rightarrow ^2\Pi(4p)$				3.325	17.905	6.063	6.922	37.766	12.749
$^2\Pi(6p) \rightarrow ^2\Pi(4p)$				0.112	2.740	1.357	0.224	5.871	2.858
$^2\Pi(3d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	309.600	255.400	259.300	520.197	404.302	420.528	494.003	383.796	398.024
$^2\Pi(4d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	0.200	1.900	4.800	4.871	87.033	10.821	3.611	89.561	12.585
$^2\Delta(3d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	702.300	582.300	653.700	1143.270	1073.340	1097.210	1135.570	1071.520	1091.970
$^2\Delta(4d) \rightarrow ^2\Pi(4p)$	12.900	9.400		61.080	31.844		59.578	32.272	

Таблица 2.22. Силы осцилляторов электронных переходов в молекуле AgH из состояния ${}^2\Sigma^+(4p)$ (умножены на 10^3). Источники данных для квантовых дефектов те же, что и в таблице 2.19.

Переход	$d = 0$ [201]			$d = 2.0$ D			$d = 3.0$ D		
	M	$P\&T$	D	M	$P\&T$	D	M	$P\&T$	D
${}^2\Sigma^+(6s) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	119.000	527.300	119.000	118.798	112.864	102.998	82.582	78.106	71.042
${}^2\Sigma^+(7s) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	11.100	13.500		11.325	2.140		7.862	1.583	
${}^2\Sigma^+(5p) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$				2.305	12.681	4.497	2.189	11.871	4.225
${}^2\Sigma^+(6p) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$				0.103	1.860	0.981	0.100	1.737	0.917
${}^2\Sigma^+(3d) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	529.100	73.600	503.500	331.115	356.195	322.247	325.975	348.930	317.258
${}^2\Sigma^+(4d) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	60.800	21.000	37.900	45.349	20.612	42.492	44.614	20.159	42.295
${}^2\Pi(5p) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$				2.400	14.718	4.020	3.126	21.045	5.380
${}^2\Pi(6p) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$				0.072	1.857	0.878	0.064	2.927	1.148
${}^2\Pi(3d) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	612.500	536.000	517.900	264.933	196.569	214.712	264.946	194.552	213.327
${}^2\Pi(4d) \rightarrow {}^2\Sigma^+(4p)$	0.090	6.700	9.700	2.936	49.997	3.906	3.367	48.109	3.396

Экспериментальные данные по СО в ArH имеются лишь для нескольких переходов, рассмотренных в [216], которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Приведенные в данном разделе данные, как видно из таблиц 2.20, 2.21, 2.22, в некоторых случаях очень близки к результатам работы [216]. Подчеркнём, что в условиях, когда даже квантовые дефекты, приводимые в разных источниках, сильно отличаются друг от друга, невозможно ожидать хорошего согласия с теми же источниками для сил осцилляторов. Тем не менее, в работе [217] отмечается, что QDT-расчёты с учётом дипольного момента несколько ближе результатам *ab initio* расчётов.

Заметим, что СО переходов с участием состояний 4f ранее не публиковались; для этих переходов отличия между источниками данных по квантовым дефектам меньше, чем для других состояний. Это связано с малостью их квантовых дефектов непроникающих 4f орбиталей.

2.2. Подслучаи Хунда для ротационно-ридберговских состояний

Важную роль в исследованиях по атомной и молекулярной спектроскопии играют схемы связи угловых моментов, входящих в ту или иную атомно-молекулярную систему. Так, в атомах часто используются, например, приближения *LS*-, *jj*- и *Jk*-связей [155]. Для молекул схемы связи классифицируются согласно т. н. случаям Хунда [218]. Классификация Хунда является достаточно общей, применимой как для основных, так и для возбужденных молекулярных состояний. Однако для высоковозбужденных (ридберговских) состояний естественным образом возникает представление о молекуле как о системе двух взаимодействующих частиц: остова и ридберговского электрона (далее — просто электрона). Как остов, так и электрон обладают своими орбитальными и спиновыми моментами; остов, кроме того характеризуется также враща-

тельным моментом ядер. Наличие всех этих моментов приводит к намного большему разнообразию возможных схем их связи, чем это имеет место для классических случаев Хунда. Другими словами, для ридберговских молекул классификация Хунда может быть детализирована с учетом всех возможных схем связи внутримолекулярных моментов, что и является целью данной работы.

Из-за несферической симметрии потенциала остова угловой момент электрона в полярной молекуле нельзя считать хорошим квантовым числом. Поэтому возникают очевидные трудности при применении стандартной техники углового момента. В данном разделе проводится учет несферического (дипольного) потенциала молекулярного остова на основе результатов, приведённых в главе 1, и для рассмотренных в главе 1 ротационно-ридберговских состояний предлагается новая классификация связи моментов, в которой обычные случаи Хунда подразделяются на 31 различных схем связи.

Может показаться, что некоторые из этих подслучаев не описывают никакую наблюдаемую в реальных экспериментах ситуацию. Тем не менее, мы приводим такие подслучаи для полноты классификации (достаточно вспомнить, что, например, классический случай (e) Хунда долгое время считался не встречающимся в эксперименте [218]). Кроме того, волновые функции подобных подслучаев могут оказаться удобным базисом для проведения вычислений, описывающих ту или иную реальную молекулу. Проведенная в работе детализация случаев Хунда для ротационно-ридберговских состояний полярных молекул позволяет выделить в аналитическом виде зависимости различных молекулярных матричных элементов от вышеуказанных моментов и/или их проекций для большого количества вариантов схем связи. При сравнении с экспериментом это даст возможность, выбирая между большим числом теоретических моделей, судить о реализации той или иной схемы в конкретном эксперименте, а, следовательно, и судить о сравнительной величине различ-

ных внутримолекулярных взаимодействий.

2.2.1. Система обозначений

Следуя [219], мы будем обозначать эти схемы следующим образом. На первом месте будем писать букву, соответствующую случаю Хунда для молекулы в целом; нижний индекс при первой букве обозначает порядковый номер подслучая в нашей классификации. Вторая буква соответствует случаю Хунда для остова. Она (как и другие связанные с остовом величины) снабжена верхним индексом “+”. Для подслучаев, в которых остов не характеризуется никаким определенным случаем Хунда, вместо второй буквы будем писать нуль. Таким образом получаются по четыре подслучая Хунда (*a*), (*b*) и (*c*), одиннадцать подслучаев (*d*) и восемь подслучаев (*e*).

Отдельные типы связей уже рассматривались ранее. Так, в работе [220] для ридберговских состояний были рассмотрены 4 схемы связи, относящиеся к случаю (*d*). Если не учитывать ядерный спин, они совпадают с нашими подслучаями d_3a^+ , d_10^+ , d_1b^+ . Простейшие схемы связи случаев (*b*) и (*d*) использовались в работах [221, 222]. Им соответствуют наши подслучаи b_1b^+ и d_3b^+ . Случай Хунда (*e*) рассматривался в работе [223], где использовалась схема связи, аналогичная нашему подслучаю ea^+ .

Ниже приводятся обозначения для всех молекулярных моментов, рассматриваемых в данном разделе. Перед каждым моментом в скобках дано обозначение его проекции на молекулярную ось.

$(\Omega)J$ — полный момент молекулы, включающий спин остова и спин ридберговского электрона.

$(\Lambda)N$ — полный момент молекулы за вычетом спинов электрона и остова ($J = N + S$). Заметим, что, хотя обозначение N может включать вращательный момент молекулы, для двухатомных молекул Λ совпадает со ζ -проекцией

орбитального электронного момента молекулы.

$(\Sigma)S$ — полный молекулярный спин.

$(\Omega^+)J^+$ — полный момент остова.

$(\Lambda^+)L^+$ — электронный орбитальный момент остова.

$(\Lambda^+)N^+$ — момент остова без учёта спина остова ($J^+ = N^+ + S^+$). Как и выше, хотя обозначение N^+ может включать вращательный момент остова, для двухатомных молекул Λ^+ совпадает со ζ -проекцией орбитального момента L^+ .

$(\Sigma^+)S^+$ — спин остова.

$(\omega)j$ — полный момент электрона.

$(\lambda)l$ — орбитальный момент электрона (в случаях, когда он сохраняется).

Поскольку в большинстве случаев сохраняется не момент электрона, но квазимомент, схемы сложения, подобные $N = N^+ + \tilde{l}$ следует понимать в смысле формулы (1.94).

$(\sigma)s$ — спин электрона. Буквенное обозначение вводится лишь для наглядности; ниже везде подразумевается $s = \frac{1}{2}$.

$(\overline{\Sigma^+})\overline{S^+}$ — полный момент молекулы за вычетом спина остова: $J = \overline{S^+} + S^+$. Здесь и далее обозначение \overline{x} , где x — момент из вышеприведенного списка, заимствовано из булевой алгебры. Оно указывает на “отсутствие” момента x в полном молекулярном моменте: $J = x + \overline{x}$. Аналогичные замечания относятся и к проекции ξ момента x на молекулярную ось ζ .

$(\overline{\sigma})\overline{s}$ — полный момент молекулы за вычетом спина электрона: $J = \overline{s} + s$.

$(\overline{\lambda})\overline{l}$ — полный момент молекулы за вычетом орбитального момента электрона: $J = \overline{l} + l$.

$(\overline{\Lambda^+})\overline{N^+}$ — момент, образованный сложением l и S .

$(\omega^+)j^+$ — момент, образованный сложением l и S^+ .

M_x — проекция момента x из приведенного выше списка на ось z лабораторной системы.

m_x — то же для момента x , относящегося только к электрону.

Предлагается следующее символическое обозначение для схем связи ротационно-ридберговских состояний. Подобно соответствующему обозначению для атомов, оно имеет форму $xu[z]$, где x, u — моменты из вышеприведенного списка, а z является их векторной суммой (A.1). В свою очередь, один из моментов, например, x , тоже может являться векторной суммой: $x_1x_2[x]u[z]$. При сохранении ζ -проекций $\xi_1, \xi_2 \dots$ моментов $x_1, x_2 \dots$ будем записывать их под буквами $x_1, x_2 \dots$; при этом будем заключать проекции $\xi_1, \xi_2 \dots$ в круглые скобки, если соответствующие им моменты $x_1, x_2 \dots$ входят в некоторый момент x по схеме (A.6) $\left| \begin{array}{ccc} x_1 & x_2 & \dots & x \\ (\xi_1 & \xi_2) & & \xi \end{array} \right\rangle$. Такая ситуация типична для случаев Хунда (a) или (c); при сохранении ζ -проекции ξ как правило имеем $\xi = \xi_1 + \xi_2 + \dots$.

Ниже для удобства приводятся краткие сведения о классических случаях Хунда; вводятся необходимые обозначения, с помощью которых далее приводится классификация возможных схем связи для ротационно-ридберговских состояний.

2.2.2. Классические случаи Хунда

Классификация молекулярных состояний зависит от спиновых взаимодействий: например, спин-орбита, спин-ось, спин-вращательного и т. д. Рассмотрение соотношений между этими взаимодействиями приводит к возникновению пяти общеизвестных случаев Хунда [88, 89, 218, 224–226].

Случай (a). И орбитальный, и спиновый моменты сильно привязаны к молекулярной оси ζ , их ζ -проекции Λ и Σ сохраняются. Сохраняется также и проекция $\Omega = \Lambda + \Sigma$ полного момента J молекулы. При этом молекулярные состояния имеют вид

$$\left| v \begin{array}{cc} S & J \\ \Lambda & \Sigma \end{array} M_J, \Omega \right\rangle = \left| v \begin{array}{c} \Lambda \\ \Sigma \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle,$$

где $|v_\Lambda\rangle$ обозначает электронные состояния молекулы, характеризующиеся сохраняющимся значением проекции Λ ; v обозначает остальные квантовые числа. Для наших целей они интереса не представляют, поэтому в последующих формулах будем опускать их. M_J есть проекция полного молекулярного момента J на лабораторную ось z .

Случай (b). Орбитальный момент сильно связан с молекулярной осью ζ ; проекция Λ сохраняется. Взаимодействие “спин-ось” много меньше спин-вращательного, так что Σ не сохраняется и молекулярные состояния

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{c} NS \\ \Lambda \end{array} \left[\begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right] \right\rangle \\ &= \sum_{M_N M_S} \left\langle \begin{array}{c} S \ N \\ M_S \ M_N \end{array} \left| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ M_S \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N \\ M_N, \Lambda \end{array} \right\rangle \right. \end{aligned}$$

строятся по схеме связи (A.1) (подчеркнем, что в случае (a) молекулярный спин S , обладая ζ -проекцией Σ , также входит в полный момент J , но по схеме связи (A.6)).

Случай (c). Спин-орбитальное взаимодействие намного превышает взаимодействие “ось-орбита”. Состояние $\left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle$ молекулы в случае (c) характеризуется минимальным набором квантовых чисел. Сохраняющимся квантовым числом является ζ -проекция Ω полного момента, а проекции S и Λ по отдельности не сохраняются. Более детальное описание случая (c) возможно, если явным образом ввести ридберговский электрон. В этом случае проекции σ , λ спина s и орбитального момента l электрона по отдельности не сохраняются, сохраняется лишь проекция ω полного момента $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ электрона:

$$\begin{aligned} \left| \begin{array}{c} j \ J \\ \omega \ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle &= \left| v_\Omega \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j \\ \omega \end{array} \right\rangle, \\ \left| \begin{array}{c} j \\ \omega \end{array} \right\rangle &\equiv \sum_{\sigma \lambda} \left\langle \begin{array}{c} s \ l \\ \sigma \ \lambda \end{array} \left| \begin{array}{c} \omega \\ j \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ \sigma \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} l \\ \lambda \end{array} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Случай (d). Как правило, случаи (d) и (e) рассматриваются только при наличии высоковозбужденного (ридберговского) электрона. В случае (d) взаимодействие “спин-орбита” и “ось-орбита” много меньше взаимодействия орбитального момента электрона с вращением остова. Этот случай реализуется, например, для ридберговского электрона, угловой момент которого отвязан от молекулярной оси. Типичное молекулярное состояние имеет вид

$$\left| \begin{matrix} N l \\ \Lambda \quad M_J \end{matrix} \right| \left[\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \right] \rangle = \sum_{M_N m_l} \left\langle \begin{matrix} N l \\ M_N m_l \end{matrix} \left| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N \\ M_N, \Lambda \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} l \\ m_l \end{matrix} \right\rangle$$

Спин s ридберговского электрона и спин S^+ молекулярного остова могут быть включены различными способами, которые подробнее рассматриваются далее.

Случай (e). В этом случае взаимодействие “ось-орбита”, как и в случае (c), много меньше спин-орбитального, однако проекция ω электронного момента j не сохраняется из-за его сильного взаимодействия с вращением остова. Не сохраняется также и ζ -проекция Ω полного момента J . Сохраняющейся величиной является ζ -проекция Ω^+ полного момента J^+ молекулярного остова. В данном разделе будет использоваться состояние вида

$$\begin{aligned} \left| \begin{matrix} J^+ j \\ \Omega^+ \quad M_J \end{matrix} \right| \left[\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} \right] \rangle &= \\ \sum_{M_{J^+} m_j} \left\langle \begin{matrix} J^+ j \\ M_{J^+} m_j \end{matrix} \left| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+}, \Omega^+ \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ m_j \end{matrix} \right\rangle &= \\ \sum_{\Omega \omega} (-1)^{J^+ - J - \omega} \left\langle \begin{matrix} j J \\ -\omega \Omega \end{matrix} \left| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^+ \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} J \\ M_J, \Omega \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ \omega \end{matrix} \right\rangle, & \\ \left| \begin{matrix} j \\ m_j \end{matrix} \right\rangle &= \sum_{m_l m_s} \left\langle \begin{matrix} l s \\ m_l m_s \end{matrix} \left| \begin{matrix} j \\ m_j \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} l \\ m_l \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} s \\ m_s \end{matrix} \right\rangle, \end{aligned}$$

которое отличается от использованного в [223] состояния фазовым множителем $(-1)^{J-j+\Omega^+}$, а от состояния, использованного в случае (a⁺e) [219] — фазовым множителем $(-1)^{J-J^++j}$.

2.2.3. Характерные энергии внутримолекулярных взаимодействий.

Классификационные схемы подслучаев Хунда

Подразделение на подслучаи Хунда, данное в следующем разделе, проводится в соответствии с соотношениями между энергиями внутримолекулярных взаимодействий. Для характеристических энергий этих взаимодействий будем использовать следующие обозначения.

W_{xy} — энергия взаимодействия моментов x и y , приводящего к их связыванию по схеме векторного сложения. Как правило, операторы таких взаимодействий можно считать скалярными произведениями $A_{xy}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{y})$, где A_{xy} есть соответствующая константа взаимодействия. Например, взаимодействие W_{N+l} электрона с вращениями остова ($x = N^+$, $y = l$) определяется как среднее значение оператора $B_\eta(N^+ \cdot l)$; при этом константа взаимодействия B_η есть вращательная константа остова. Для спин-орбитального взаимодействия электрона ($x = l$, $y = s$) имеем (M.3):

$$W_{ls} = \frac{\langle (l \cdot s) \rangle}{l(l+1)(2l+1)} \frac{\alpha^2 Z^4}{\nu^3} R_y,$$

где $\alpha \simeq 1/137$ — постоянная тонкой структуры, ν — главное квантовое число ридберговского электрона. Угловые скобки обозначают усреднение по состоянию $|\nu\ell\rangle$. Напомним, что $W_{ls} = 0$ для состояний с $\ell = 0$.

W_ξ — энергия взаимодействия момента x с осью молекулы, приводящего к сохранению проекции ξ момента x на молекулярную ось ζ . Существуют простые модельные гамильтонианы, описывающие подобные взаимодействия “момент-ось”. Например, оператор спин-осевого взаимодействия можно выбрать в виде [88]

$$A_\Sigma^{(1)} \widehat{S}_\zeta + A_\Sigma^{(2)} \widehat{S}_\zeta^2.$$

Для взаимодействия, приводящего к сохранению проекции Ω^+ полного момента остова (при несохраняющихся проекциях Λ^+ и Σ^+ его орбитального и спи-

нового моментов, что имеет место в случае (c^+) можно считать $W_{\Omega^+} = W_{L+S^+}$.

Согласно общим правилам квантовой механики, количественную оценку для W_{ξ} можно получить, положив W_{ξ} равной интервалу между уровнями с соседними значениями ξ . Это легко сделать, например, для W_{λ} при небольших d . Используя (1.65) и (1.62), получаем:

$$W_{\lambda} \sim \frac{3d^2Z^2}{2\nu^3} \frac{2\lambda + 1}{\ell(\ell + 1)(4\ell^2 - 1)(2\ell + 3)} \text{Ry}.$$

Эту величину имеет смысл трактовать как меру взаимодействия ось–электронная орбита. Оценку для спин-осевого взаимодействия можно получить из (M.6):

$$W_{\sigma} \sim \frac{3Z^5 d^2 \lambda}{2\nu^3 \ell^5}. \quad (2.14)$$

Для оценки других энергий взаимодействия можно привлекать различные качественные или *ab initio* методы молекулярных расчётов, либо использовать непосредственные экспериментальные оценки. Как следует из результатов раздела 2.2.2, в основе классификации молекулярных схем связи может лежать подразделение на RBOA и IRBOA. Поскольку первое характеризуется сохранением ζ -проекции λ орбитального момента электрона, к нему относятся случаи (a) и (b). В условиях IRBOA орбитальный момент связывается векторной связью и, следовательно, λ не сохраняется. Для систем без спина, которые только и рассматривались в разделе 2.2.2, это означает реализацию случая Хунда (d). Аналогичным образом при учёте спинов случай (c) следует отнести к RBOA, а случай (e) — к IRBOA. Эта предварительная классификация (т. е. связь между классификацией Хунда и подразделением на RBOA и IRBOA) отражена на таблице 2.23.

Разделение случаев Хунда на подслучаи изображено на схемах 2.24a, 2.24b, 2.24c, 2.24d, 2.24e в виде “деревьев”; эти схемы являются дальнейшей детализацией предварительной классификации, данной в таблице 2.23. “Ветви деревьев” на схемах 2.24 обозначены соответствующими соотношениями

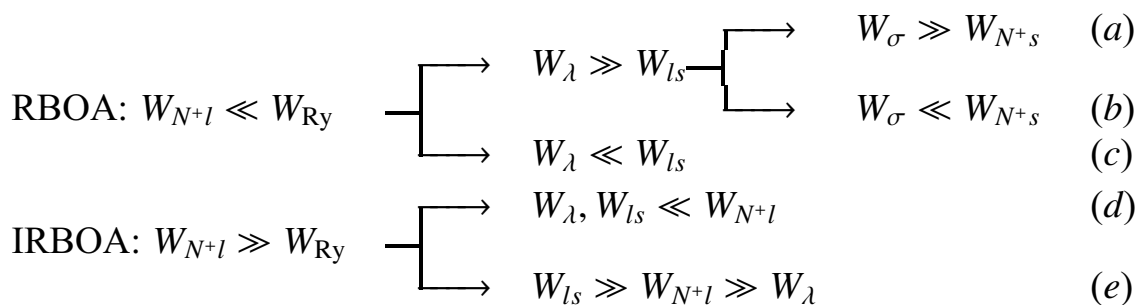


Таблица 2.23. Связь между классификацией Хунда и подразделением на RBOA и IRBOA. Выражения для энергий W внутримолекулярных взаимодействий приведены в разделе 2.2.3.

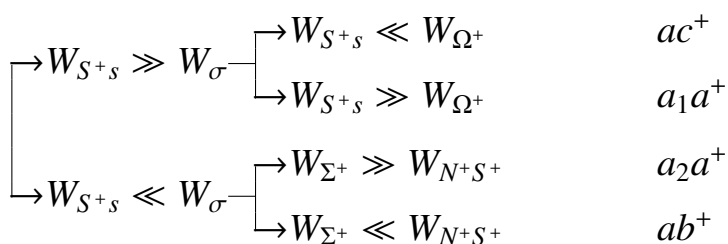


Таблица 2.24а. (а)-подслучаи Хунда

между вышеупомянутыми характеристическими энергиями.

Ниже, в разделах 2.2.4 и 2.2.5 приводятся явные выражения для молекулярных состояний каждого из рассмотренных подслучаев. В этих выражениях, однако, зависимость от радиальных переменных опущена; она может легко быть восстановлена на основе результатов раздела 1.1.

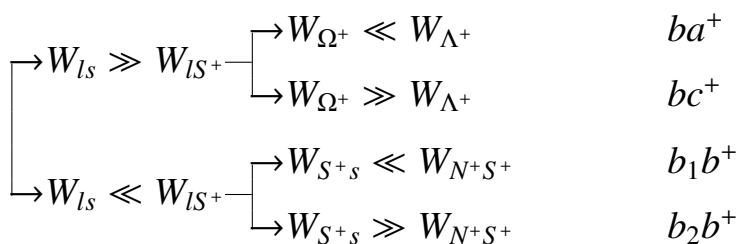


Таблица 2.24b. (b)-подслучаи Хунда

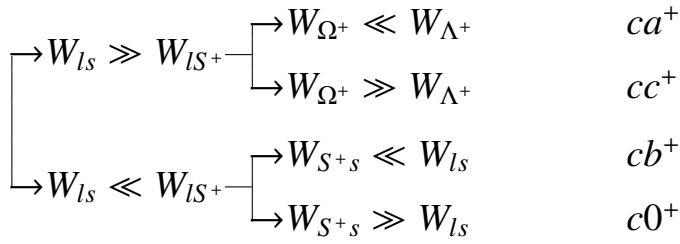


Таблица 2.24с. (с)-подслучаи Хунда

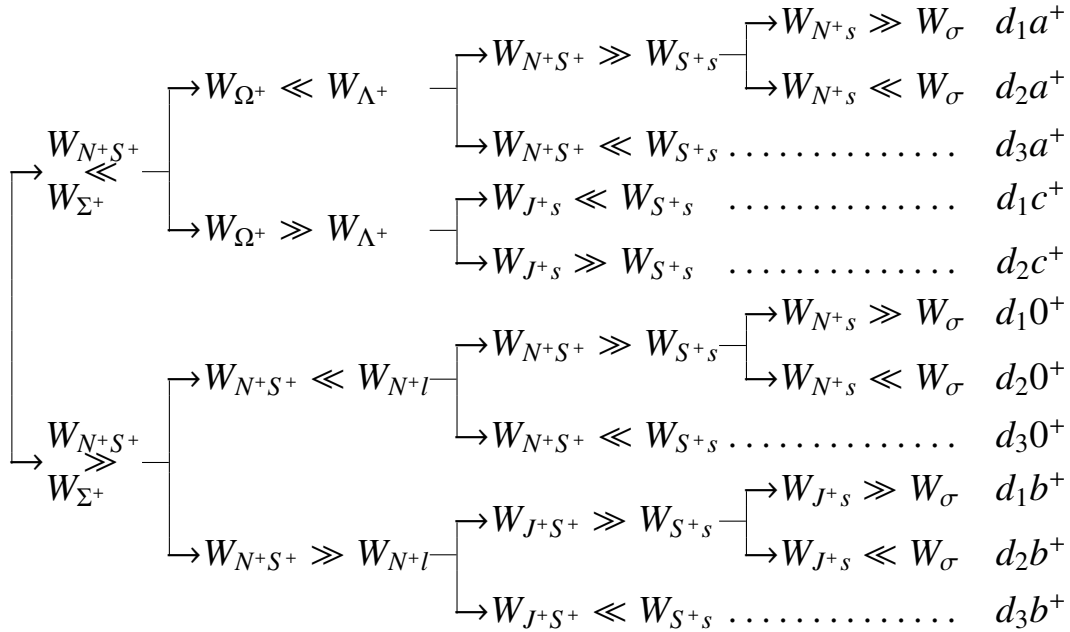


Таблица 2.24d. (d)-подслучаи Хунда

2.2.4. Подслучаи Хунда в РВО-приближении

Без учёта спинов электрона и остова РВОА-состояния характеризуются квантовыми числами $\tilde{\ell}$, λ , N , Λ^+ , $\Lambda = \Lambda^+ + \lambda$:

$$\begin{aligned} \left| \begin{array}{l} \tilde{\ell} \quad N \\ \lambda \quad M_N, \Lambda \end{array} \right\rangle &= \left| \Lambda \right\rangle \left| \begin{array}{l} N \\ M_N, \Lambda \end{array} \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle, \\ \left| \tilde{\ell} \right\rangle &= \sum_l a_{\ell\lambda, l} \left| l \right\rangle. \end{aligned}$$

Связь дираковских обозначений состояний с волновыми функциями, рассмотренными в разделе 1.1.4 даётся формулами

$$\left\langle \begin{array}{l} \vartheta \\ \varphi \end{array} \left| l \right\rangle = Y_{\lambda l}(\vartheta, \varphi), \quad \left\langle \begin{array}{l} \vartheta \\ \varphi \end{array} \left| \tilde{\ell} \right\rangle = \mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi).$$

Поскольку орбитальный момент ридберговского электрона включается в

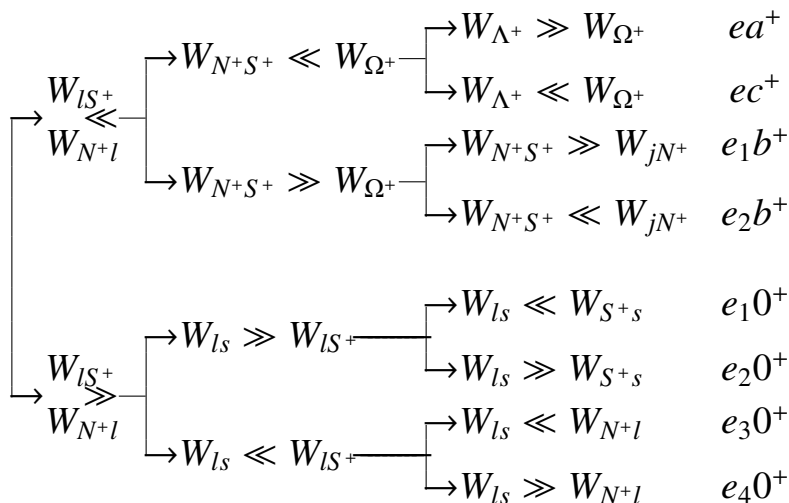


Таблица 2.24е. (e)-подслучай Хунда

полный момент N молекулы, различные схемы связи могут быть построены лишь различными способами связывания N с S , S^+ , и затем с s ; эти способы рассматриваются ниже.

2.2.4.1. Слабое спин-орбитальное взаимодействие — случаи Хунда (a) и (b)

В случаях Хунда (a) и (b) для ридберговского электрона сильное взаимодействие “ось-орбита” приводит к сохранению проекции λ . По отношению к ридберговскому электрону случаи (a) и (b) различаются тем, что в случае (a) электрон обладает проекцией σ своего спина на ось молекулы, а в случае (b) — не обладает. Приведём явный вид ротационно-ридберговских состояний для соответствующих подслучаев.

$$a_1a^+ : \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} S & J \\ (\Lambda^+ \lambda \Sigma) & M_J, \Omega \end{array} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \left| S \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle$$

$$a_2a^+ : \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} S^+ s & J \\ (\Lambda^+ \lambda \Sigma^+ \sigma) & M_J, \Omega \end{array} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \left| S^+ \right\rangle \left| s \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle$$

$$ab^+ : \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} N S^+ [s & J] \\ (\Lambda^+ \lambda) \Lambda & (\sigma) M_J \end{array} \right\rangle =$$

$$\begin{aligned}
& \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \left| s \right\rangle \sum_{M_N M_{S^+}} \left\langle \begin{matrix} S^+ & N \\ M_{S^+} & M_N \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} S^+ \\ M_{S^+} \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N \\ M_N, \Lambda \end{matrix} \right\rangle \\
ac^+ : & \left| \begin{matrix} \tilde{\ell} & s & J \\ (\Omega^+ \lambda \sigma) & M_J & \Omega \end{matrix} \right\rangle = \left| \Omega^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \left| s \right\rangle \left| \begin{matrix} J \\ M_J, \Omega \end{matrix} \right\rangle \\
ba^+ : & \left| \begin{matrix} \tilde{\ell} & N & s [S^+ & J] \\ (\Lambda^+ \lambda) \Lambda & (\Sigma^+) & M_J \end{matrix} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \left| \Sigma^+ \right\rangle \sum_{M_N m_s} \left\langle \begin{matrix} s & N \\ m_s & M_N \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} s \\ m_s \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N \\ M_N, \Lambda \end{matrix} \right\rangle \\
b_1 b^+ : & \left| \begin{matrix} \tilde{\ell} & N & S [J] \\ (\Lambda^+ \lambda) \Lambda & M_J \end{matrix} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \sum_{M_N M_S} \left\langle \begin{matrix} S & N \\ M_S & M_N \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} S \\ M_S \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N \\ M_N, \Lambda \end{matrix} \right\rangle \\
b_2 b^+ : & \left| \begin{matrix} \tilde{\ell} & N & S^+ [\bar{s}] & s [J] \\ (\Lambda^+ \lambda) \Lambda & M_J \end{matrix} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \sum_{M_N m_s} \left\langle \begin{matrix} s & \bar{s} \\ m_s & M_{\bar{s}} \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} s \\ m_s \end{matrix} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{M_N M_{S^+}} \left\langle \begin{matrix} S^+ & N \\ M_{S^+} & M_N \end{matrix} \middle| \begin{matrix} S^+ \\ M_{S^+} \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N \\ M_N, \Lambda \end{matrix} \right\rangle \\
bc^+ : & \left| \begin{matrix} \tilde{\ell} & \bar{s} & s [J] \\ (\lambda) \bar{\sigma} & M_J \end{matrix} \right\rangle = \left| \bar{\sigma} \right\rangle \left| \tilde{\ell} \right\rangle \sum_{M_N m_s} \left\langle \begin{matrix} s & \bar{s} \\ m_s & M_{\bar{s}} \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} s \\ m_s \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} \bar{s} \\ M_{\bar{s}}, \bar{\sigma} \end{matrix} \right\rangle
\end{aligned}$$

2.2.4.2. Сильное спин-орбитальное взаимодействие — случай Хунда (c)

Когда спиновые взаимодействия (M.2) становятся сравнимы с энергией W_λ взаимодействия орбита-ось, то потенциал (1.1) недостаточен для описания ридберговского электрона. Корректный гамильтониан должен содержать члены, описывающие спин-орбитальное (M.3) и спин-дипольное (спин-осевое) взаимодействие (M.5). Однако проблема существенно упрощается, если спин-орбитальное взаимодействие оказывается намного сильнее как спин-осевого, так и орбитально-осевого: $W_{ls} \gg W_\sigma, W_\lambda$. Тогда дипольным моментом в гамильтониане можно вообще пренебречь, и электронная волновая функция $|j_\omega\rangle$ должна строиться по схеме векторного сложения (2.13), так что при сохраняющейся проекции ω , проекции λ и σ по отдельности не сохраняются. Приведём явный вид ротационно-ридберговских состояний для соответствующих подслучаев.

$$\begin{aligned}
ca^+ : \quad & \left| \begin{array}{c} j \ S^+ \quad J \\ (\Lambda^+ \ \omega \ \Sigma^+) \ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle = \left| j \right\rangle \left| S^+ \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle \\
cb^+ : \quad & \left| \begin{array}{c} j \ \bar{S}^+ \quad [J] \\ (\omega) \ \bar{\Sigma}^+ \ S^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \left| \Omega^+ \right\rangle \left| j \right\rangle \sum_{M_{\bar{S}^+}, M_{S^+}} \left\langle \begin{array}{c} S^+ \ \bar{S}^+ \\ M_{S^+} \ M_{\bar{S}^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} \bar{S}^+ \\ M_{\bar{S}^+}, \bar{\Sigma}^+ \end{array} \right\rangle \\
cc^+ : \quad & \left| \begin{array}{c} j \quad J \\ (\Omega^+ \ \omega) \ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle = \left| \Omega^+ \right\rangle \left| j \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle \\
c0^+ : \quad & \left| \begin{array}{c} l S \quad [\bar{N}^+] \quad J \\ (\Lambda^+) \ \bar{\Lambda}^+ \quad M_J, \Omega \end{array} \right\rangle = \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \begin{array}{c} J \\ M_J, \Omega \end{array} \right\rangle \sum_{\lambda \Sigma} \left\langle \begin{array}{c} l S \quad \bar{N}^+ \\ \lambda \Sigma \quad \bar{\Lambda}^+ \end{array} \middle| \begin{array}{c} l \\ \lambda \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ \Sigma \end{array} \right\rangle
\end{aligned}$$

2.2.5. Подслучаи Хунда в IRBO-приближении

2.2.5.1. Слабое спин-орбитальное взаимодействие

В разделе 1.1.5 были введены IRBOA-состояния без учёта спинов электрона и остова. В данном разделе описываются подслучаи, которые строятся из таких состояний посредством разных способов связывания N и $\tilde{\ell}$ с S , s или с S^+ . Эти способы можно подразделить на две группы: одна из них соответствует случаям (a^+) и (c^+), другая — случаю (b^+).

Для остова, характеризующегося случаями (a^+) или (c^+), мы будем рассматривать состояния типа (1.94):

$$\left| \begin{array}{c} x \ \ell \ [y] \\ \xi \quad M_y \end{array} \right\rangle = \sum_l b_{\ell l}^\gamma \sum_{M_x m_l} \left\langle \begin{array}{c} x \quad l \\ M_x \ m_l \end{array} \middle| \begin{array}{c} y \\ M_y \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} x \\ M_x, \xi \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} l \\ m_l \end{array} \right\rangle.$$

Роль введённой в разделе 1.1.5 “усреднённой проекции” $\bar{\Omega}^+$ здесь играет проекция ξ : $\kappa^+ = \{\xi\}$, а полный набор IRBOA-квантовых чисел $\gamma = \{\xi, x, y\}$. Возможны следующие значения эффективных моментов: $x \in \{N^+, J^+, j^+, \bar{l}\}$, $y \in \{N, J, \bar{s}\}$.

Для остова, характеризующегося случаем (b^+), введём состояния следу-

ющего типа:

$$\begin{aligned} \left| \begin{array}{c} x_1 \ x_2 \ [x] \ \tilde{\ell} \ [y] \\ \xi_1 \ M_y \end{array} \right\rangle &= \sum_l b_{\ell l}^\gamma \sum_{M_x, m_l} \left\langle \begin{array}{c} x \ l \\ M_x \ m_l \end{array} \middle| \begin{array}{c} y \\ M_y \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} l \\ m_l \end{array} \right\rangle \\ &\times \sum_{M_{x_1} M_{x_2}} \left\langle \begin{array}{c} x_1 \ x_2 \\ M_{x_1} \ M_{x_2} \end{array} \middle| \begin{array}{c} x \\ M_x \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} x_1 \\ M_{x_1}, \xi_1 \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} x_2 \\ M_{x_2} \end{array} \right\rangle. \end{aligned}$$

“Усреднённая проекция” $\overline{\Omega^+}$ для остова (b^+) -типа определяется следующим набором остовных квантовых чисел: $\kappa^+ = \{\xi_1, x_1, x_2\}$. Полный же набор IRBOA-квантовых чисел есть $\gamma = \{\xi_1, x_1, x_2, x, y\}$. Входящие сюда моменты могут принимать следующие значения: $x_1 = N^+$, $x_2 \in \{S^+, S\}$, $x \in \{J^+, j^+\}$, $y \in \{J, \bar{s}\}$.

Используя вышеприведённые выражения для (a^+) - и (b^+) - состояний, выпишем ротационно-ридберговские состояния в (d) -подслучаях. Для краткости не выписываем множитель $|\Omega^+\rangle$ в подслучае d_1c^+ и множитель $|\Lambda^+\rangle$ во всех остальных подслучаях, кроме d_2c^+ .

$$\begin{aligned} d_1a^+ (\gamma = \{\Omega^+, J^+, \bar{s}\}) : & \left| \begin{array}{c} S^+ \ J^+ \ \tilde{\ell} \ [\bar{s}] \ s \ [\ J \] \\ (\Lambda^+ \ \Sigma^+) \ \Omega^+ \ M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} S^+ \\ \Sigma^+ \end{array} \right\rangle \\ & \times \sum_{M_{\bar{s}} m_s} \left\langle \begin{array}{c} s \ \bar{s} \\ m_s \ M_{\bar{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} J^+ \ \tilde{\ell} \ [\bar{s}] \\ \Omega^+ \ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \\ d_2a^+ (\gamma = \{\Omega^+, J^+, J\}) : & \left| \begin{array}{c} S^+ \ J^+ \ \tilde{\ell} \ [\ s \ J \] \\ (\Lambda^+ \ \Sigma^+) \ \Omega^+ \ (\sigma) \ M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} S^+ \\ \Sigma^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ \sigma \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} J^+ \ \tilde{\ell} \ [J] \\ \Omega^+ \ M_J \end{array} \right\rangle \\ d_3a^+ (\gamma = \{\bar{\lambda}, \bar{l}, J\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [\ S \ J \] \\ \Lambda^+ \ (\Sigma) \ M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} S \\ \Sigma \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [J^+] \\ \Lambda^+ \ M_{J^+} \end{array} \right\rangle \\ d_10^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, N\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [N] \ S^+ \ [\bar{s}] \ s \ [\ J \] \\ \Lambda^+ \ M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{\bar{s}} m_s} \left\langle \begin{array}{c} s \ \bar{s} \\ m_s \ M_{\bar{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \\ & \times \sum_{M_{S^+} M_N} \left\langle \begin{array}{c} S^+ \ N \\ M_{S^+} \ M_N \end{array} \middle| \begin{array}{c} \bar{s} \\ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [N] \\ \Lambda^+ \ M_N \end{array} \right\rangle \\ d_20^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, N\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [N] \ S^+ \ [\ s \ J \] \\ \Lambda^+ \ (\sigma) \ M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ \sigma \end{array} \right\rangle \\ & \times \sum_{M_N M_{S^+}} \left\langle \begin{array}{c} S^+ \ N \\ M_{S^+} \ M_N \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \ \tilde{\ell} \ [N] \\ \Lambda^+ \ M_N \end{array} \right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d_3 0^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, N\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ \tilde{\ell} [N] S [J] \\ \Lambda^+ \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle = \\
& \left| \Lambda^+ \right\rangle \sum_{M_N M_S} \left\langle \begin{array}{c} S \quad N \\ M_S \quad M_N \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ M_S \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \tilde{\ell} [N] \\ \Lambda^+ \quad M_N \end{array} \right\rangle \\
d_1 b^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, S^+, J^+, \bar{s}\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [\bar{s}] s [J] \\ \Lambda^+ \quad \quad \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle = \\
& \sum_{M_{\bar{s}} m_s} \left\langle \begin{array}{c} s \quad \bar{s} \\ m_s \quad M_{\bar{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [\bar{s}] \\ \Omega^+ \quad \quad \quad M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \\
d_2 b^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, S^+, J^+, J\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [\begin{array}{c} s \quad J \\ (\sigma) \quad M_J \end{array}] \\ \Lambda^+ \end{array} \right\rangle = \\
& \left| \Lambda^+ \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ \sigma \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [J] \\ \Lambda^+ \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle \\
d_3 b^+ (\gamma = \{\Lambda^+, N^+, S, \bar{s}, J\}) : & \left| \begin{array}{c} N^+ S [\bar{l}] \tilde{\ell} [J] \\ \Lambda^+ \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} N^+ S [\bar{l}] \tilde{\ell} [J] \\ \Lambda^+ \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle \\
d_1 c^+ (\gamma = \{\Omega^+, J^+, \bar{s}\}) : & \left| \begin{array}{c} J^+ \tilde{\ell} [\bar{s}] s [J] \\ \Omega^+ \quad \quad \quad M_J \end{array} \right\rangle = \\
& \left| \Omega^+ \right\rangle \sum_{M_{\bar{s}} m_s} \left\langle \begin{array}{c} s \quad \bar{s} \\ m_s \quad M_{\bar{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} J^+ \tilde{\ell} [\bar{s}] \\ \Omega^+ \quad M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \\
d_2 c^+ (\gamma = \{\bar{\lambda}, \bar{l}, J\}) : & \left| \begin{array}{c} \bar{l} \tilde{\ell} [J] \\ \bar{\lambda} \quad M_J \end{array} \right\rangle
\end{aligned}$$

2.2.5.2. Сильное спин-орбитальное взаимодействие — случай Хунда (e)

До определённого времени считалось, что случай (e) никогда не реализуется [218]. Однако, в процессе изучения структуры ридберговских состояний оказалось, что этот случай встречается довольно часто [223, 227]. Все замечания, сделанные в разделе 2.2.4.2 о случае (c), сохраняют свою силу и здесь, за исключением того, что в случае (e) взаимодействие полного момента электрона с вращениями остова велико. В частности, в этом разделе принято, что спин-орбитальное взаимодействие много больше взаимодействия “спин-

ось” и “ось-орбита”, и потому квазимомент ридберговского электрона здесь не вводится. Отличие от случая (с) состоит в том, что в случае (е) момент j (или аналогичный ему \overline{N}^+ , j^+) связывается с моментом системы, включающей в себя какой-либо момент остова (т. е. с N^+ , J^+ или с S^+), и поэтому ζ -проекции ω , $\overline{\Lambda}^+$, ω^+ на молекулярную ось не сохраняются. Приведём явный вид ротационно-ридберговских состояний в соответствующих подслучаях.

$$\begin{aligned}
ea^+ : & \left| \begin{array}{c} S^+ \quad J^+ \quad j [J] \\ (\Lambda^+ \Sigma^+) \Omega^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} S^+ \\ \Sigma^+ \end{array} \right\rangle \sum_{M_{J^+} m_j} \left\langle \begin{array}{c} J^+ \quad j \\ M_{J^+} m_j \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} J^+ \\ M_{J^+}, \Omega^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j \\ m_j \end{array} \right\rangle \\
e_1b^+ : & \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] j [J] \\ \Lambda^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{J^+} m_j} \left\langle \begin{array}{c} J^+ \quad j \\ M_{J^+} m_j \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j \\ m_j \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{M_{N^+} M_{S^+}} \left\langle \begin{array}{c} N^+ \quad S^+ \\ M_{N^+} M_{S^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J^+ \\ M_{J^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \\
e_2b^+ : & \left| \begin{array}{c} N^+ j [\overline{S}^+] S^+ [J] \\ \Lambda^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{S^+} m_{\overline{S}^+}} \left\langle \begin{array}{c} S^+ \quad \overline{S}^+ \\ M_{S^+} m_{\overline{S}^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{M_{N^+} m_j} \left\langle \begin{array}{c} N^+ \quad j \\ M_{N^+} m_j \end{array} \middle| \begin{array}{c} \overline{S}^+ \\ m_{\overline{S}^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j \\ m_j \end{array} \right\rangle \\
e_10^+ : & \left| \begin{array}{c} l S [\overline{N}^+] N^+ [J] \\ \Lambda^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{N^+} M_{\overline{N}^+}} \left\langle \begin{array}{c} N^+ \quad \overline{N}^+ \\ M_{N^+} M_{\overline{N}^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{m_l M_S} \left\langle \begin{array}{c} l \quad S \\ m_l M_S \end{array} \middle| \begin{array}{c} \overline{N}^+ \\ M_{\overline{N}^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} l \\ m_l \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ M_S \end{array} \right\rangle \\
e_20^+ : & \left| \begin{array}{c} j S^+ [\overline{N}^+] N^+ [J] \\ \Lambda^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{N^+} M_{\overline{N}^+}} \left\langle \begin{array}{c} N^+ \quad \overline{N}^+ \\ M_{N^+} M_{\overline{N}^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{m_j M_{S^+}} \left\langle \begin{array}{c} j \quad S^+ \\ m_j M_{S^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \overline{N}^+ \\ M_{\overline{N}^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j \\ m_j \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \\
e_30^+ : & \left| \begin{array}{c} l S^+ [j^+] N^+ [\overline{s}] s [J] \\ \Lambda^+ \quad M_J \end{array} \right\rangle = \sum_{M_{\overline{s}} m_s} \left\langle \begin{array}{c} s \quad \overline{s} \\ m_s M_{\overline{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} J \\ M_J \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{M_{j^+} M_{N^+}} \left\langle \begin{array}{c} j^+ \quad N^+ \\ M_{j^+} M_{N^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \overline{s} \\ M_{\overline{s}} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j^+ \\ m_{j^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
e_4 0^+ : \quad & \left| l S^+ [j^+] [s] N^+ [\bar{s}] [J] \right\rangle = \sum_{M_{N^+} M_{N^+}^-} \left\langle \begin{matrix} N^+ & \bar{N}^+ \\ M_{N^+} & M_{N^+}^- \end{matrix} \middle| \begin{matrix} N \\ M_N \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{matrix} \right\rangle \\
& \times \sum_{m_{j^+} m_s} \left\langle \begin{matrix} j^+ & s \\ M_{j^+} & m_s \end{matrix} \middle| \begin{matrix} \bar{N}^+ \\ M_{N^+}^- \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j^+ \\ m_{j^+} \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} s \\ m_s \end{matrix} \right\rangle, \\
& \left| \begin{matrix} j^+ \\ m_{j^+} \end{matrix} \right\rangle = \sum_{m_l, M_{S^+}} \left\langle \begin{matrix} l & S^+ \\ m_l & M_{S^+} \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j^+ \\ m_{j^+} \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} S^+ \\ M_{S^+} \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} l \\ m_l \end{matrix} \right\rangle \\
ec^+ : \quad & \left| \begin{matrix} J^+ & j [J] \\ \Omega^+ & M_J \end{matrix} \right\rangle = \sum_{M_{J^+} m_j} \left\langle \begin{matrix} J^+ & j \\ M_{J^+} & m_j \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+}, \Omega^+ \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ m_j \end{matrix} \right\rangle
\end{aligned}$$

2.2.6. Эффект Зеемана для ридберговских состояний

В экспериментальных исследованиях часто бывает полезно наличие как можно большего количества аналитических выражений для энергий молекулярных термов, а также других величин, выражающихся через молекулярные матричные элементы, что при сопоставлении с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о реальной схеме связи моментов, и, следовательно, об относительной величине внутримолекулярных взаимодействий в каждом конкретном эксперименте. В качестве одного из приложений рассмотренных выше схем связи к теоретическому описанию спектров ридберговских молекул рассмотрим линейный эффект Зеемана и Пашена–Бака, экспериментально изучавшиеся для ротационно-ридберговских состояний, например, в работах [221, 222]. В этих работах рассматривались лишь некоторые простейшие схемы, относящиеся к случаям (d) и (b); при этом из мультипольных моментов молекулярного остова рассматривался лишь квадрупольный момент, а дипольный момент не учитывался. Заметим, что в приводимой здесь классификации использованные в [221, 222] схемы обобщаются подслучаями $b_1 b^+$ и $d_3 b^+$.

В настоящем разделе приводятся выражения для зеемановского расщепления для всех рассмотренных в предыдущих разделах 2.2.4 и 2.2.5 подслучаев Хунда и их спин-отвязанных аналогов. Последние соответствуют ситуации,

когда спин электрона или спин всей молекулы “отвязаны” магнитным полем от других молекулярных моментов и имеют сохраняющиеся z -проекции m_s или M_S . Другими словами, в таких случаях имеет место эффект Пашена–Бака — либо лишь для ридберговского электрона, либо для молекулы в целом (см. ниже). Выражения для волновых функций таких “спин-отвязанных” подслучаев приводятся вместе с формулами для зеемановского расщепления в разделе 2.2.6.3. Отметим также, что в этом разделе используются не все вышеприведённые подслучаи, а только те из них, в которых сохраняется проекция Λ^+ орбитального момента остова на молекулярную ось; иными словами это означает, что для остова практически всегда имеет место случай (a) или (b). Это связано с тем, что, как правило, лишь в этих случаях можно записать замкнутое выражение для зеемановского расщепления [88].

Все приведённые в этом разделе формулы для зеемановского расщепления получаются стандартным путём, а именно усреднением одного из нижеследующих операторов:

$$\Delta E_{Zee} = \langle \cdot | \widehat{L}_z + g_s(\widehat{S}_z^+ + \widehat{s}_z) | \cdot \rangle \quad (2.15)$$

$$= \langle \cdot | \widehat{J}_z + (g_s - 1)(\widehat{S}_z^+ + \widehat{s}_z) | \cdot \rangle \quad (2.16)$$

$$= \langle \cdot | \widehat{L}_z^+ + g_s(\widehat{S}_z^+ + \widehat{s}_z) | \cdot \rangle \quad (2.17)$$

Здесь \widehat{L}_z — оператор проекции орбитального момента молекулы на лабораторную ось; \widehat{L}_z^+ — то же для орбитального момента молекулярного остова.

Выражения (2.15), (2.16), (2.17) эквивалентны, однако каждое из них представляется более удобным для определённых схем связи. Далее приводятся явные выражения для зеемановского расщепления, а также выражения для волновых функций в случае эффекта Пашена–Бака — в дополнение к разделам 2.2.4 и 2.2.5. Расчёт зеемановского расщепления сводился к суммированию произведений коэффициентов Клебша–Гордона. Примечательно, что результаты этих громоздких вычислений могут быть описаны в виде “блочных

формул”, куда простым образом входят соответствующие giroфакторы, которые вводятся в следующем разделе.

2.2.6.1. Giroфакторы

В связи с относительно большим числом рассмотренных подслучаев предлагается компактный способ записи соответствующих им формул для зеемановского расщепления. При этом все подслучаи разделены на пять групп; для каждой из этих групп устанавливается своя “блочная формула”, дающая после определённых подстановок выражение для зеемановского расщепления. В этих блочных формулах (2.18), (2.19), (2.20), (2.21), (2.22) предполагается, что спиновый и/или орбитальный момент электрона связываются с системой, включающей в себя другие молекулярные моменты. Эта система характеризуется своим полным моментом R и (для случая (c), формула (2.19)) его ζ -проекцией P . Таким образом, R в блочных формулах обозначает некоторый угловой момент, являющийся комбинацией моментов остова и, быть может, электрона. R может также обозначать и полный молекулярный момент, например для подслучаев a_2a^+ , ba^+ , b_2b^+ . Кроме момента R , блочные формулы содержат giroфактор $G(R)$ системы, характеризующейся этим моментом R . Эти giroфакторы могут рассматриваться как феноменологические константы. Однако для $G(R)$ могут быть получены аналитические выражения в случаях (a^+) и (b^+) для остова, а также в случаях (0^+), когда остов не характеризуется никаким случаем Хунда, но сохраняется квантовое число Λ^+ . По этой причине в данном разделе не рассматриваются подслучаи (c^+)-типа. В остальных, например, промежуточных [54] случаях в блочные формулы можно подставлять $G(R)$ из эксперимента; при этом получатся выражения, содержащие зависимость от J , R и квантовых чисел ридберговского электрона. В таблице 2.25 для всех подслучаев приведены значения $G(R)$, а также те подстановки и из-

менения, которые требуются, чтобы превратить соответствующую блочную формулу в выражение для зеемановского расщепления. Как следует из таблицы 2.25, некоторые случаи могут описываться двумя блочными формулами с подходящими наборами параметров. Это связано с тем, что процедура выделения “эффективного” момента R , вообще говоря, не однозначна и зависит от того, какие моменты входящих в молекулу подсистем считать известными, а какие — включить в гирофактор “эффективного момента”, предполагая возможное заимствование такого гирофактора из эксперимента.

Для описания гирофакторов введём следующую систему обозначений:

$$G(x, y, z) \equiv G(z) = G(x)X(x, y, z) + G(y)X(y, x, z)$$

— гирофактор момента z как системы, характеризующейся схемой связи $x_1x_2[z]$ (см. выражение (1.101) для $X(\cdot)$). Как легко видеть, определение $G(\cdot)$ является рекурсивным, и поэтому допускает ситуацию, когда один из моментов, например, x , сам в свою очередь является результатом векторной связи $x_1x_2[x]$. Это определение станет замкнутым, если определить гирофакторы элементарных моментов как $G(l) = 1$; $G(x) = g_s$, если $x \in \{S, S^+, s\}$; $g_s = 2.003 \dots$ — спиновый гирофактор электрона.. Например, при $z = j$ (и соответственно $x = l, y = s$) $G(j)$ есть обычный электронный фактор Ланде.

Гирофакторы других молекулярных моментов, включающих сохраняющиеся ζ -проекции, рассматриваются ниже:

$$G_a(\xi_1, \xi, x) = \frac{\xi[\xi + (g_s - 1)\xi_1]}{x(x + 1)}$$

— гирофактор системы, характеризующейся схемой связи $\left| \begin{array}{cc} x_1 & x \\ (\xi_1) & \xi \end{array} \right\rangle$, характерной для случая (a) по Хунду.

$$G_b(\xi_1, \xi, x, y, z) = G_a(\xi_1, \xi, x)X(x, y, z) + G(y)X(y, x, z)$$

— гирофактор системы, характеризующейся схемой связи $\left. \begin{array}{l} x_1 \quad xy[z] \\ (\xi_1) \xi \end{array} \right\}$, характерной для случая (b) по Хунду. Кроме того, введем еще одно обозначение для гирофактора системы с более сложной схемой связи:

$$G_{bb}(\xi_2, \xi_1, x_1, x_2, x, y, z) = \\ G_b(\xi_2, \xi_1, x_1, x_2, x)X(x, y, z) + G(y)X(y, x, z).$$

2.2.6.2. Эффект Пашена–Бака

Здесь и далее приняты следующие обозначения:

μ_B — магнетон Бора;

\mathcal{H} — напряжённость внешнего постоянного магнитного поля;

Во всех блочных формулах $C_{PB} = 1$ означает, что сохраняется z -проекция m_s спина ридберговского электрона (или z -проекция M_S полного спина), т. е. имеет место эффект Пашена–Бака; а в противном случае, когда имеет место обычный эффект Зеемана, $C_{PB} = 0$. Следует отметить, что здесь рассматривается лишь “ s -отвязанный” эффект Пашена–Бака. Случай, когда l (а следовательно, также и s) отвязан, т. е. когда сохраняется m_l (и m_s), неинтересен. Действительно, для всех подслучаев такая ситуация означает, что зеемановское расщепление даётся блочной формулой

$$\Delta E_{Zee} = \mu_B \mathcal{H} (G(J^+) M_{J^+} + m_l + g_s m_s)$$

Входящий сюда гирофактор $G(J^+)$ полного момента J^+ остова выражается аналитически лишь в двух случаях: $G(J^+) = G_a(\Sigma^+, \Omega^+, J^+)$ в случае Хунда (a^+) для остова; и $G(J^+) = G_b(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+)$ в случае Хунда (b^+) для остова. Оба случая рассматривались в [88], так что мы не рассматриваем здесь случаев, когда сохраняется m_l . Предполагается также, что и M_{S^+} не может сохраняться при несохраняющемся m_s . Возможна, однако, ситуация, когда s и S^+ по отдельности не сохраняются, а сохраняется полный спин S и его z -проекция M_S — это

S -отвязанный эффект Пашена–Бака. Для обозначения s - или S -отвязанного эффекта Пашена–Бака для каждого подслучая после его номера будет приписываться буква “ s ” или “ S ” соответственно, например, db^+s , dS . Нетрудно видеть, что в случае s -отвязанного эффекта Пашена–Бака совпадают волновые функции всех подслучаев, характеризующихся общим “остовным” случаем Хунда. Поэтому в приведённом примере у буквы d не стоит никакой индекс, нумеровавший обычные подслучаи. При этом схемы ba^+s , ca^+s , и $c0^+s$ совпадают со схемой aa^+s ; схемы bb^+s и cb^+s совпадают со схемой ab^+s , а схемы ea^+s и eb^+s совпадают со схемами da^+s и db^+s соответственно. В случае же S -отвязанного эффекта Пашена–Бака существуют лишь две различных схемы связи: для RBOA (aS) и IRBOA (dS) состояний.

2.2.6.3. Зеемановское расщепление для подслучаев Хунда

Тип связи $(\lambda)R$ — случаи Хунда (a) и (b) Поскольку для такого типа связи орбитальный (квази)момент ридберговского электрона включён в момент N , то схемы связи этого раздела могут быть построены лишь различными способами связывания N с S , s или с S^+ , для такого типа связи не приходится вычислять матричные элементы от оператора \widehat{l} . Следовательно никакие эффекты несферической симметрии не будут отражены в формулах для зеемановского расщепления. В результате получаем следующую “блочную формулу”:

$$\Delta E_{Zee} = \mu_B \mathcal{H}(G(R)M_R + C_{PB}g_s m_s) \quad (2.18)$$

Выражение (2.18) является достаточно общим, так что им описываются практически все подслучаи, если подобрать подходящее значение для эффективного момента R и его гирофактора $G(R)$ (см. таблицу).

Приведём выражения для волновых функций подслучаев Хунда в условиях эффекта Пашена–Бака:

$$\begin{aligned}
aa^+s : & \quad \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} S^+ & \bar{s} & s \\ (\lambda \Sigma^+) & M_{\bar{s}}, \bar{\sigma} & m_s \end{array} \right\rangle \\
& = \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} & s & S^+ \\ \lambda & m_s & \Sigma^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} \bar{s} \\ M_{\bar{s}}, \bar{\sigma} \end{array} \right\rangle \\
ab^+s : & \quad \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} NS^+ [\bar{s}] & s \\ (\lambda) \Lambda & M_{\bar{s}} & m_s \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} \tilde{\ell} \\ \lambda \end{array} \right\rangle \\
& \quad \times \sum_{M_N, M_{S^+}} \left\langle \begin{array}{ccc} S^+ & N & \bar{s} \\ M_{S^+} & M_N & M_{\bar{s}} \end{array} \middle| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N \\ M_N, \Lambda \end{array} \right\rangle \\
aS : & \quad \left| \begin{array}{ccc} \tilde{\ell} & N & S \\ (\lambda) & M_N, \Lambda & M_S \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} \tilde{\ell} \\ \lambda \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S \\ M_S \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N \\ M_N, \Lambda \end{array} \right\rangle
\end{aligned}$$

Тип связи $(\lambda, P)R$ — случай Хунда (c) Формулы для зеемановского расщепления в этом случае получаются с помощью выражения (2.16):

$$\Delta E_{Zee} = \mu_B \mathcal{H} M_R \left[G(R) + (g_s - 1) \frac{P\omega X(s, l, j)}{R(R+1)} \right]. \quad (2.19)$$

Подслучай cb^+ демонстрирует некоторые расхождения с (2.19); это вызвано тем, что полный молекулярный момент $R = J$ в этой схеме не имеет ζ -проекции.

Заметим, что, поскольку векторное связывание l с s типично для случая (c), эффект Пашена–Бака приводит к тому, что “спин-отвязанная” схема связи будет относиться к случаям (a) или (b).

Типы связи $Rs[J]$ и $R\tilde{\ell}[J]$ — случай Хунда (d) Как уже отмечалось, в выражениях для зеемановского расщепления в RBOA-подслучаях не будут отражены эффекты несферической симметрии основного потенциала, действующего на электрон. Иная ситуация имеет место для IRBOA-подслучаев d -типа. Несферичность молекулярного потенциала будет отражаться в виде некоторых усреднённых по электронному моменту выражений. Такое усреднение

определим как

$$\langle f(\ell) \rangle \equiv \sum_l f(l) b_{\ell l}^\gamma(d) b_{l\ell}^\gamma(d)$$

Формулы для зеемановского расщепления в этом случае получаются с помощью выражения (2.17):

$$R_S[J] : \frac{\Delta E_{Zee}}{\mu_B \mathcal{H}} = M_R [G(R) X(R, s, J) + X(s, R, J)] + C_{PB} g_s m_s. \quad (2.20)$$

$$R\tilde{\ell}[J] : \frac{\Delta E_{Zee}}{\mu_B \mathcal{H}} = M_R [G(R) \langle X(R, l, J) \rangle + \langle X(j, R, J) \rangle] + C_{PB} g_s m_s. \quad (2.21)$$

Приведём выражения для волновых функций этих типов связи в условиях эффекта Пашена–Бака:

$$\begin{aligned} da^+ s : & \left| \begin{array}{ccc} S^+ & J^+ & \tilde{\ell} [\bar{s}] s \\ (\Lambda^+ \Sigma^+) \Omega^+ & M_{\bar{s}} & m_s \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ \Sigma^+ \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} J^+ \tilde{\ell} [\bar{s}] \\ \Omega^+ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \\ d0^+ s : & \left| \begin{array}{ccc} N^+ \tilde{\ell} [N] S^+ [\bar{s}] s \\ \Lambda^+ & M_{\bar{s}} & m_s \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \sum_{M_{S^+}, M_N} \left\langle \begin{array}{c} S^+ N \\ M_{S^+} M_N \end{array} \middle| \begin{array}{c} \bar{s} \\ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} S^+ \\ M_{S^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \tilde{\ell} [N] \\ \Lambda^+ M_N \end{array} \right\rangle \\ db^+ s : & \left| \begin{array}{ccc} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [\bar{s}] s \\ \Lambda^+ & M_{\bar{s}} & m_s \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ S^+ [J^+] \tilde{\ell} [\bar{s}] \\ \Lambda^+ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \\ dS : & \left| \begin{array}{ccc} N^+ \tilde{\ell} [N] S \\ \Lambda^+ \Lambda M_S \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} S \\ M_S \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \tilde{\ell} [N] \\ \Lambda^+ M_N \end{array} \right\rangle \end{aligned}$$

Тип связи $Rj[J]$ — случай Хунда (e) Формулы для зеемановского расщепления в этом случае получаются с помощью выражений (2.16, 2.17):

$$\frac{\Delta E_{Zee}}{\mu_B \mathcal{H}} = R [G(R) X(R, j, J) + G(j) X(j, R, J)] + C_{PB} g_s m_s. \quad (2.22)$$

Приведём выражение для волновой функции этого типа связи в условиях эффекта Пашена–Бака:

$$e0^+ s : \left| \begin{array}{ccc} l S^+ [j^+] N^+ [\bar{s}] s \\ \Lambda^+ M_{\bar{s}} m_s \end{array} \right\rangle = \left| \begin{array}{c} s \\ m_s \end{array} \right\rangle \sum_{M_{j^+}, M_{N^+}} \left\langle \begin{array}{c} j^+ N^+ \\ M_{j^+} M_{N^+} \end{array} \middle| \begin{array}{c} \bar{s} \\ M_{\bar{s}} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} j^+ \\ m_{j^+} \end{array} \right\rangle \left| \begin{array}{c} N^+ \\ M_{N^+}, \Lambda^+ \end{array} \right\rangle$$

2.2.6.4. Сводка результатов для giroфакторов

Волновые функции каждого подслучая (в том числе с учётом эффекта Пашена–Бака) приведены в предыдущих разделах вместе с соответствующими блочными формулами для расщепления уровней в магнитном поле. Здесь же, в таблице 2.25, для каждой из схем связи приводятся конкретные значения параметров, входящих в вышеупомянутые формулы. Ссылки на эти формулы даются в последней колонке таблицы, в которой приводятся также необходимые подстановки переменных, обращающие указанную блочную формулу в выражение для зеемановского расщепления в соответствующем конкретном подслучае.

Заметим, что для некоторых “спин–отвязанных” схем связи выражения для волновых функций могут совпадать. Такие ситуации также отражены в таблице. Однако для подслучаев d_2a^+ , d_3a^+ и a_1a^+ , a_2a^+ совпадают формулы для зеемановского расщепления при несовпадающих волновых функциях. Это связано с тем, что в данных подслучаях выражение для зеемановского расщепления получается при усреднении суммы операторов $\widehat{S}_z^+ + \widehat{s}_z$, так что результат зависит лишь от $\Sigma = \Sigma^+ + \sigma$. Усреднение же оператора $a\widehat{S}_z^+ + b\widehat{s}_z$ с $a \neq b$ даёт выражение, зависящее от Σ^+ и σ по отдельности.

Таблица 2.25. Подслучаи Хунда в магнитном поле

SC	C_{PB}	R	$G(R)$	Формулы и подстановки
a_1a^+	0	J	$G_a(\Sigma, \Omega, J)$	(2.18)
aa^+s	1	\bar{s}	$G_a(\Sigma^+, \bar{\sigma}, \bar{s})$	(2.18)
a_2a^+	ΔE_{Zee} совпадает с a_1a^+			
ab^+	0	J	$G_b(\sigma, \Lambda, N, S^+, J)$	(2.18)
	0	N	$G_a(\sigma, \Lambda, N)$	$s \rightarrow S^+$ (2.20)
ab^+s	1	\bar{s}	$G_b(0, \Lambda, N, S^+, \bar{s})$	(2.18)
aS	1	N	$G_a(0, \Lambda, N)$	$s \rightarrow S$ (2.18)
ba^+	0	J	$G_b(\Sigma^+, \Lambda, N, s, J)$	(2.18)
	0	N	$G_a(\Sigma^+, \Lambda, N)$	(2.20)
b_1b^+	0	J	$G_b(0, \Lambda, N, S, J)$	(2.18)
	0	N	$G_a(0, \Lambda, N)$	$s \rightarrow S$ (2.20)
b_2b^+	0	J	$G_{bb}(0, \Lambda, N, S^+, J, \bar{S}^+, s)$	(2.18)
ca^+	0	J	$G_a(\Sigma^+, \Omega, J)$	$P \rightarrow \Omega$ (2.19)
cb^+	0	J	$G_b(0, \Lambda^+, \bar{S}^+, S^+, J)$	$P \rightarrow \bar{\Sigma}^+{}^a$ (2.19)
$c0^+$	0	J	$G_a(0, \Omega, J)$	$P \rightarrow \Omega, j \rightarrow \bar{N}^+$ (2.19)

^{a)} Последний член формулы 2.19 должен быть домножен на $X(\bar{S}^+, S^+, J)$

Таблица 2.25. Подслучаи Хунда в магнитном поле

SC	C_{PB}	R	$G(R)$	Формулы и подстановки
d_1a^+	0	J	$\langle G_{bb}(\Sigma^+, \Omega^+, J^+, \tilde{\ell}, \bar{s}, s, J) \rangle$	(2.18)
	0	\bar{s}	$\langle G_b(\Sigma^+, \Omega^+, J^+, \tilde{\ell}, \bar{s}) \rangle$	(2.20)
d_2a^+	0	J	$\langle G_b(\Sigma, \Omega^+, J^+, \tilde{\ell}, J) \rangle$	(2.18)
	0	J^+	$G_a(\Sigma, \Omega^+, J^+)$	(2.21)
d_3a^+	ΔE_{Zee} совпадает с d_2a^+			
da^+s	1	\bar{s}	$\langle G_b(\Sigma^+, \Omega^+, J^+, \tilde{\ell}, \bar{s}) \rangle$	(2.18)
	0	J^+	$G_a(\Sigma^+, \Omega^+, J^+)$	$J \rightarrow \bar{s}$ (2.21)
d_10^+	0	\bar{s}	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, J, S^+, \bar{s}) \rangle$	(2.20)
d_20^+	0	J	$\langle G_{bb}(\sigma, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N, S^+, J) \rangle$	(2.18)
	0	N	$\langle G_b(\sigma, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N) \rangle$	$s \rightarrow S^+$ (2.20)
d_30^+	0	J	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N, S, J) \rangle$	(2.18)
	0	N	$\langle G_b(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N) \rangle$	$s \rightarrow S$ (2.20)
$d0^+s$	1	\bar{s}	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N, S^+, \bar{s}) \rangle$	(2.18)
	0	N	$\langle G_b(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{\ell}, N) \rangle$	$s \rightarrow S^+, J \rightarrow \bar{s}$ (2.20)
d_1b^+	0	\bar{s}	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+, \tilde{\ell}, \bar{s}) \rangle$	(2.20)
d_2b^+	0	J	$\langle G_{bb}(\sigma, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+, \tilde{\ell}, J) \rangle$	(2.18)

Таблица 2.25. Подслучаи Хунда в магнитном поле

SC	C_{PB}	R	$G(R)$	Формулы и подстановки
	0	J^+	$G_b(\sigma, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+)$	(2.21)
d_3b^+	0	J	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, S, \bar{l}, \tilde{l}, J) \rangle$	(2.18)
	0	\bar{l}	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, S, \bar{l})$	(2.21)
db^+s	1	\bar{s}	$\langle G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+, \tilde{l}, \bar{s}) \rangle$	(2.18)
	0	J^+	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+)$	$J \rightarrow \bar{s}$ (2.21)
dS	1	N	$\langle G_b(0, \Lambda^+, N^+, \tilde{l}, N) \rangle$	$s \rightarrow S$ (2.18)
	1	N^+	$G_a(0, \Lambda^+, N^+)$	$s \rightarrow S$ (2.21)
ea^+	0	J	$G_b(\Sigma^+, \Omega^+, J^+, j, J)$	(2.18)
	0	J^+	$G_a(\Sigma^+, \Omega^+, J^+)$	(2.22)
e_1b^+	0	J	$G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+, j, J)$	(2.18)
	0	J^+	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, S^+, J^+)$	(2.22)
e_2b^+	0	J	$G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, j, \bar{S}^+, S^+, J)$	(2.18)
	0	\bar{S}^+	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, j, \bar{S}^+)$	$s \rightarrow S^+$ (2.20)
e_10^+	0	J	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, \bar{N}^+, J)$	(2.18)
	0	N^+	$G_a(0, \Lambda^+, N^+)$	$j \rightarrow \bar{N}^+{}^b$ (2.22)

^{b)} В случае e_10^+ гирофактор $G(\bar{N}^+)$ следует понимать как $G(\bar{N}^+) = G(l, S, \bar{N}^+)$

Таблица 2.25. Подслучаи Хунда в магнитном поле

SC	C_{PB}	R	$G(R)$	Формулы и подстановки
$e_2 0^+$	ΔE_{Zee} совпадает с $e_1 0^+$; $G(\overline{N^+}) = G(j, S^+, \overline{N^+})$			
$e_3 0^+$	0	J	$G_{bb}(0, \Lambda^+, N^+, j^+, \bar{s}, S, J)$	(2.18)
	0	\bar{s}	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, j^+, \bar{s})$	(2.20)
$e_4 0^+$	ΔE_{Zee} совпадает с $e_1 0^+$; $G(\overline{N^+}) = G(j^+, S, \overline{N^+})$			
$e 0^+ s$	1	\bar{s}	$G_b(0, \Lambda^+, N^+, j^+, \bar{s})$	(2.18)
	1	N^+	$G_a(0, \Lambda^+, N^+)$	$j \rightarrow j^+, J \rightarrow \overline{S^+}$ (2.22)

2.3. Сводка результатов второй главы

Во второй главе представлены расчёты матричных элементов первого порядка между ридберговскими состояниями в атомах и молекулах.

В разделе 2.1.1 представлены основные результаты расчётов сил осцилляторов, которые были использованы для анализа экспериментальных спектров атомов Au, Ag, Cu, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Zn, Sr, In, измеренных в Институте физической химии им. Я. Гейровского АН Чешской Республики. Полностью описанные в данном разделе результаты представлены в работах [70–83]). Помимо обширных таблиц рассчитанных матричных элементов дипольных переходов в вышеуказанных атомах, результаты раздела 2.1.1 включают проведенную на основе этих расчётов классификацию новых экспериментально измеренных атомных переходов в ИК области (800–7000 cm^{-1}), а также полученных с помощью этой классификации значений энергий для

Таблица 2.26. Сводные результаты анализа экспериментальных ИК спектров атомов в разделе 2.1.1. 2й столбец: раздел диссертации, содержащий соответствующие результаты; 3й столбец: количество классифицированных линий, не наблюдавшихся ранее в лабораторных экспериментах; 4й столбец: количество полученных из эксперимента энергий уровней, не известных из прежних лабораторных измерений.

Атом	Раздел	Линий	Уровней	Ссылка
Au	2.1.1.2	32	8	[70, 73]
Ag	2.1.1.2	12	3	[71, 73]
Cu	2.1.1.2	20	4	[72, 73]
Li	2.1.1.3	4	3	[78]
Na	2.1.1.3	18	3	[76]
K	2.1.1.3	25	3	[75]
Rb	2.1.1.3	21	4	[79]
Cs	2.1.1.3	21	2	[74, 77]
Mg	2.1.1.4	3	2	[80]
Ca	2.1.1.4	28	8	[80]
Sr	2.1.1.4	19	10	[81]
Zn	2.1.1.4	47	15	[82]
In	2.1.1.4	15	5	[83]

многих атомных состояний, в том числе с высоким значением орбитального момента, которые ранее не были опубликованы. Эти результаты кратко представлены в таблице 2.26.

В разделе 2.1.2 разработанный в главе 1 формализм применяется к расчёту сил осцилляторов электронных переходов в полярных молекулах. Данный раздел содержит расчёты сил осцилляторов эксимерных молекул NeH и ArH с явным учётом дипольных моментов их молекулярных остовов. Угловые матричные элементы вычислялись на диполь-сферических функциях (1.28).

Приведенные вычисления демонстрируют значительные отличия вычисленных сил осцилляторов от атомоподобной модели (в которой используются обычные сферические функции, т.е. дипольный момент остова полагается равным нулю). Радиальные матричные элементы вычислялись тремя способами: в приближении QDT (1.178a), описанном в разделах 1.2.3 и 1.2.5, в квазикулоновском приближении модельного потенциала (MP), описанном в разделе E, а также в WKB-QDT модели Давыдкина-Зона (DZ), описанной в разделе L. Показано, что величины сил осцилляторов переходов между ридберговскими состояниями молекул NeH и ArH существенно зависят от квантовых дефектов; при этом для последних существует разногласие между различными численными и экспериментальными данными. Результаты, излагаемые в разделе 2.1.2, опубликованы в работах [56, 57], перевод которых используется в тексте данного раздела.

В разделе 2.2 предлагается классификация схем связывания угловых моментов остова и электрона в ридберговских молекулах. В то время как для обычных (неридберговских) состояний такие схемы связывания классифицируются с помощью хорошо известных пяти случаев Хунда, для ротационно-ридберговских состояний число таких схем возрастает из-за наличия орбитальных моментов (спинового, орбитального, полного) как у электрона, так и у остова. В разделе 2.2.1 приводятся обозначения для всех рассматриваемых внутримолекулярных моментов, а также для схем их связи в ротационно-ридберговских состояниях полярных молекул. Для удобства изложения в разделе 2.2.2 дается краткая характеристика (сохраняющиеся квантовые числа и схематических вид волновых функций) для классических молекулярных случаев Хунда. Подразделение на подслучаи Хунда проводится в соответствии с соотношениями между характерными энергиями внутримолекулярных взаимодействий, оценочные выражения для которых приводятся в Приложении M. Вводимое в работе подразделение на подслучаи Хунда даётся в разделе 2.2.3

в виде деревьев, ветви которых разделяются в соответствии с соотношениями между характерными вышеупомянутыми энергиями внутримолекулярных взаимодействий. В предлагаемых обозначениях подслучаев указывается случай Хунда для ридберговского электрона и для остова (последний в некоторых подслучаях невозможно указать определенно). Схематические волновые функции для каждого из подслучаев выписываются в разделах 2.2.4 (для RBO-приближения) и 2.2.5 (для IRBO-приближения). В разделе 2.2.6 приводится теория линейного эффекта Зеемана для ротационно-ридберговских состояний полярных молекул в виде компактных (“блочных”) формул, включающих гирофакторы, обозначения для которых даются в разделе 2.2.6.1. В разделе 2.2.6.2 вводятся “блочные” формулы и гирофакторы для эффекта Пашена–Бака. В разделе 2.2.6.3 блочные формулы конкретизируются для каждого из четырёх типов связи (которые почти совпадают со случаями Хунда для ридберговского электрона). В разделе 2.2.6.4 для каждого из подслучаев приводятся конкретные значения параметров, входящих в вышеупомянутые блочные формулы; эти параметры зависят от квантовых чисел, сохраняющихся в том или ином подслучае. Наличие аналитических выражений для молекулярных матричных элементов в большом числе подслучаев может быть полезным в классификации экспериментальных спектров высоковозбужденных молекул.

Результаты, излагаемые в разделе 2.2, опубликованы в работе [66], текст которой частично используется в данном разделе.

Глава 3

Дипольно-связанные электронные состояния

Дипольно-связанные анионы (dipole-bound anions, DBA), т.е. молекулярные отрицательные ионы, в которых избыточный электрон связывается нейтральной молекулой (НМ) за счёт её дипольного момента [48, 228].

Уже в 1947 г. Ферми и Теллер [46] и позже Wightman [229] в своих работах по захвату мезонов атомами водорода отмечали, что постоянный точечный дипольный момент $d > 1.625 D$ (здесь D — единица Дебая, равная примерно 0.393 а. е.) способен связывать электрон в бесконечное множество связанных состояний. Последующие исследования с учётом эффектов конечных размеров диполя [230–234], присутствия короткодействующего отталкивательного потенциала остова [235, 236], возбуждения вращательных уровней [237–239], поляризационного [47, 240–242] и квадрупольного [47, 240, 243] взаимодействия показали, что для большинства молекул критическое значение дипольного момента, необходимого для образования DBA, равно приблизительно 2–2.5 D [228, 244].

Для экспериментальных исследований DBA создаются, например, в реакциях переноса протонов [245, 246] или ионов H_2^+ [247], в разряде в горячем полом катоде [248–250], путем прилипания свободных электронов при истечении газа из сопла высокого давления [251–254] а также в реакциях перезарядки с ридберговских атомов [244, 255, 256]. Недавно была теоретически предложена схема вынужденного радиационного прилипания свободных электронов [257]. Образующиеся DBA исследуются, например, методами фотоэлектронной спектроскопии [49, 251–254, 256].

Теоретические расчёты структуры DBA, включающие анализ эффектов корреляции, орбитальной релаксации и дисперсионных взаимодействий, про-

водятся, как правило, путём довольно ресурсоёмких квантовохимических *ab initio* расчётов (см., например, [254, 258–265] и приведённые в этих работах ссылки). Однако, несмотря на возрастающую точность таких многоэлектронных расчётов, простые одноэлектронные модельные потенциалы играют важную роль как при вычислительном моделировании, так и в аналитических подходах (см. [266] и приведенные там ссылки).

3.1. Основная модель: электрон в дипольном потенциале

В данном разделе развивается одноэлектронная теоретическая модель ДВА, в которой избыточный электрон (далее в этом разделе — электрон) связывается с нейтральным молекулярным (далее — НМ) остовом посредством потенциала (1.1), в котором кулоновский потенциал отсутствует в силу нейтральности остова ($Z = 0$), и самым дальнедействующим слагаемым является дипольный потенциал

$$V^{\text{dip}}(\mathbf{r}) = -\frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3}, \quad (3.1)$$

где \mathbf{d} обозначает дипольный момент НМ-остова (а не положительного молекулярного иона, как в разделе 1.1)

Волновые функции электрона в такой модели описаны в разделе 1.1 (см., например, формулы 1.27). В данном разделе будем предполагать, что угловые функции (1.28) удовлетворяют уравнению (1.39) с соответствующим собственным значениями $\eta_{\ell\lambda}$, которые в данном разделе будем обозначать η , поскольку ввиду малой энергии связи (в случае анионов часто называемой энергией сродства) дипольно-связанного электрона он, как правило, занимает орбиталь с минимальными (равными нулю) квантовыми числами $\{\ell\lambda\} = \{00\}$.

Радиальные же функции электрона в потенциале (3.1) отличаются от рассмотренных в разделе 1.1.4.3 радиальных функций в потенциале (1.20). Ниже

приводится подробное описание радиальных функций в дипольном потенциале для состояний дискретного и непрерывного спектра.

3.1.1. Дискретный спектр

Радиальные функции удовлетворяют уравнению

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{\eta}{r^2} R + \frac{2m_e E}{\hbar^2} R = 0 \quad (3.2)$$

Будем обозначать $R_{\kappa\eta}(r)$ волновые функции связанных состояний, которые являются решениями уравнения (3.2) для отрицательных значений энергии

$$E = \epsilon = -\frac{1}{2} \hbar^2 \kappa^2 / m_e, \quad \kappa > 0 \quad (3.3)$$

с асимптотикой $R_{\kappa\eta}(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Следовательно, с точностью до нормировочного множителя они равны функции Макдональда [267]:

$$R_{\kappa\eta}(r) = \frac{N_{\kappa\eta}}{\sqrt{r}} K_\rho(\kappa r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} N_{\kappa\eta} \left(\frac{\pi}{2\kappa r} \right)^{1/2} e^{-\kappa r}, \quad (3.4)$$

$$\rho = \sqrt{\eta + 1/4}. \quad (3.5)$$

При вещественных значениях ρ они расходятся в нуле:

$$K_\rho(\kappa r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{\pi}{2 \sin(\pi\rho)} \left[\frac{(\kappa r/2)^{-\rho}}{\Gamma(1-\rho)} - \frac{(\kappa r/2)^\rho}{\Gamma(1+\rho)} \right], \quad (3.6)$$

где приближение точечного диполя является неадекватным. Так что существование (или отсутствие) связанных электронных состояний для $\eta > -1/4$ определяется поведением потенциала НМ при малых r .

Если рассматривать связывание только за счет взаимодействия с точечным дипольным моментом, то дипольно-связанные состояния возникают лишь для $\eta < -1/4$, когда индекс ρ является чисто мнимым: $\rho = i s$. Значение $\eta = -1/4$, соответствует приведенному в (1.47) критическому значению дипольного момента $d^{\text{crit}} = 1.625 D$ (см. также рисунок 1.1).

Полагая $\rho = is$ в (3.6), можно вычислить нормировочный множитель $N_{\kappa\eta}$

$$R_{\kappa\eta}(r) = \left(\frac{2 \sinh \pi s}{\pi s} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{\sqrt{r}} K_{is}(\kappa r),$$

$$s = \sqrt{|\eta| - 1/4}, \quad \eta < -1/4. \quad (3.7)$$

Из уравнения (3.6) видно, что при малых r функции $R_{\kappa\eta}(r)$ (3.7) обладают осциллирующим поведением

$$R_{\kappa\eta}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} -\frac{\kappa}{s} \sin \beta_s(\kappa r) \quad (3.8)$$

$$\beta_s(\kappa r) = s \ln(\kappa r/2) - \arg \Gamma(1 + is), \quad (3.9)$$

что делает их существенно отличными от волновых функций электрона в потенциале нулевого радиуса, в котором движется внешний электрон в атомных анионах [268].

Следует отметить интересную особенность функций (3.7): *любые $E < 0$ удовлетворяют граничным условиям, накладываемым на функции связанного состояния. Другими словами, в поле точечного диполя при $\eta < -1/4$ возникает непрерывный и неограниченный снизу спектр связанных состояний.* В этом смысле рассмотренный случай является исключением в квантовой механике, не считая тривиального случая квазинепрерывного спектра связанных состояний электрона в макроскопическом потенциальном ящике. Такое поведение связанных состояний называется “падением на центр” [88].

Вышеупомянутая особенность связана с тем, что задача Штурма–Лиувилля (3.2) сингулярна при $r = 0$. С физической точки зрения необходимо регуляризовать потенциал точечного диполя при $r \sim r_c$, где r_c — некоторое характеристическое значение радиуса НМ. Такая регуляризация может быть достигнута, например, переходом к диполю конечного размера [232] или введению некоторого короткодействующего отталкивающего потенциала острова [235, 236, 266].

Мы будем использовать простейшую модель регуляризации — модель непроницаемого остова с радиусом r_c . Граничные условия в этой модели выглядят следующим образом: $R_{\kappa\eta}(r_c) = 0$, так что спектр связанных состояний, записанный через $\kappa_n(s)$, определяется корнями функции Макдональда

$$K_{is}(\kappa_n(s) r_c) = 0. \quad (3.10)$$

Чтобы получить энергии связанных состояний для $\kappa r_c \ll 1$ можно использовать (3.8):

$$\begin{aligned} \epsilon_{ns} &= -\frac{\kappa_n^2(s)}{2m_e} \\ &= -\frac{2\hbar^2}{m_e r_c^2} \exp\left\{-\frac{2\pi n}{s} + \frac{2}{s} \arg \Gamma(1 + is)\right\}, \\ n &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

Следует отметить, что формула, подобная формуле (3.11), описывает спектр высоковозбужденных состояний электрона в различных регуляризационных моделях дипольного потенциала [143, 269, 270]. Похожее выражение может быть также получено, если вместо вышеуказанной регуляризации проводить самосопряженное расширение оператора (3.2) [271].

Оказывается, что соотношение (3.11) является достаточно точным даже для низших состояний, $n = 1$. Значение $\kappa_0(s)$ не более чем на 5% отличается от значения, найденного из уравнения (3.10) для $0 < s < 4.58$, что соответствует $1.625 D < d < 35.88 D$. На рис. 3.1 проводится сравнение между выражением (3.11) с $n = 1$ и экспериментальными данными. Видно, что для большого числа реальных молекул значения параметра r_c лежат в разумных пределах $0.5..3 \text{ \AA}$.

3.1.2. Непрерывный спектр

Радиальные волновые функции $R_{k\eta}(r)$ непрерывного спектра удовлетворяют уравнению (3.2) для $E = \frac{1}{2}\hbar^2 k^2 / m_e > 0$. При значениях дипольного мо-

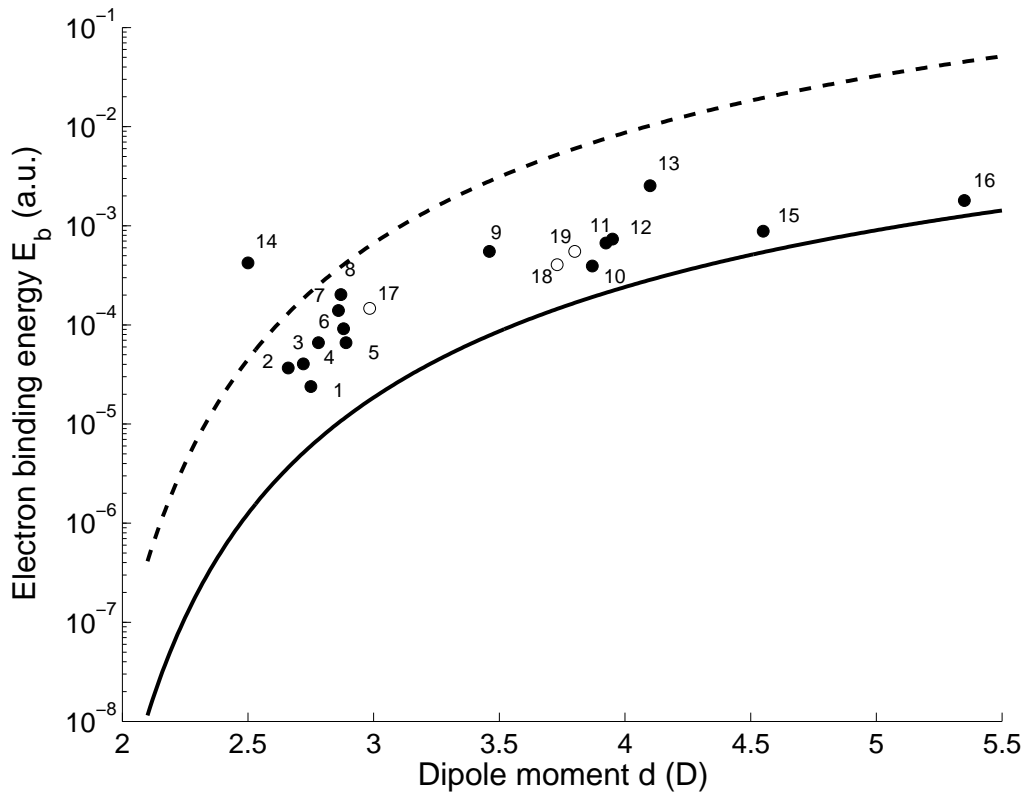


Рис. 3.1. Энергия связи электрона ϵ как функция дипольного момента d . Экспериментальные (заполненные точки) и теоретические *ab initio* (незаполненные точки) значения для Пивальдегида (1), Бутаналя (2), Ацетальдегида (3), 2-Бутанона (4), ТФМБ (5), Циклогексанона (6), Ацетона (7), Циклобутанона (8), Метакрилонитрила (9), Ацетонитрила (10), Нитрометана (11), Пиридазина (12), Тимина (13), Аденина (14), Имидазола (15), Формамида (16), HCN (17) взяты из [47] (1–6,15–17), [272] (7). Кривые рассчитаны по формуле (3.11) с $r_c = 0.5$ а. е. (верхняя кривая) и $r_c = 3$ а.е. (нижняя кривая).

мента $d < d^{\text{crit}}$ ниже критической величины (т.е. при $\eta > -1/4$) волновые функции

$$R_{k\eta}(r) = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}} J_{\rho}(kr) \quad (3.12)$$

пропорциональны функциям Бесселя $J_{\rho}(kr)$ с действительным индексом $\rho = \sqrt{\eta + 1/4}$, так как второе линейно независимое решение, $J_{-\rho}(kr)$, является нерегулярным в точке $r = 0$. Для значений дипольного момента $d > d^{\text{crit}}$ (т.е. для $\eta < -1/4$) из-за падения на центр волновая функция $R_{k\eta\lambda}(r)$ представляет собой произвольную комбинацию двух функций Бесселя $J_{\pm s}(kr)$ с мни-

мым индексом $s = \sqrt{|\eta| - 1/4}$. Для выбора коэффициентов этой комбинации необходимо использовать регуляризацию сингулярного дипольного потенциала. Естественно сделать это, выбрав $R_{k\eta\lambda}(r)$ не зависящим от k на малых расстояниях $r \sim r_c$ [273]. Полагая kr_c достаточно малым и выбирая волновую функцию действительной, получаем для $\eta < -1/4$:

$$R_{k\eta}(r) = i \frac{N_{k\eta}}{2\sqrt{r}} [\Gamma(1 - is)(kr_c/2)^{is} e^{i\delta} J_{-is}(kr) - \Gamma(1 + is)(kr_c/2)^{-is} e^{-i\delta} J_{is}(kr)], \quad (3.13a)$$

$$N_{k\eta} = \frac{\sqrt{2\pi k}}{|\Gamma(1 + is)|} \left\{ \sin^2[\delta + \beta_s(kr_c)] + \sinh^2[\pi s/2] \right\}^{-1/2}, \quad (3.13b)$$

где $\beta_s(\kappa r)$ определено в уравнении (3.9), а δ определяется регуляризацией при $r \rightarrow 0$. Для модели непроницаемого остова $R_{k\eta}(r_c) = 0$, так что для $kr_c \ll 1$ легко получить $\delta = 0$.

Нормировка радиальных функций (3.13a) выбирается так, чтобы удовлетворить стандартным условиям принятым в теории рассеяния [88]:

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{k\eta}(r) R_{k'\eta}(r) dr = 2\pi \delta(k - k'). \quad (3.14)$$

Тогда асимптотическое поведение при $(r \rightarrow \infty)$ функций непрерывного спектра дается выражением

$$R_{k\eta}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2}{r} \sin\left(kr - \frac{\pi\gamma}{2} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (3.15)$$

$$\operatorname{tg} \gamma = -\operatorname{th}[\pi s/2] \operatorname{tg}[\delta + s \ln(kr_c)],$$

Таким образом видно, что при значении дипольного момента $d > d^{\text{crit}}$ множитель $N_{k\eta}$ осциллирует без постоянного предела при $r_c \rightarrow 0$. Аналогичное поведение $N_{k\eta}$ при $k \rightarrow 0$ приводит к т.н. осцилляциям Гайлитиса–Дамбурга [274]. В то же время для комплексных волновых чисел $k = i\kappa$ этот нормировочный множитель

$$N_{i\kappa\eta} = \frac{\sqrt{2\pi i\kappa}}{|\Gamma(1 + is)|} \left\{ \sin[\delta + \beta_s(\kappa r_c)] \sin[\delta + \beta_s(\kappa r_c) + \pi s] \right\}^{-1/2} \quad (3.16)$$

обращается в бесконечность для $\delta = 0$ в точности в точках дискретного спектра (3.11). Этот факт легко объясним, если принять во внимание, что нормированные условием (3.14) волновые функции выражаются через S -матрицу [271] и, следовательно, должны иметь полюса в точках дискретного спектра $k = i\kappa_n$.

Полагая $k = i\kappa$ в (3.13а), получаем

$$R_{i\kappa\eta}(r) = iN_{i\kappa\eta} \frac{|\Gamma(1 + is)|}{2\sqrt{r}} \left\{ \sin[\delta + \beta_s(\kappa r_c)] K_{is}(-\kappa r) - i \sin[\delta + \beta_s(\kappa r_c) + i\pi s] K_{is}(\kappa r) \right\}. \quad (3.17)$$

Очевидно, что при $\delta = 0$ член с $K_{is}(-\kappa r)$ исчезает, поскольку $\beta_s(\kappa_n r_c) = \pi n$ (3.11) и $R_{i\kappa\eta}(r)$ пропорциональна волновой функции основного состояния (3.7), как и должно быть.

3.1.3. Волновая функция конечного состояния рассеяния

Волновая функция конечного состояния с асимптотикой сходящейся (–) или расходящейся волны (+) имеет вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) = \sum_{\eta\lambda} A_{\kappa\eta\lambda}^{(\pm)} R_{\kappa\eta}(r) \mathcal{Z}_{\eta\lambda}(\vartheta, \varphi), \quad (3.18)$$

где коэффициенты $A_{\kappa\eta\lambda}^{(\pm)}$ выбраны так, чтобы удовлетворить следующему асимптотическому соотношению при $r \rightarrow \infty$:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \simeq \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \left\{ \begin{array}{l} f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}}) \\ f^*(-\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}}) \end{array} \right\} \frac{\exp(\pm ikr)}{r}, \quad (3.19)$$

где $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$. Искомая амплитуда рассеяния

$$\left\{ \begin{array}{l} f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}}) \\ f^*(-\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}}) \end{array} \right\} = \lim_{r \rightarrow \infty} r e^{\mp ikr} [\Psi_{\mathbf{k}}^{(\pm)}(\mathbf{r}) - e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}].$$

Используя разложение плоской волны [88]

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sim \frac{4\pi}{kr} \sum_{l\lambda} i^l \sin(kr - \pi l/2) Y_{l\lambda}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l\lambda}(\hat{\mathbf{r}}),$$

и асимптотическое разложение (3.15) радиальных функций, методом подобным тому, что использовался в [275] для оценки рассеяния электрона на полярном молекулярном катионе, получаем

$$A_{k\eta\lambda}^{(\pm)} = \pm \frac{2\pi i}{k} \mathcal{Z}_{\eta,\mp\lambda}^*(\mp \hat{k}) e^{\mp i(\gamma+\pi/4)}. \quad (3.20)$$

3.2. Фотодиссоциация диполь-анионов

3.2.1. Вводные замечания

Несмотря на то, что с момента появления первых работ, рассматривающих свойства дипольно-связанных анионов, прошло более тридцати лет, вопрос о фотоотрыве электрона до сих пор не был однозначно решен [52, 276]. С теоретической точки зрения, пороговое поведение сечения фотоотрыва является интересным проявлением взаимодействия уходящего электрона с молекулой [277]. Это связано с тем, что дипольный потенциал представляет собой промежуточный случай между нейтральными молекулами (НМ) и атомными анионами. В первом случае кулоновское взаимодействие приводит к постоянному значению сечения на пороге, тогда как во втором случае короткодействующий потенциал (поляризонный или квадрупольный) не вносит изменений в ведущий член формулы, выражающей известный пороговый закон Вигнера для сечения фотодиссоциации:

$$\sigma \propto k^{2l+1} \quad \text{or} \quad \sigma \propto (\hbar\omega - \epsilon)^{l+1/2}, \quad (3.21)$$

где k и l соответственно импульс и орбитальный момент уходящего электрона, ω — частота фотона и ϵ — энергия связи электрона в анионе.

Как было показано [105, 278], аномальное пороговое поведение сечения фотодиссоциации для ДВА связано с отсутствием сферической симметрии у дипольного потенциала, что, в свою очередь, приводит к появлению нецелых

значений углового момента электрона l в законе Вигнера (3.21). Более того, для значений дипольного момента $d > d^{\text{crit}}$ пороговое поведение сечения становится ближе к кулоновскому, чем к короткодействующему потенциалу: при $\omega \rightarrow \epsilon$ (или $k \rightarrow 0$) сечение слабо осциллирует около некоторого постоянного значения. Такие осцилляции были впервые предсказаны для фотоэффекта на возбужденном атоме водорода [279]. Как и линейный эффект Штарка, эти осцилляции обусловлены существованием дипольного момента у возбужденного состояния нерелятивистского атома водорода. Существование похожих осцилляций обсуждалось для одно-, двух-кратного однофотонного [280] и двухфотонного [281] фотодиссоциации на анионе H^- и для рассеяния электрона на полярной молекуле [282] (см. также [277]).

Существование (или отсутствие) экспериментальных доказательств наличия дипольных эффектов в пороговом поведении сечения фотодиссоциации для молекулярных анионов активно обсуждалось в работах [283–286]. Тем не менее, существуют и другие экспериментально наблюдаемые свойства сечения, которые требуют теоретического описания, например, частотная зависимость сечения, установленная в [49]; время жизни аниона, обусловленное взаимодействием с тепловым излучением, измеренное в [276].

В то время как большинство экспериментальных данных по спектрам фотоэлектронов было получено для фотонов с одной частотой, в работе [49] была изучена зависимость сечения фотодиссоциации от частоты падающих фотонов $\sigma \propto \omega^{-2}$ для больших ω . Такая зависимость существенно отличается от поведения сечения в атомах $\sigma \propto \omega^{-7/2}$ [287] и в атомных анионах $\sigma \propto \omega^{-3/2}$ [268], и может быть объяснена в рамках развитого аналитического метода. Предлагаемая модель включает также указанное выше осциллирующее поведение сечения вблизи порога.

3.2.2. Основные формулы

В дипольном приближении дифференциальное сечение фотодиссоциации из начального состояния $|\kappa\eta\lambda\rangle$ в конечное состояние $|\mathbf{k}\rangle$ имеет вид

$$d\sigma_e(\kappa\eta\lambda \rightarrow \mathbf{k}; \omega) = \frac{e^2 m_e k \omega}{2\pi \hbar^2 c} |\langle \kappa\eta\lambda | (\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}) | \mathbf{k} \rangle|^2 d\Omega_{\mathbf{k}}, \quad (3.22)$$

где e и m_e — заряд и масса покоя электрона, c — скорость света в вакууме, $\Omega_{\mathbf{k}}$ — телесный угол, в который направлен волновой вектор \mathbf{k} уходящего электрона.

Дипольный матричный элемент имеет следующий вид:

$$\langle \kappa\eta\lambda | (\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}) | \mathbf{k} \rangle = \int R_{\kappa\eta}(r) \mathcal{Z}_{\eta\lambda}(\hat{\mathbf{r}}) (\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}) \Psi_{\mathbf{k}}^{(-)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.23)$$

Для поляризации фотона, параллельной $\mathbf{e} = \hat{z}$ и перпендикулярной $\mathbf{e} = \hat{x}, \hat{y}$) направлению дипольного момента, интегрируя по угловым переменным φ и ϑ в матричном элементе (3.23), получаем

$$\begin{aligned} \langle \kappa\eta\lambda | z | \mathbf{k} \rangle &= \sum_{\eta'} A_{\kappa\eta'\lambda}^{(-)} B_{\eta\eta'}^{\lambda 0} Q(\kappa\eta\lambda; \kappa\eta'0), \\ \langle \kappa\eta\lambda | y | \mathbf{k} \rangle &= i \langle \kappa\eta\lambda | x | \mathbf{k} \rangle, \\ \langle \kappa\eta\lambda | x | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{q=\pm 1} \sum_{\eta'} A_{\kappa\eta'\lambda+q}^{(-)} B_{\eta\eta'}^{\lambda q} Q(\kappa\eta\lambda; \kappa\eta'\lambda+q), \end{aligned} \quad (3.24)$$

где

$$B_{\eta\eta'}^{\lambda q} = \sum_{l'} \left(\frac{2l'+1}{2l+1} \right)^{1/2} a_{\eta\lambda, l} a_{\eta'(\lambda-q), l'} C_{l'0\ 10}^{l0} C_{l'\lambda-q\ 1q}^{l\lambda} \quad (3.25)$$

$$Q(\kappa\eta\lambda; \kappa\eta'\lambda+q) = \int_{r_c}^{\infty} r^3 R_{\kappa\eta\lambda}(r) R_{\kappa\eta'\lambda+q}(r) dr \quad (3.26)$$

с явно выделенной зависимостью $\eta(\lambda)$. Через эту зависимость в радиальный интеграл $Q(\kappa\eta; \kappa\eta')$ входит поляризация падающего фотона. В формуле для фактора $B_{\eta\eta'}^{\lambda q}$ использованы коэффициенты a разложения (1.28) угловых функций \mathcal{Z} , входящих в (3.23).

После интегрирования уравнения (3.22) по $d\Omega_k$ с помощью уравнений (3.20) и (3.24) получаем сечение фотодиссоциации для поляризации фотона, параллельной и перпендикулярной дипольному моменту остова:

$$\begin{aligned}\sigma_{x,y}(\kappa\eta\lambda; \omega) &= \frac{\pi e^2 m_e \omega}{\hbar^2 k c} \sum_{\eta', q=\pm 1} \left| B_{\eta\eta'}^{\lambda q} Q(\kappa\eta\lambda; k\eta'_{\lambda+q}) \right|^2, \\ \sigma_z(\kappa\eta\lambda; \omega) &= \frac{2\pi e^2 m_e \omega}{\hbar^2 k c} \sum_{\eta'} \left| B_{\eta\eta'}^{\lambda 0} Q(\kappa\eta\lambda; k\eta'_\lambda) \right|^2.\end{aligned}\quad (3.27)$$

Формула (3.27) имеет вид суммы по каналам парциальных сечений. Каждый канал характеризуется значением η' или квазиорбитальным квантовым числом (1.46), похожим по смыслу на угловой момент l , характеризующий парциальные сечения в сферически-симметричном случае. После усреднения по направлениям дипольного момента, что соответствует хаотической ориентации молекулы в начальном состоянии, и поляризациям фотона получаем

$$\sigma(\kappa\eta; \omega) = \frac{1}{3} \sum_{\mu=x,y,z} \sigma_\mu(\kappa\eta; \omega). \quad (3.28)$$

Радиальный интеграл (3.26), содержащий волновые функции (3.7) и (3.13a) или (3.12), слабо зависит от r_c из-за члена r^3 под знаком интеграла. Следовательно, можно вычислить интеграл от $r = 0$ и, используя уравнения 7.7(31) в [267], выразить его через гипергеометрические функции

$$\begin{aligned}Q(\kappa\eta; k\eta') &= \frac{iN_{k\eta'}}{\kappa^2} \left(\frac{\sinh \pi s}{2\pi s} \right)^{1/2} \Gamma(1 - is)(\kappa r_c/2)^{is'} e^{i\delta} M_{is, -is'}(\omega) \\ &- \Gamma(1 + is)(\kappa r_c/2)^{-is'} e^{-i\delta} M_{is, is'}(\omega), \quad \eta < -1/4,\end{aligned}\quad (3.29a)$$

$$= \frac{2}{\kappa^2} \left(\frac{k \sinh \pi s}{s} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\hbar\omega}{\epsilon} \right)^{\rho'/2} M_{is, \rho'}(\omega), \quad \eta > -1/4; \quad (3.29b)$$

$$\begin{aligned}M_{is, \nu}(\omega) &= \frac{\Gamma\left(\frac{\nu}{2} + \frac{is}{2} + \frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{\nu}{2} - \frac{is}{2} + \frac{3}{2}\right)}{\Gamma(1 + \nu)} \\ &\times {}_2F_1\left(\frac{\nu}{2} + \frac{is}{2} + \frac{3}{2}, \frac{\nu}{2} - \frac{is}{2} + \frac{3}{2} \middle| 1 - \frac{\hbar\omega}{\epsilon}\right)\end{aligned}\quad (3.30a)$$

$$= G_{is,\nu} \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega} \right)^{-(\nu+3-is)/2} {}_2F_1 \left(\begin{matrix} \frac{\nu}{2} - \frac{is}{2} + \frac{3}{2}, \frac{\nu}{2} - \frac{is}{2} - \frac{1}{2} \\ 1 - is \end{matrix} \middle| \frac{\epsilon}{\hbar\omega} \right) + (s \leftrightarrow -s); \quad (3.30b)$$

$$G_{is,\nu} = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu}{2} - \frac{is}{2} + \frac{3}{2}\right) \Gamma(is)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{2} + \frac{is}{2} - \frac{1}{2}\right)}. \quad (3.30c)$$

При выводе был использован закон сохранения энергии

$$\frac{k^2}{\kappa^2} = \frac{\hbar\omega}{\epsilon} - 1 \quad (3.31)$$

и уравнения 2.10(3,5) в [288].

3.2.3. Общие свойства сечения

Частотная зависимость сечения фотодиссоциации для молекул с различными дипольными моментами представлена на рис. 3.2. На рис. 3.3 изображено сечение фотоотрыва для различных энергий связи электрона в ДВА. Следует отметить, что сечение не стремится к нулю на пороге.

Из рис. 3.2 и рис. 3.3 видно, что зависимость сечения $\sigma(\omega)$ от частоты фотона имеет максимум, ширина которого убывает с ростом d и ϵ . Некоторые примеры такой зависимости представлены на рис. 3.4, 3.5.

Сравнение представленных на рисунках 3.6 и 3.7 результатов численных расчётов сечения фотодиссоциации ДВА в модели осцилляторов Друде [52] показывает хорошее (по крайней мере по порядку величины) согласие с расчётами настоящей работы (в последних значения ϵ and d были приняты равными значениям, использованным в работе [52]). Отметим, что результаты, представленные на рисунке 3.4 находятся также в согласии с зависимостью $\sigma_m \sim 1/\epsilon$, описанной в [52].

Из уравнения (3.27) видно, что частотная зависимость сечения $\sigma(\omega)$ определяется Q -фактором (3.26) умноженным на (ω/k) . Так как аналитические выражения для Q -факторов (3.29) выражены через гипергеометрические функ-

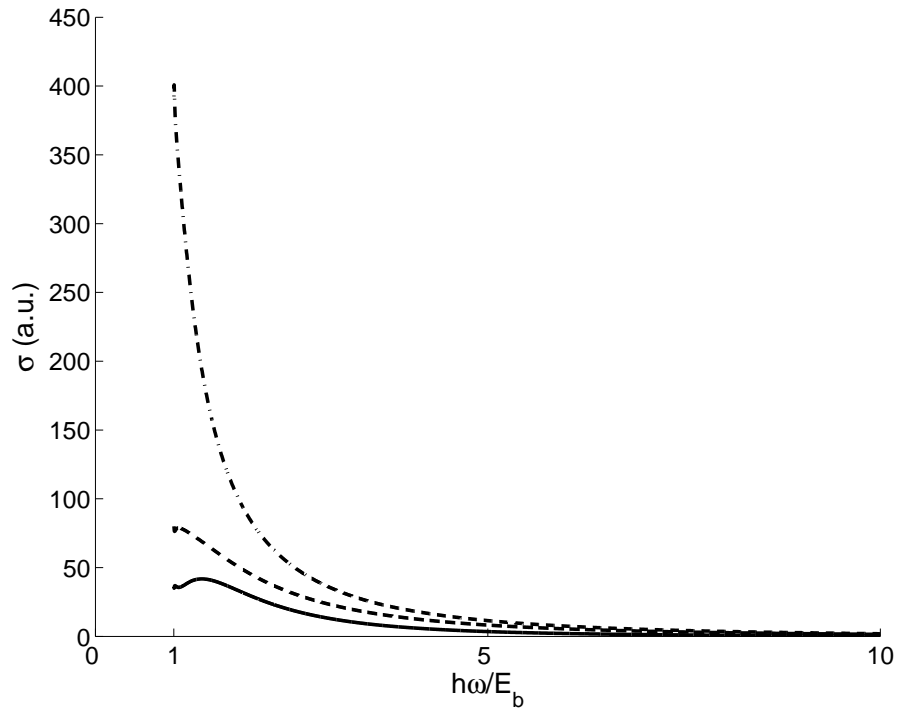


Рис. 3.2. Сечение фотоотрыва для различных дипольных моментов остова d ($r_c = 4$ а. е., $\epsilon = 11.5$ мэВ); $d = 7$ D (сплошная линия), $d = 6$ D (пунктирная линия); $d = 4$ D (штрих-пунктирная линия)

ции и достаточно сложны для анализа, ниже будут рассмотрены два предельных случая: высокие частоты $\omega \gg \epsilon/\hbar$ и пороговые частоты $\omega \sim \epsilon/\hbar$. В обоих случаях гипергеометрическая функция, в (3.30), имеет нулевой аргумент и, следовательно, равна единице [288]

$${}_2F_1\left(\begin{matrix} a, b \\ c \end{matrix} \middle| z \rightarrow 0\right) \rightarrow 1. \quad (3.32)$$

Следует отметить, что оба предела, рассматриваемые ниже, определяются специфическим поведением электронной волновой функции в дипольном потенциале при малых r (большие частоты) и при больших r (пороговые частоты). Следовательно, эти результаты не могут быть получены методами теории возмущений (е. г. в борновском приближении).

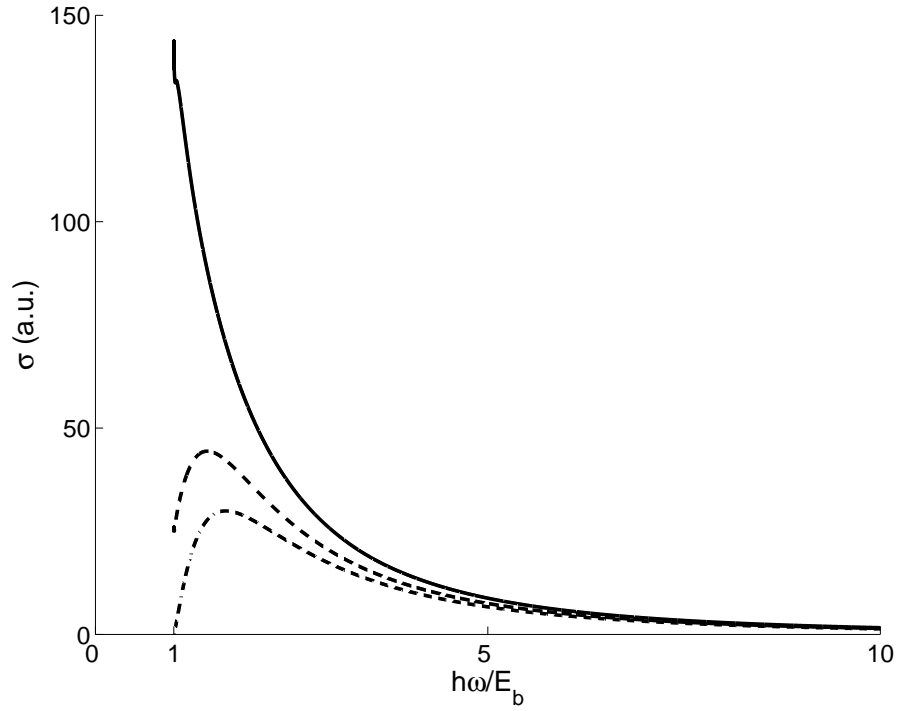


Рис. 3.3. Сечение фотоотрыва как функция частоты фотона для различных энергий связи ДВА: $\epsilon = 20$ мэВ (сплошная линия), $\epsilon = 15$ мэВ (пунктирная линия), $\epsilon = 10$ мэВ (штрих-пунктирная линия); $r_c = 3$ а. е., $d = 6$ D

3.2.4. Предел больших частот

Рассмотрим вначале каналы для дипольных моментов остова $d < d_{\ell\lambda}^{\text{crit}}$, $\eta' > -1/4$. Полагая $\hbar\omega/\epsilon \rightarrow \infty$ в (3.30b) и (3.29b), используя (3.32), получаем

$$Q(k\eta; k\eta') \underset{\omega \rightarrow \infty}{\sim} |G_{is,\rho'}| \frac{4\epsilon}{\chi^2 \hbar} \sqrt{\frac{k \sinh \pi s}{s}} \cos \left[s \ln \sqrt{\hbar\omega/\epsilon} - \arg G_{is,\rho'} \right]. \quad (3.33)$$

Для дипольных моментов, больших критического (когда $\eta' < -1/4$) получается более сложное выражение типа (3.33), содержащее несколько комбинаций косинусов с амплитудами и фазами, включающими $G_{\pm is, \pm is'}$. Однако можно пренебречь ω -зависимостью этих косинусов из-за медленных изменений логарифма. Тогда из уравнения (3.27) получается следующее асимптотическое выражение для сечения фотодиссоциации при больших частотах:

$$\sigma_{x,y,z}(k\eta; \omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{\propto} \omega^{-2}. \quad (3.34)$$

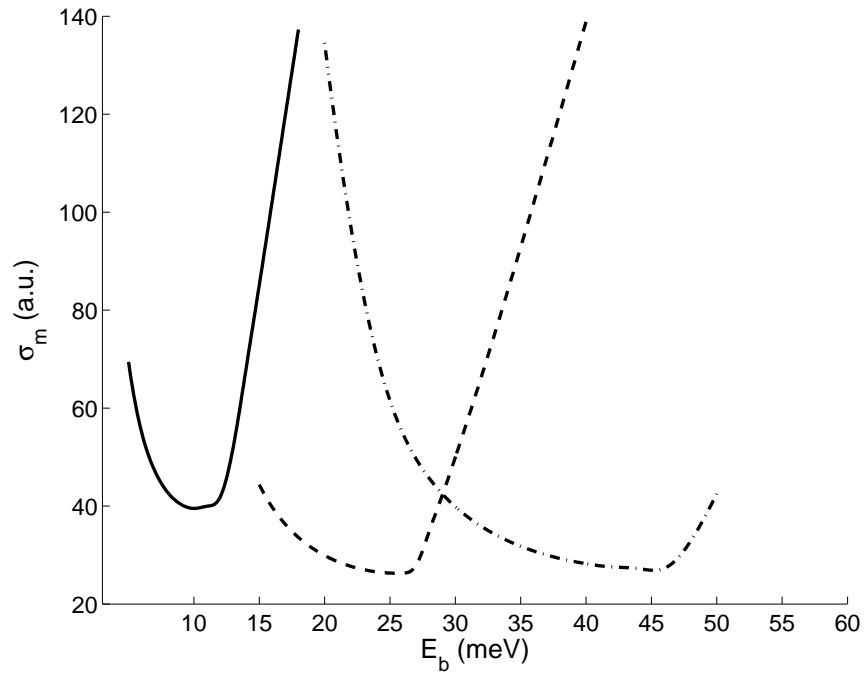


Рис. 3.4. Максимальные значения сечения фотоотрыва как функции энергии связи ϵ , для различных дипольных моментов $d = 5 D$ (сплошная линия), $d = 6 D$ (штриховая линия), и $d = 7 D$ (штрих-пунктирная линия); $r_c = 3$ а. е.

Такая зависимость отличается от сечения фотодиссоциации из s -состояния атомного аниона ($\sigma(\omega) \sim \omega^{-3/2}$), но согласуется с экспериментальными данными [49] для молекулярных ДВА. Отличие от потенциала нулевого радиуса возникает благодаря $1/\sqrt{r}$ -асимптотике волновых функций (3.7) при малых r , тогда как волновые функции электрона в потенциале нулевого радиуса ведут себя как $1/r$.

Частотная зависимость $\sim \omega^{-2}$ сечения (3.34) получена в пределе $\omega \rightarrow \infty$ из интеграла (3.26), где положено $r_c = 0$. Так как в пределе $\omega \rightarrow \infty$ интеграл определяется малыми r , асимптотика (3.34) справедлива для не очень больших ω , обеспечивающих малость эффективного радиуса остова по сравнению с длиной волны Де-Бройля внешнего электрона: $k \sim \sqrt{2m_e}\omega/\hbar \lesssim 1/r_c$. Полагая $r_c \sim 1 \text{ \AA}$, нетрудно видеть, что частоты $\omega \sim 3 \text{ eV}$, использованные в [49], подчиняются этому условию. Для больших частот более вероятным становится ионизация остова, чем фотоотрыв дипольно-связанного электрона.

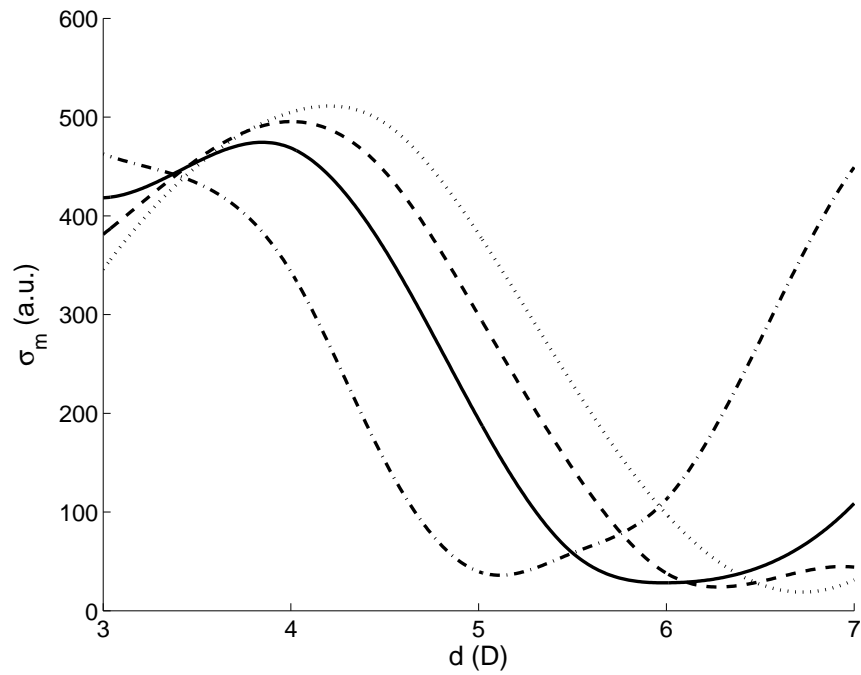


Рис. 3.5. Максимальные значения сечения фотоотрыва как функции дипольного момента d для различных энергий связи внешнего электрона $\epsilon = 6$ мэВ (штрих-пунктирная линия), $\epsilon = 12$ мэВ (сплошная линия), $\epsilon = 16$ мэВ (штриховая линия), and $\epsilon = 20$ мэВ (пунктирная линия); $r_c = 3$ а. е.

3.2.5. Пороговое поведение сечения

При пороговых частотах, то есть в пределе $\omega \rightarrow \epsilon/\hbar$ (или $k \rightarrow 0$), полученное выше аналитическое выражение находится в соответствии с общим пороговым законом атомной и молекулярной физики [277].

Так как благодаря соотношению (3.32), значения $M_{i,s,\nu}$ в уравнении (3.30a) являются независимыми от частоты на пороге, то ω -зависимость сечения целиком определяется нормировочным членом волновых функций непрерывного спектра. Для до-критических каналов, $\eta > -1/4$, из уравнений (3.29b), (3.31) и (3.27) получаем

$$\sigma_{x,y,z}(\chi\eta; \omega) \underset{\omega \rightarrow \epsilon/\hbar}{\propto} (\hbar\omega - \epsilon)^\rho, \quad (3.35)$$

где ρ является минимальным докритическим значением ρ' включенным в сумму по каналам (3.27). Зависимость (3.35) похожа на закон Вигнера (3.21) для нецелых l , рассматриваемый для молекул в [105, 278].

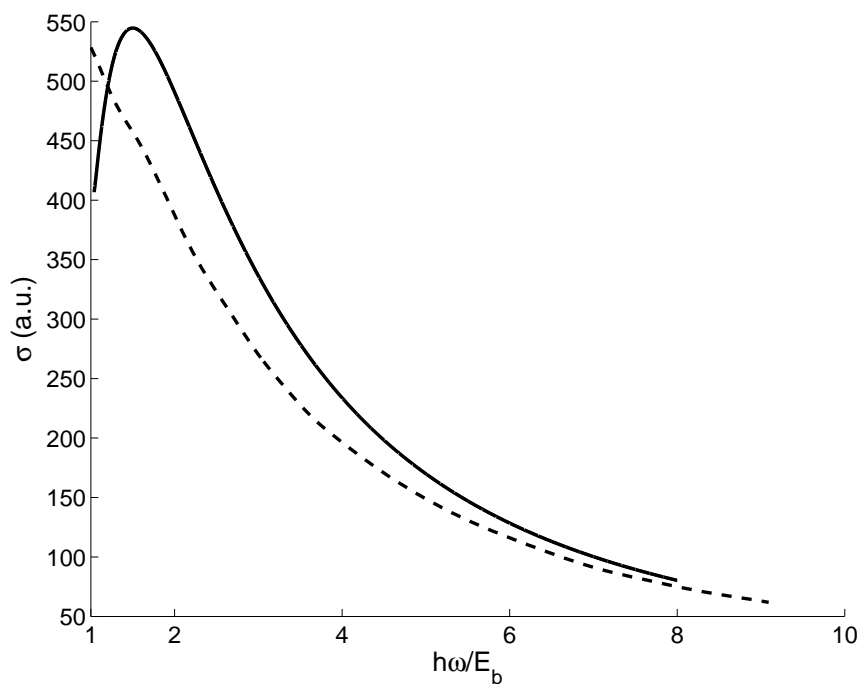


Рис. 3.6. Сечение фотоотрыва как функция частоты фотона для аниона HCN^- : сплошная линия — настоящая работа; пунктирная линия — Fig. 4(a) из работы [52].

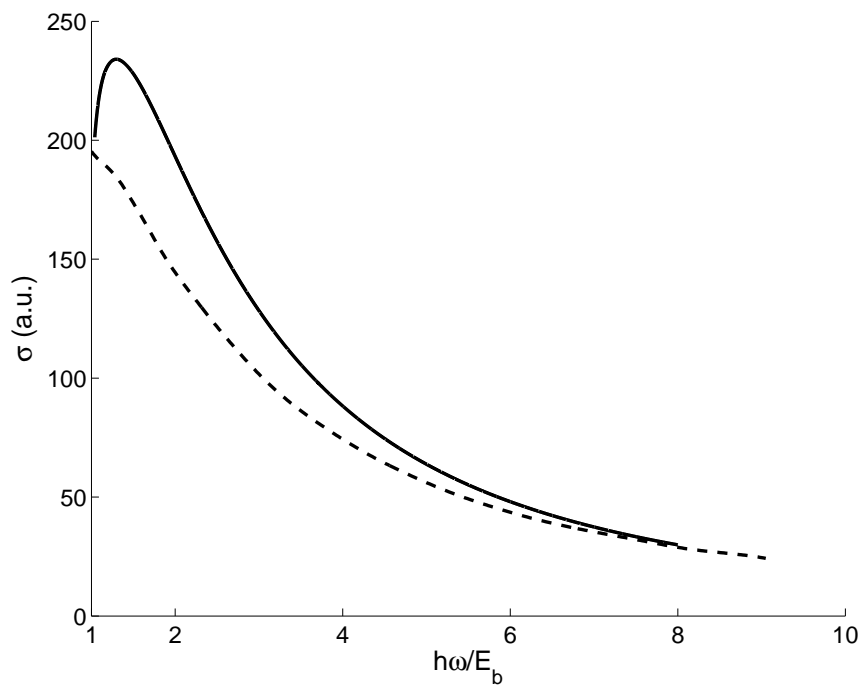


Рис. 3.7. Сечение фотоотрыва как функция частоты фотона для аниона HNC^- anion: сплошная линия — настоящая работа; пунктирная линия — Fig. 6(a) из работы [52].

Отметим, что в пределе $d \rightarrow 0$ дипольный потенциал стремится к сферически симметричному потенциалу и собственные значения $\eta \rightarrow l(l+1)$ с целыми l . Тогда, в соответствии с уравнением (3.7), получаем $\rho = l + 1/2$ и уравнение (3.35) сводится к закону Вигнера (3.21).

Для надкритических каналов рассмотренные выше осцилляции сечения возникают на пороге благодаря нормировочному множителю (3.13b). Однако такое немонотонное поведение сечения фотодиссоциации $\sigma_z(\omega)$ на пороге, изображенное на рис. 3.8, почти не поддается экспериментальному наблюдению из-за вращений молекулярного остова [277].

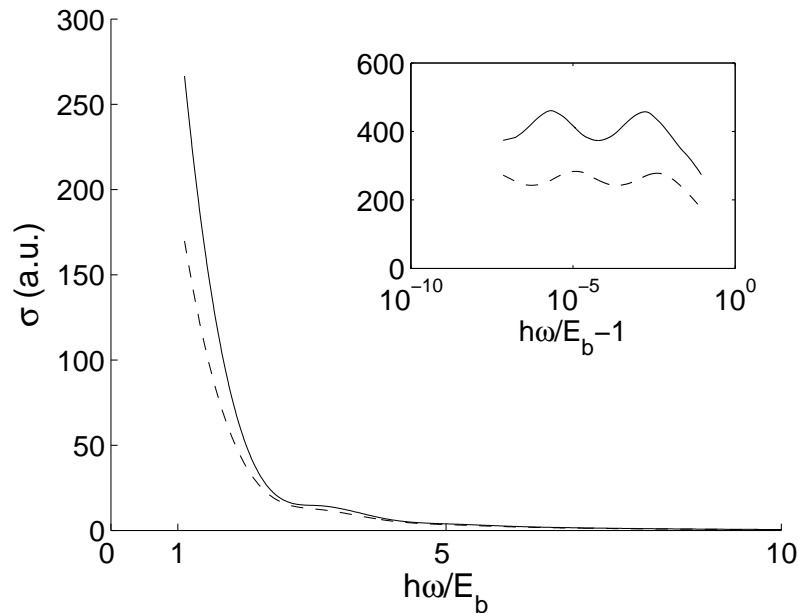


Рис. 3.8. Пороговые осцилляции сечения фотоотрыва. Сплошная линия: $d = 3.92 D, r_c = 3 a.u.$, пунктирная линия: $d = 4.3 D, r_c = 3 a.u.$

3.3. Время жизни дипольно-анионов в тепловом поле

3.3.1. Вводные замечания и основные формулы

В атомной и молекулярной физике эксперименты всегда проводятся в присутствии фонового теплового излучения. И хотя во многих случаях воз-

действие подобного излучения пренебрежимо мало, при определенных условиях оно может значительно влиять на экспериментальные результаты. Например, при температуре 300 К энергетический спектр чернотельного излучения имеет максимум при длине волны $\lambda \sim 10 \mu\text{с}$, соответствующей энергии фотона $\sim 70 \text{ мэВ}$. Такое излучение необходимо учитывать в экспериментах со слабо связанными системами. В частности, хорошо известно взаимодействие чернотельного излучения с ридберговскими атомами [289], приводящее к их фотоионизации, и со слабосвязанными отрицательными ионами (такими как атомный ион Ca^- [290] и DBA [50, 276]), приводящее к фотоотрыву электрона от анионов.

В DBA внешний электрон связан с нейтральным остовом дипольным потенциалом и занимает диффузную орбиталь вблизи положительно заряженного конца диполя с энергией связи порядка нескольких десятков эВ [240]. Теоретические расчёты показывают, что низколежащие вращательные состояния и основное колебательное состояние DBA должны быть стабильны. Однако экспериментальные измерения для различных DBA дают относительно короткие времена жизни ($\sim 50 - 100 \mu\text{с}$). Было выдвинуто предположение, что этот эффект обусловлен фотоотрывом внешнего электрона под действием теплового чернотельного излучения [50, 276].

Для теоретического расчёта вероятности фотоотрыва элеткрона от DBA (а следовательно и времени жизни) за счёт взаимодействия с тепловыми фотонами необходимо знание зависимости сечения $\sigma(\omega)$ фотоотрыва от частоты фотона ω . Соответствующие выражения были получены в разделе 3.2.2, результаты которого используются в данном разделе.

Полная вероятность фотоотрыва получается статистическим усреднением вычисленного в системе координат DBA сечения (3.27) по направлению волнового вектора фотона и планковскому распределению фотонов по энергии:

$$W = \frac{1}{3(2\pi)^2 c^2} \int_{\epsilon/\hbar}^{\infty} (2\sigma_x(\omega) + \sigma_z(\omega)) \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}, \quad (3.36)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура теплового (чернотельного) излучения, а нижний предел интегрирования определяется из закона сохранения энергии (3.31).

Время жизни DBA за счёт взаимодействия с тепловыми фотонами обратно вероятности фотораспада:

$$\tau = \frac{1}{W} \quad (3.37)$$

3.3.2. Время жизни DBA как функция дипольного момента, энергии связи и температуры

На Рис. 3.9 представлена зависимость времени жизни DBA от дипольного момента нейтрального остова при комнатной температуре для некоторых типичных значений энергии связи электрона.

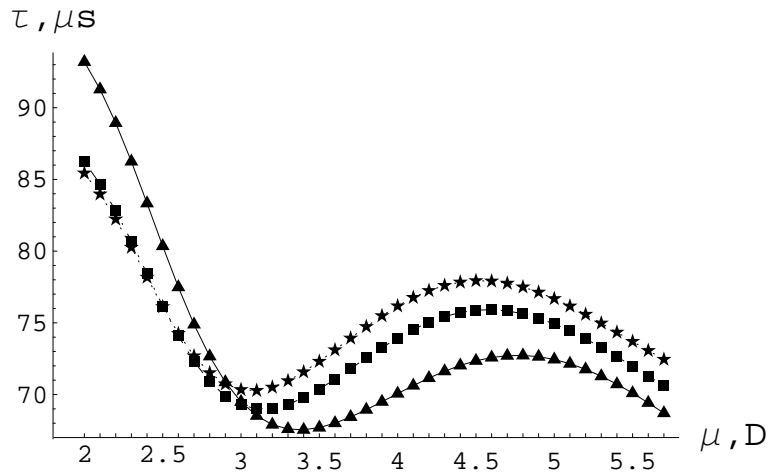


Рис. 3.9. Зависимость времени жизни DBA от дипольного момента молекулы d для ионов с энергией связи ϵ равной (★) 6.5 мэВ, (■) 7.5 мэВ и (▲) 11 мэВ при $T = 300$ К.

Рассчитанные времена жизни демонстрируют относительно слабую зависимость от точных значений r_c и ϵ , и лежат в диапазоне $\sim 70..90$ мкс. В Таб-

лице 3.1 результаты расчётов сравниваются с экспериментально измеренными временами жизни соответствующих ДВА. Удовлетворительное (для столь простой модели) согласие между теоретическими и экспериментальными данными подтверждает связь относительно коротких времён жизни ДВА с фотодиссоциацией аниона из-за взаимодействия с тепловыми фотонами чернотельного излучения.

Таблица 3.1. Сравнение рассчитанных времён жизни с экспериментальными значениями

Тип молекулы	d (D)	ϵ (мэВ)	τ ($\mu\text{с}$)	
			Расчёт	Эксперимент [50]
CH_3CN	3.92	11 [50]	70	82
CH_3CN	3.92	18.6 [244]	73	82
CD_3CN	3.92	11	70	82
$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	3.87	6.5	75	60
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	3.96	7.4	74	97
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	3.95	12	70	70

Зависимость времён жизни ДВА от дипольного момента в сочетании с зависимостью от энергии связи электрона показана на Рис. 3.10. Отметим, что изменение этих параметров в широком диапазоне не приводит к сильному изменению времени жизни соответствующего состояния.

Зависимость времени жизни ДВА от температуры теплового поля проиллюстрировано на Рис. 3.11, на котором изображены зависимости времени жизни ДВА с $d = 3.92$ D от энергии связи электрона в тепловом поле с $T = 300$ K, $T = 400$ K и $T = 500$ K. Как и можно было ожидать, времена жизни монотонно уменьшаются с ростом температуры. Каждая из кривых на Рис. 3.11 имеет минимум, положение которого смещается в сторону больших значений ϵ с ростом температуры. Этот минимум локализован в диапазоне

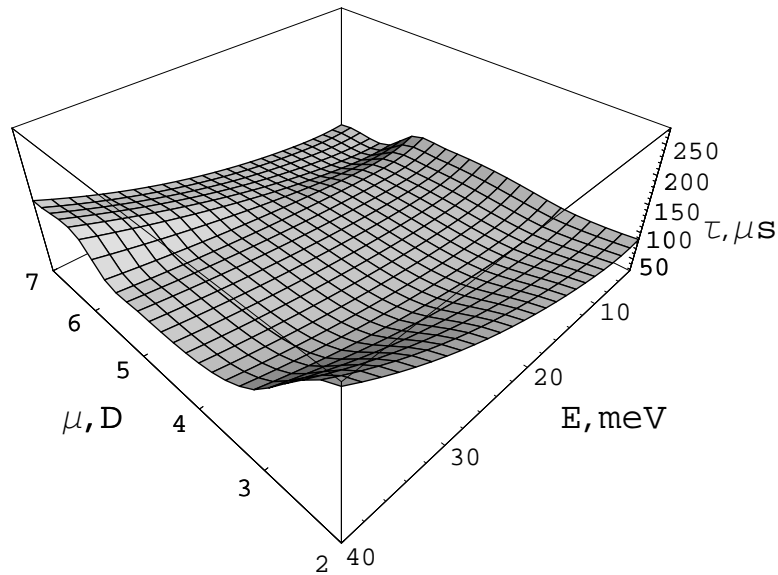


Рис. 3.10. Зависимость времени жизни DBA от дипольного момента молекулы d и энергии связи ϵ при комнатной температуре $T = 300$ К.

энергий $\sim 10..30$ мэВ, по порядку величины совпадающему с соответствующими значениями тепловой энергии $k_B T$.

Объяснение такого поведения состоит в том, что сечения фотоотрыва $\sigma_x(\omega)$ и $\sigma_z(\omega)$, используемые в расчётах, имеют максимум при энергии фотона $\hbar\omega \sim \epsilon$. Так как спектр чернотельного излучения имеет максимум при энергиях фотона порядка $k_B T$, то его свёртка с сечением фотоотрыва, т.е. выражение (3.36), будет иметь максимум при $\epsilon \sim k_B T$, что соответствует минимуму времени жизни.

При низких температурах $k_B T \ll \epsilon$, как следует из выражения (3.36), вероятность фотоотрыва принимает вид

$$W \sim T \exp(-\epsilon/k_B T). \quad (3.38)$$

Выражение (3.38) аналогично полученному в таком же приближении выражению для вероятности фотоионизации атомов в основном и возбуждённом состояниях [291]. Такая аналогия неудивительна, поскольку вероятность отрыва электрона определяется поведением сечения фотоионизации/фотоотрыва

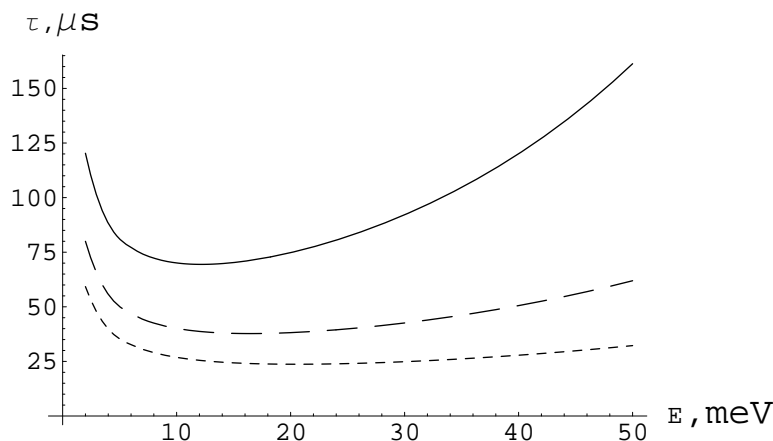


Рис. 3.11. Вычисленные времена жизни DBA как функция энергии связи ϵ для молекулы с дипольным моментом $d = 3.92$ D при температуре $T = 300$ K (сплошная линия), $T = 400$ K (---) и $T = 500$ K (- - -).

вблизи порога, когда $\omega \sim \epsilon/\hbar$. Для атомов сечение $\sigma(\omega)$ вблизи порога максимально. В случае молекулярных DBA, в пороговой области возникают осцилляции типа Гайлитиса–Дамбурга, которые, однако, приводят только к малым осцилляциям сечения $\sigma(\omega)$ относительно постоянного значения (см. раздел 3.2.5). Для атомных же анионов избыточный электрон связан короткодействующим потенциалом, из-за чего сечение их фотораспада на пороге стремится к нулю в соответствии с законом Вигнера (3.21).

3.4. Влияние наведённого дипольного на фотораспад

атомных анионов в сильном поле

Рассматриваемые в данном разделе атомные электронные состояния не являются диполь-связанным в собственном смысле, поскольку атомный остов не имеет постоянного дипольного момента. Однако в сильном поле в атомном остове возникает наведённый дипольный момент, и взаимодействие с ним существенно меняет картину фотоотрыва электрона сильным полем.

3.4.1. Вводные замечания

Многофотонный фотораспад отрицательных атомных ионов изучался многими экспериментальными группами [292–297]. Экспериментальные результаты интерпретировались с помощью различных теоретических моделей: простые Хартри-Фоковские (HF) [298], многоконфигурационные HF (MCHF) [299] расчеты с описанием конечного состояния электрона методом сильной связи [300] или L^2 -методом [301], подход, основанный на квазистационарных квазиэнергетических состояниях (QQES) [302, 303] недавно обобщенный на ненулевые значения углового момента [304], одноэлектронные [305–307], и многоэлектронные расчеты по теории возмущений (на основе приближения хаотических фаз с учетом обмена [308] и уравнения Дайсона [309]), различные версии метода B -сплайнов [310], R -матрицы [311–315] и многоканального квантового дефекта (MQDT) [316–318] (дальнейшие ссылки по теоретическому рассмотрению многофотонного распада отрицательных ионов см. в обзорных статьях [319–322]).

В режиме сильного поля, когда число поглощаемых фотонов велико, большинство из вышеперечисленных методов становятся труднореализуемыми и не могут обеспечить адекватного описания фотораспада. В то же время, недавние эксперименты на анионах H^- [296] и F^- [297] показывают, что фотораспад в сильном поле хорошо описывается простой теорией Келдыша [323, 324]. Однако одним из недостатков этой теории является ее существенная одноэлектронная природа. С другой стороны, хорошо известно, что многоэлектронные эффекты оказывают существенное влияние как на электронную структуру [325] так и на фоторасщепление [320] отрицательных ионов. Одноэлектронные методы могут быть скорректированы при использовании модельных потенциалов, учитывающих многоэлектронные эффекты. Одним из существенных эффектов является дипольный момент, индуцирован-

ный внешним электроном в атомном остове из-за его статической поляризуемости α . На больших расстояниях r до внешнего электрона соответствующий модельный потенциал имеет асимптотическую форму (всюду ниже в этом разделе используются атомные единицы):

$$V^{\text{pol}}(r) \sim -\frac{\alpha}{2r^4}. \quad (3.39)$$

Хорошо известно, что потенциал (3.39) существенно влияет на величину электронного сродства [326]; он использовался для описания фотораспада отрицательных ионов как при поглощении малого числа фотонов [315], так и в постоянном поле [327]. Однако индуцируемый электроном поляризационный потенциал (3.39) не описывает динамических многоэлектронных эффектов, возникающих во внешнем переменном поле из-за поляризации остова самим полем. Такой дипольный момент, индуцируемый полем в атомном остове, зависит от его динамической $\alpha(\omega)$, а не от статической поляризуемости (3.39).

Влияние индуцированного переменным полем дипольного момента на атомные фотопроцессы известно достаточно давно. Подобные эффекты имеют место в связанно-связанных переходах (силы осцилляторов) [328–334]. в связанно-свободных переходах (малофотонный фотораспад) они рассматривались в рамках теории возмущений в работах [305, 306, 319, 335]; влияние индуцированного полем дипольного момента на свободно-свободные переходы известно под названием поляризационного тормозного излучения [336, 337]. В работе [45] содержится обзор эффектов наведенного диполя на все три типа переходов.

В данном разделе приводится аналитическая модель учета влияния дипольного момента, наведенного переменным полем, на фотораспад отрицательных атомных ионов в сильном поле. Численные расчеты приводятся для анионов Rb^- and Cs^- , поскольку поляризуемости соответствующих атомов имеют достаточно большие величины. Изложение следует теории Келдыша

в формулировке, данной в работе Грибакина и Кучиева [324], которая в данном разделе модифицируется с использованием непertурбативного описания дипольных эффектов с помощью дипольно-сферических функций, описанных в разделе 1.1.4.2.

Анионы щелочных металлов выбраны для рассмотрения по двум причинам. Во-первых, большие поляризуемости соответствующих атомов должны приводить к большим величинам рассматриваемых эффектов. Во-вторых, одноэлектронное приближение является удовлетворительным для качественного анализа этих систем в силу сравнительно больших расстояний между внешним электроном и атомным остовом. Для получения более точных результатов могут быть использованы различные вычислительные методы [338, 339], разработанные для численного решения зависящего от времени уравнения Шрёдингера для «реальной» атомной системы с двумя или большим числом активных электронов в сильном лазерном поле. Хотя вычислительная мощь этих методов дает хорошую возможность для детального сравнения теории с экспериментом [340], их недостатком является то, что за численными расчетами теряется физическое понимание явления. Напротив, используемый в данном разделе аналитический метод позволяет идентифицировать эффект квантовой интерференции, который присутствует в процессе фоторасщепления в линейно поляризованном поле. Как будет показано ниже, этот эффект исчезает из-за угловых электронных корреляций.

3.4.2. Основные формулы

Пусть внешний электрон отрывается от отрицательного иона при взаимодействии с линейно поляризованным лазерным полем

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{F} \cos \omega t, \quad V_{\mathcal{F}}(t) = -\mathbf{r} \cdot \mathcal{F}(t). \quad (3.40)$$

Дифференциальная вероятность фотоотрыва имеет вид [324]:

$$dw = \sum_n dw_n = 2\pi \sum_n |A_{pn}|^2 \delta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2} + U_p - E_0 - n\omega\right) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (3.41)$$

где $E_0 = -\frac{\kappa^2}{2}$ — энергия электрона в начальном (как правило, в основном) состоянии, \mathbf{p} — его импульс в конечном состоянии, $U_p = \frac{\mathcal{F}^2}{4\omega^2}$ — его пондермоторная энергия. Сумма в (3.41) включает вклады от открытых n -фотонных каналов с $n > n_0$, где n_0 — минимальное число фотонов, необходимое для преодоления порога $U_p - E_0$ фоторасщепления с учетом пондермоторного сдвига U_p . Амплитуда n -фотонного процесса

$$A_{pn} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \Psi_p^*(\mathbf{r}, t) V_{\mathcal{F}}(t) \Psi_0(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt. \quad (3.42)$$

Здесь

$$\Psi_p(\mathbf{r}, t) = \exp\left[i(\mathbf{p} + \mathbf{k}_t) \cdot \mathbf{r} - \frac{i}{2} \int_{-\infty}^t (\mathbf{p} + \mathbf{k}_{t'})^2 dt'\right]$$

— волковская волновая функция в калибровке длины, $\mathbf{k}_t = \int_{-\infty}^t \mathcal{F}(t') dt'$ классический импульс электрона во внешнем поле. Бесконечный нижний предел интегрирования означает адиабатическое включение поля.

Волновая функция $\Psi_0(\mathbf{r}, t) = e^{-iE_0 t} \Phi_0(\mathbf{r})$ начального состояния электрона удовлетворяет уравнению Шрёдингера с атомным потенциалом $U(\mathbf{r})$:

$$\left[\frac{\widehat{\mathbf{p}}^2}{2} + U(\mathbf{r})\right] \Phi_0(\mathbf{r}) = E_0 \Phi_0(\mathbf{r}). \quad (3.43)$$

В калибровке длины (3.40), лишь большие расстояния $r \gg 1$ существенны для описания волновой функции $\Phi_0(\mathbf{r})$ начального состояния. Для атомных анионов, в которых внешний электрон связан короткодействующими (поляризационными) силами, асимптотическая форма $\Phi_0(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\Phi_0(\mathbf{r}) \underset{r \gg 1}{\sim} \mathcal{A} \frac{e^{-\kappa r}}{r} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.44)$$

где $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$ — сферическая гармоника, представляющая угловую часть $\Phi_0(\mathbf{r})$. В приближении потенциала нулевого радиуса для $U(\mathbf{r})$ можно показать, что $\mathcal{A} = \sqrt{\kappa/2\pi}$, однако реальные отрицательные ионы лучше описываются с использованием скорректированных величин \mathcal{A} , которые можно получить из асимптотического поведения волновых функций [321].

Кроме взаимодействия (3.40) с валентным электроном, поле \mathcal{F} также влияет на электроны атомного остова. Из-за поляризуемости остова $\alpha(\omega)$ сильное лазерное поле индуцирует в атоме дипольный момент

$$\mathbf{d}(t) = \alpha(\omega)\mathcal{F}(t) \quad (3.45)$$

Тогда учет электронов остова можно осуществить введением потенциала $V_d(t)$ диполя, индуцируемого полем в добавление к потенциалу (3.40) взаимодействия внешнего электрона с полем. На больших расстояниях $V_d(t)$ можно аппроксимировать потенциалом точечного диполя:

$$V_d(t) \underset{r \gg 1}{\sim} -\frac{\mathbf{d}(t) \cdot \mathbf{r}}{r^3} = -\alpha(\omega)\frac{\mathbf{r} \cdot \mathcal{F}(t)}{r^3}. \quad (3.46)$$

Приведем кратко метод учета потенциала (3.46) в статическом пределе, когда частота поля ω достаточно мала, чтобы считать поле \mathcal{F} , а следовательно и наведённый им дипольный момент $\mathbf{d}(t)$, не зависящими от времени. Взаимодействие с точечным диполем не изменяет поведение радиальной волновой функции связанного состояния при больших r [88]. Однако на её угловую часть дипольный момент оказывает существенное влияние, и вместо (3.44) имеем

$$\Phi_0(\mathbf{r}) \underset{r \gg 1}{\sim} \mathcal{A} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \mathcal{Z}_{\ell m}(\vartheta, \varphi), \quad (3.47)$$

где (ϑ, φ) — полярный и азимутальный углы радиус-вектора \mathbf{r} электрона в связанной с остовом системе координат с осью ζ , направленной вдоль поля \mathcal{F} , а $\mathcal{Z}_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ — дипольно-сферические функции, описанные в разделе 1.1.4.2.

На приведенных в разделе Д.3 полярных диаграммах дипольно-сферических функций видно, что электронная плотность смещается диполем по направлению к его положительному концу, т.е. вдоль положительного направления оси ζ . В то же время, сила отталкивания от отрицательного (левого) конца диполя действует в обратном направлении. Зависимость индуцированного диполя от времени делает конкуренцию между этими факторами ещё более сложной. Математически эта зависимость от времени может быть эффективно учтена комплексными значениями дипольного момента, возникающими при использовании (см. следующий раздел) метода перевала. Таким образом, учет влияния наведенного полем диполя не может даже качественно быть оценен простыми рассуждениями и требует более детальных вычислений.

3.4.3. Приближение метода перевала

Следует отметить, что дипольно-сферические функции дают точное решение углового уравнения Шрёдингера с потенциалом точечного статического дипольного момента атомного остова и, следовательно, дают непертурбативный учет произвольных значений дипольного момента, наведенного полем в остове. При использовании теории Келдыша, однако, налагается ограничение, которое состоит в малости поля по сравнению с характерным внутриионным полем \mathcal{F}_a :

$$\mathcal{F} \ll \mathcal{F}_a \equiv \kappa^3, \quad (3.48)$$

Другое приближение адиабатических теорий келдышевского типа заключается в рассмотрении случая низких частот

$$\omega \ll |E_0|. \quad (3.49)$$

В этом случае интеграл в (3.42) можно вычислять методом перевала [324]. Значения перевальных точек $t_{1,2}$ в комплексной плоскости определяются сле-

дующим образом:

$$\begin{aligned}\sin \omega t_{1,2} \equiv s_{1,2} &= \frac{-\xi \pm i \sqrt{8\zeta(n-\zeta) - \xi^2}}{2\zeta}; & s_2 &= s_1^* \\ \cos \omega t_{1,2} \equiv c_{1,2} &= \pm \sqrt{1 - s_{1,2}^2}; & c_2 &= -c_1^* \\ \zeta &= U_p/\omega = \frac{\mathcal{F}^2}{4\omega^3}, & \xi &= \frac{\mathcal{F} \cdot \mathbf{p}}{\omega^2} = \frac{Fp \cos \theta}{\omega^2},\end{aligned}\quad (3.50)$$

где θ, ϕ — полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{p} в связанной с остовом системе координат с осью ζ , направленной вдоль поля \mathcal{F} (не смешивать со сферическими углами (ϑ, φ) , от которых зависят диполь-сферические функции, см. (1.19).

Для малых частот (3.49) индуцированный дипольный момент $d(t)$ не сильно влияет на перевальные точки (3.50), и результат зависит от эффективного значения дипольного момента

$$\begin{aligned}d_{1,2}^{\text{eff}}(\omega, \mathcal{F}, p, \theta) &= \alpha(\omega)\mathcal{F} \cos \omega t_{1,2} = \alpha(\omega)F c_{1,2}(\omega, \mathcal{F}, p, \theta), \\ d_1^{\text{eff}} &= -d_2^{\text{eff}*}, & a_{\ell m, \ell'}(d_2^{\text{eff}}) &= (-1)^{\ell+\ell'} a_{\ell m, \ell'}^*(d_1^{\text{eff}}).\end{aligned}\quad (3.51)$$

Это эффективное значение и дает возможность учитывать зависимость $d(t)$ от времени.

Дальнейшие вычисления по существу подобны приведённым в работе [324]. Для квадрата амплитуды n -фотонного процесса получаем

$$\begin{aligned}|A_{pn}|^2 &= 2\pi|M_1|^2 \mathcal{A}^2 \sum_{\ell' \ell''} |a_{\ell m, \ell'}(d_1^{\text{eff}}) a_{\ell m, \ell''}(d_1^{\text{eff}})| \sqrt{(2\ell' + 1)(2\ell'' + 1)} \\ &\times \left| P_{\ell'}^{m|} \left(\sqrt{1 + p^2 \sin^2 \theta / \kappa^2} \right) P_{\ell''}^{m|} \left(\sqrt{1 + p^2 \sin^2 \theta / \kappa^2} \right) \right| \sqrt{\frac{(\ell' - |m|)!(\ell'' - |m|)!}{(\ell' + |m|)!(\ell'' + |m|)!}} \\ &\times \left[\cos(\beta_{\ell'} - \beta_{\ell''}) + (-1)^{\ell+m+n} \cos(\beta_{\ell'} + \beta_{\ell''} + \Xi) \right],\end{aligned}\quad (3.52)$$

где $P_l^{m|}$ — полиномы Лежандра, а

$$M_1 = \frac{(c_1 + i s_1)^n}{-\sqrt{2\pi} i c_1 (\xi + 4\zeta s_1)} \exp[-i c_1 (\xi + \zeta s_1)], \quad \beta_{\ell'} = \arg a_{\ell m, \ell'}(d_1^{\text{eff}}), \quad \Xi = \arg M_1 \quad (3.53)$$

Для заданной величины \mathcal{F} лазерного поля, интегрируя (3.41) по азимутальному углу ϕ и импульсу p электрона в импульсном пространстве, получаем дифференциальную вероятность n -фотонного расщепления аниона, т.е. вероятность вылета электрона под данным углом θ со значением импульса между p и $p + dp$:

$$\frac{dw}{\sin \theta d\theta} = \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{p|A_{pn}|^2}{p \leq \sqrt{2(E_0 + n\omega - U_p)} \leq p + dp} \quad (3.54)$$

3.4.4. Усреднение по пространственно-временному распределению поля

Важный шаг при сравнении вычисленной скорости фоторасщепления с экспериментом состоит в усреднении по пространственно-временному распределению поля. Интенсивность огибающего импульса поля

$$\mathcal{F}^2 \equiv \mathcal{F}^2(x, y, z, t) = \frac{\mathcal{F}_0^2}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \exp\left\{-\frac{(t - z/c)^2}{\tau^2}\right\} \exp\left\{-\frac{2(x^2 + y^2)}{s_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)}\right\} \quad (3.55)$$

считается имеющей форму гауссовского пучка с длительностью τ , с диаметром фокуса s_0 и зоной Рэлея z_0 . В этом случае интегрирование по распределению поля может быть сделано аналитически [341]. Для значений z_0 , больших по сравнению с диаметром \bar{z} пучка анионов, полное число электронов, образующихся в лазерном импульсе, равно

$$dw^{\text{averaged}} = \int d^3r dt dw(\mathcal{F}^2(x, y, z, t)) = \pi\tau\bar{z}s_0^2 \int_0^{\mathcal{F}_0^2} d\mathcal{F}^2 g(\mathcal{F}^2) dw(\mathcal{F}^2), \quad (3.56)$$

где

$$g(I) = \begin{cases} \frac{1}{I} \sqrt{\ln \frac{I_0}{I}}, & 0 < I < I_0 = \mathcal{F}_0^2 \\ 0, & I > I_0 \end{cases} \quad I < 0$$

Интегрирование (3.56) формулы (3.54) тривиально в силу наличия дельта-функции, и для усредненной вероятности фотораспада получаем:

$$\begin{aligned}
 R(\mathcal{F}_0, \omega, \kappa, p, \theta) &= \frac{dw^{\text{averaged}}}{\sin \theta d\theta} \\
 &= \frac{\pi \tau \bar{z} s_0^2}{2\pi} \sum_n \Big|_{p \leq \sqrt{2(E_0 + n\omega - U_p)} \leq p + dp} p \int_0^{\mathcal{F}_0^2} d\mathcal{F}^2 |A_{pn}|^2 g(4\omega^2(E_0 + n\omega - p^2/2))
 \end{aligned} \tag{3.57}$$

В численных расчетах дискретность dp по шкале импульса была оптимизирована таким образом, чтобы получить плавную форму кривой распределения электронов по импульсам

3.4.5. Свойства пространственно-энергетического распределения фотоэлектронов

Вычисления вероятности распада $R(p, \theta)$ были проведены для анионов Rb^- и Cs^- . Эти анионы имеют близкие значения энергии связи электрона (или энергии электронного сродства): $E_0(\text{Rb}^-) = -0.486$ эВ = -0.0179 а. е., $E_0(\text{Cs}^-) = -0.472$ эВ = -0.0173 а. е.. Энергия фотона была принята равной $\omega = 0.234$ эВ = 0.0086 а. е., что соответствует длине волны лазера приблизительно 5 микрон. При этом вычисления проводились для двух значений пиковой интенсивности I_0 в фокусе лазера. Эти значения вместе с другими параметрами теории Келдыша даны в таблице 3.12. Поляризуемости нейтральных атомов $\alpha_{\text{Rb}}(\omega) \simeq 320$ а. е. и $\alpha_{\text{Cs}}(\omega) \simeq 400$ а. е. были взяты из вычислений по методу квантового дефекта [118].

Для демонстрации эффекта были выбраны сравнительно сильные поля, так что условие (3.48) было выполнено на пределе. Вообще, для атомной системы, находящейся под действием очень сильного электромагнитного поля, превышающего величину внутреннего поля атомной системы, детали ее электронной структуры должны играть меньшую роль в рассматриваемом процес-

се. Однако рассматриваемый здесь эффект динамической поляризации остова фактически отражает роль электронных корреляций при таких условиях, когда взаимодействие между электронами становится одного порядка величины со взаимодействием с лазерным полем.

Рис. 3.12. Параметры теории Келдыша, использованные при расчетах для Cs

I_0	5.0×10^{11} Вт/см ²	1.0×10^{12} Вт/см ²
\mathcal{F}_0	0.00377 а. е.	0.00533 а. е.
$\mathcal{F}_0/\mathcal{F}_{\text{internal}} = \mathcal{F}_0/\kappa^3$	0.584	0.825
Параметр Келдыша $\gamma = \omega\kappa/\mathcal{F}_0$	0.425	0.3
Пиковый пондермоторный сдвиг $\frac{1}{4}\mathcal{F}_0^2/\omega^2$	0.0481 а. е.	0.0961 а. е.
	1.31 эВ	2.62 эВ

Результаты для обоих анионов по существу близки, поэтому приведем лишь результаты для цезия. Распределения $R(p, \theta)$ по импульсам и углам, вычисленные для двух значений пиковой интенсивности, приведены на рисунках 3.13 и 3.15. соответственно. Сечения этих распределений при углах вылета $\theta = 0$ и $\theta = 60^\circ$ приведены на рисунках 3.14 и 3.16.

На приведенных спектрах показан вклад от более чем 40 надпороговых каналов фотораспада (excess photon detachment, EPD). Соседние EPD-пики по оси энергии перекрываются из-за пондермоторного уширения, что приводит к сглаженной форме спектра, и EPD-структура практически не разрешима. Спектры, рассчитанные без учета наведенного диполя (левые части рисунков 3.13 и 3.15) демонстрируют немонотонное распределение электронов по импульсам. В частности, эти спектры имеют максимум при нулевом угле вылета в области больших импульсов. Эти максимумы охватываются одним или несколькими «плечами» при меньших импульсах. Такая немонотонная структура напоминает спектр фотоэлектронов, полученный экспериментально в ра-

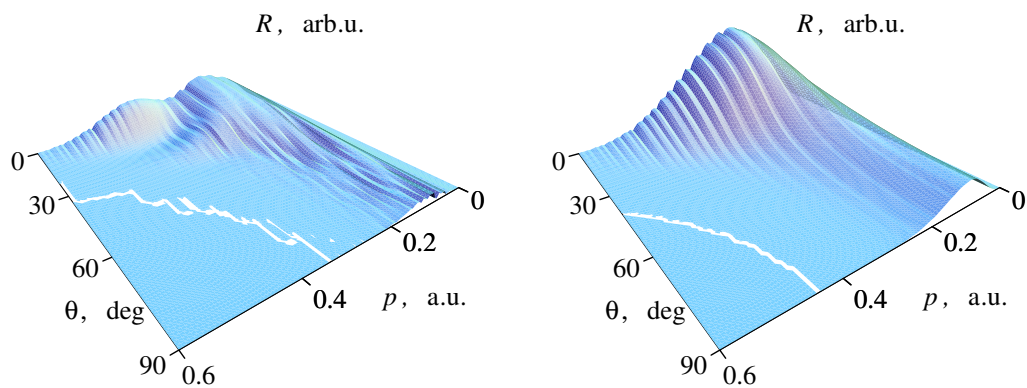


Рис. 3.13. Импульсно-угловое распределение $R(p, \theta)$ для Cs^- без учета поляризации остова ($\alpha = 0$, слева) и с учетом поляризации остова ($\alpha = 400$ а. е., справа). Пиковая интенсивность $I_0 = 5.0 \times 10^{11}$ Вт/см²

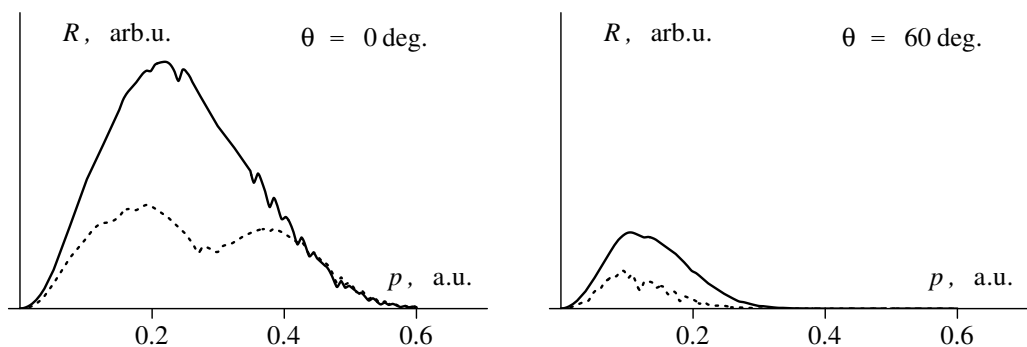


Рис. 3.14. Импульсное распределение фотоэлектронов для Cs^- при разных углах вылета: $R(p, \theta = 0)$ (слева) и $R(p, \theta = 60^\circ)$ (справа). Сплошные и штриховые линии соответствуют вычислениям с учетом и без учёта поляризации остова. Пиковая интенсивность $I_0 = 5.0 \times 10^{11}$ Вт/см²

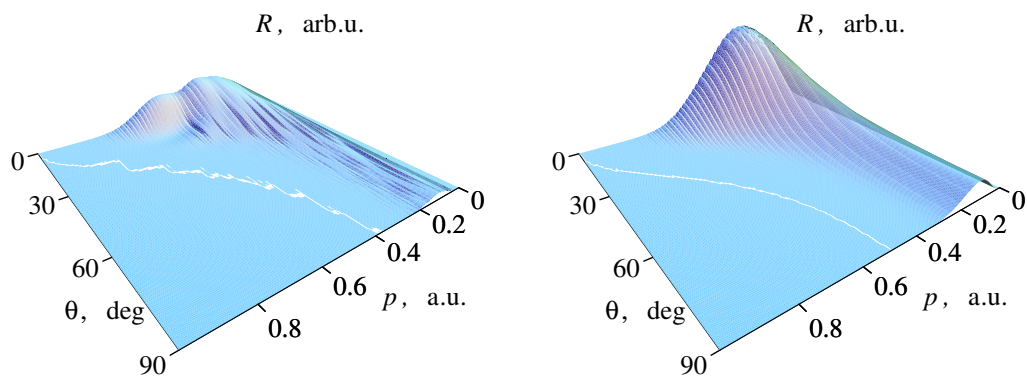


Рис. 3.15. То же, что и на рисунке (3.13), для пиковой интенсивности $I_0 = 1.0 \times 10^{12}$ Вт/см²

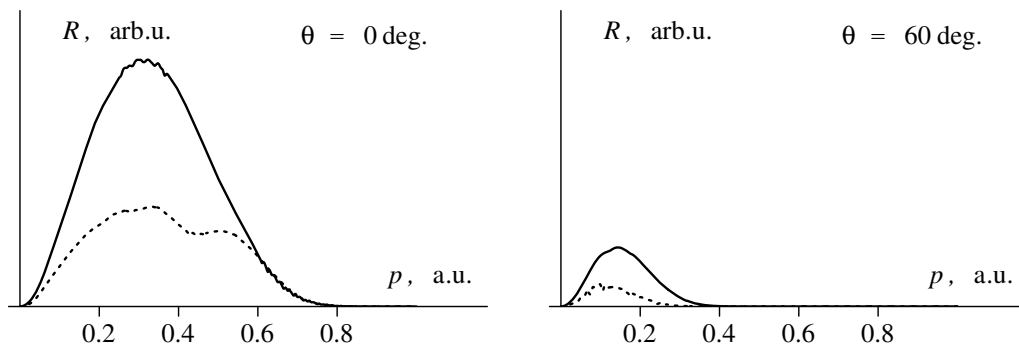


Рис. 3.16. То же, что и на рисунке (3.14), для пиковой интенсивности $I_0 = 1.0 \times 10^{12}$ Вт/см²

боте [297] для F^- . Она появляется благодаря обсуждаемому ниже эффекту квантовой интерференции. Этот эффект хорошо известен в теории многофотонного фотораспада отрицательных ионов или многофотонной ионизации атомов [342–345].

3.4.6. Разрушение интерференции перевальных точек дипольным взаимодействием

Полученные результаты демонстрируют сильное влияние индуцированного в атомном остове дипольного момента на форму фотоэлектронного спектра. Как хорошо видно из рисунков 3.13 и 3.15, этот эффект сглаживает его немонотонную структуру. Для понимания происхождения такого сглаживания рассмотрим выражение (3.52) для амплитуды перехода. В отсутствие индуцированного диполя ($\alpha = 0$), сумма по l' и l'' содержит лишь один член с $l' = l'' = l$. В этом случае формула (3.52) воспроизводит результат Грибакина и Кучиева [324], в котором амплитуда n -фотонного перехода в конечное состояние с данным вектором импульса \mathbf{p} представляет собою суперпозицию вкладов от двух перевальных точек на плоскости комплексного времени. Каждая из перевальных точек определяет момент реального времени в течение периода осцилляции поля, в который электрон покидает остов. В эти два момента электрон, получив толчки от поля, оказывается с противоположной стороны

от остова. Эта картина просто отражает тот факт, что в линейно поляризованном поле электрон может туннелировать вдоль направления поляризации, и ведет себя как свободный электрон на определенном расстоянии от остова. Таким образом, процесс фотоотрыва можно описать двумя когерентными источниками-излучателями электронов, разделенными пространственно и ориентированными вдоль оси поляризации лазера. Их суперпозиция и вызывает интерференцию.

Последний член в квадратных скобках формулы (3.52) представляет собою интерференционный член. При $\alpha = 0$ он сводится к $\left[1 + (-1)^{\ell+m+n} \cos \Xi\right]$, где дается выражением (3.53). Здесь аргумент Ξ косинуса описывает разность фаз между волнами электронов, распространяющихся в данном направлении из двух когерентных источников. Эта разность фаз зависит от угла вылета θ , импульса p электрона и параметров \mathcal{F} и ω лазерного поля. При фиксированных значениях θ , \mathcal{F} и ω интерференционный член как функция импульса p осциллирует между 0 и 2, поэтому именно интерференционным эффектом вызвана немонотонная структура спектров, полученных при $\alpha = 0$. Модуляция этой структуры, однако, сглажена и не достигает нуля благодаря усреднению зависимости разности фаз от величины поля по распределению его интенсивности в лазерном фокусе.

В присутствие наведенного полем диполя, когда $\alpha \neq 0$, несколько членов могут вносить существенный вклад в сумму (3.52). Каждый отдельный член порождает интерференционную структуру в электронном спектре. Эта структура, однако, зависит от параметров $\beta_{\ell\nu}$ и $\beta_{\ell\nu'}$ (комплексных фаз коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell m, l}(d_1^{\text{eff}})$, зависящих от комплексного эффективного дипольного момента d_1^{eff}), и эта зависимость различна для разных членов. В результате суммирование по l -перемешанным членам смазывает интерференционную картину. Ясно, что количество членов, дающих значительный вклад в (3.52) определяется величиной d (индуцированного) дипольного момента.

Такое распределение коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell m, \nu}(d)$ по l представлено, например на рисунке (Д.3).

Строго говоря, рисунок (Д.3), как и аналитические аппроксимации (например, (Д.2) или (Д.12)) для коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell m, l}(d)$ приведен для вещественных значений d . Однако, расчёты показывают, что фазы $\beta_{\ell \nu}$ демонстрируют такое же поведение в зависимости от l , как и изображенные на рисунке (Д.3) логарифмы коэффициентов l -перемешивания, т.е. демонстрируют монотонный рост с ростом l . В последнем можно убедиться из формул (Д.2) или (Д.12), в которых величины $a_{\ell m, \nu}(d) \propto d^l$; при этом следует иметь в виду, что при получении (Г.46) этих приближенных выражений предположение о вещественности d не играло никакой роли.

Поскольку, как это видно из рисунка (Д.3), абсолютные величины $|a_{\ell m, l}(d)|$ коэффициентов l -перемешивания спадают с удалением l от ℓ тем медленнее, чем меньше d , нетрудно видеть, что как минимум четыре члена ($l' = 0, 1$ и $l'' = 0, 1$) дают существенный вклад в сумму в (3.52), если значение дипольного момента становится больше атомной единицы, $d \geq 1$. Это условие выполняется в приведенных расчетах фоторасщепления благодаря высокой поляризуемости атомов Rb и Cs, и этого условия достаточно для того чтобы разрушить интерференционную картину в фотоэлектронном спектре.

Следует заметить, что учёт наведенного полем дипольного момента приводит к росту вероятности фотораспада. Это означает, что вышеупомянутое отталкивание от отрицательного конца диполя превалирует над эффектом перераспределения заряда. Этот результат, однако, не является общим случаем, а зависит от параметров лазерного поля \mathcal{F} и ω , квантовых чисел ℓ , m и энергии E_0 начального состояния, а также от поляризуемости α атомного остова. Если рассмотреть отрицательные ионы с $\ell \geq 1$ в начальном состоянии, вычисления показывают, что при $\theta = 0$ наблюдается уменьшению вероятности фотораспада (например, для Cl^- в лазерном импульсе с энергией фотона

0.688 эВ и пиковой интенсивностью 10^{14} Вт/см²). Из-за малой поляризуемости $\alpha = 14.7$ а. е. атома Cl эффект менее выражен, и поэтому соответствующие результаты здесь не приводятся.

3.5. Резонансная перезарядка дипольно-связанных анионов на полярных молекулах

3.5.1. Вводные замечания

Существует несколько типов реакций перезарядки с участием DBA. Как уже было сказано выше, один из методов получения DBA заключается в перезарядке ридберговских атомов на полярных молекулах [50, 256, 346–351]. Перенос заряда при столкновениях между CH_3CN^- и неполярными молекулами CCl_4 и SF_6 также может быть описан с помощью дипольно-связанных состояний электрона [51]. Другим типом реакций перезарядки DBA является столкновение двух полярных молекул с достаточно большим для связывания свободного электрона дипольным моментом. В качестве примера такого рода столкновений можно указать реакцию вида



которая была рассмотрена в работе [64]. Измеренная величина сечения данного процесса $\simeq 10^{-12}$ см² не может быть объяснена в рамках приближения твердых сфер. Соответствующее значение радиуса твердой сферы составляет $\simeq 60$ Å, что более чем в два раза превышает среднеквадратичный радиус внешней электронной орбитали.

Основную роль в реакциях перезарядки играют межмолекулярные расстояния, сравнимые с пространственным размером орбитали электрона в DBA. Для типичных DBA, движущихся с тепловой скоростью $v \sim 10^5$ см/с, время

столкновения составляет $\simeq 10^{-12}..10^{-13}$ с. Такие времена столкновений означают, что необходимо принимать во внимание различные эффекты молекулярной геометрии, поскольку молекулярные вращения имеют сопоставимые временные периоды.

Таким образом, вычисление вероятности перезарядки в столкновениях полярных молекул при тепловых скоростях представляет собой весьма сложную проблему. В то же время, большинство теоретических исследований DBA ограничено масштабными *ab initio* вычислениями сродства к электрону [48]. Хотя известны модельные потенциалы, использовавшиеся для расчетов однофотонной ионизации DBA [52], а также некоторые простые аналитические модели, позволяющие получить значение энергии связи электрона как функции дипольного момента [47], эти модели не использовались для количественного анализа реакций перезарядки, где требуется некоторая модель, описывающая волновую функцию диффузной орбитали электрона в DBA.

Такая простая аналитическая модель для описания структуры DBA разработана в разделе 3.1. В данном разделе она используется для описания реакций перезарядки при столкновениях DBA с нейтральными молекулами на основе квазиклассической техники вычисления сечения резонансной перезарядки, известной в общей теории столкновений [352]. Все вычисления проводятся в атомной системе единиц.

3.5.2. Адиабатические термы и сечение перезарядки

В первом приближении сложной угловой зависимостью движения электрона в поле двух диполей можно пренебречь, и каждая молекула может рассматриваться как источник сферически-симметричного дипольного потенциала

$$V_{\text{spher.dip}}(\mathbf{r}) = -d_{\text{eff}}/r^2. \quad (3.59)$$

Здесь эффективный дипольный момент d_{eff} несколько меньше реального дипольного момента молекулы d , но, как будет показано далее, сечение перезарядки зависит от d_{eff} логарифмически. Подобное “сферическое” приближение использовалось многими авторами (см., например, [121, 280, 281]), в том числе для анализа образования ДВА при столкновениях ридберговского атома с нейтральной полярной молекулой [350, 351].

В этом случае гамильтониан взаимодействия электрона с двумя молекулами a и b в приближении Борна–Оппенгеймера может быть записан в систем центра масс в виде [352]

$$H = -\frac{1}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} + H_{\text{el}} + U(\mathbf{R}), \quad (3.60)$$

$$H_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + V_a(r_a) + V_b(r_b). \quad (3.61)$$

Здесь M приведённая масса молекул a и b ; радиус-векторы $\mathbf{r}_{a,b}$ определяют положение электрона относительно молекул a и b , а точнее, соответствующих точечных дипольных моментов, R — расстояние между молекулами. Межмолекулярное взаимодействие $U(\mathbf{R})$ пренебрежимо мало на больших расстояниях R , определяющих сечение перезарядки. Потенциалы $V_{a,b}$ имеют вид (3.59).

Выразим решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (3.60) в виде квазимолекулярных адиабатических функций χ_m^a и χ_n^b

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_m F_m^a(R)\chi_m^a(\mathbf{r}, R) + \sum_n F_n^b(R)\chi_n^b(\mathbf{r}, R), \quad (3.62)$$

удовлетворяющих условию

$$H_{\text{el}}\chi^{a,b}(\mathbf{r}, R) = E_{a,b}(R)\chi^{a,b}(\mathbf{r}, R). \quad (3.63)$$

Индексы m, n нумеруют собственные значения гамильтониана (3.61), тогда как индексы a, b обозначают асимптотическое поведение

$$\begin{aligned} \chi_m^a(\mathbf{r}, R \rightarrow \infty) &\sim \phi_m^a(\mathbf{r}_a) \\ \chi_n^b(\mathbf{r}, R \rightarrow \infty) &\sim \phi_n^b(\mathbf{r}_b) \end{aligned} \quad (3.64)$$

квазимолекулярных волновых функций: при больших R они стремятся к квазиатомным функциям, которые представляют собой просто волновые функции электрона, связанного молекулой a или b :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_r + V_{a,b}(r) \right] \phi_{m,n}^{a,b}(\mathbf{r}) = \epsilon_{m,n}^{a,b} \phi_{m,n}^{a,b}(\mathbf{r}). \quad (3.65)$$

Величины $\epsilon^{a,b}$ обозначают энергию связи электрона в молекулах a, b в соответствующих электронных состояниях.

В двухуровневом приближении будем считать, что электрон, первоначально связанный молекулой a в состоянии $|m\rangle$ захватывается молекулой b в состоянии $|n\rangle$, так что суммы в выражении (3.62) исчезают. В квазиклассическом приближении выражение для сечения перезарядки имеет вид [352]:

$$\begin{aligned} \sigma_a^b &= 2\pi \int_0^\infty \left| \int_{-\infty}^\infty L_a^b(R) e^{-i\Delta(Z)} dZ \right|^2 p dp, \\ L_a^b(R) &= \int d\mathbf{r}_a \chi_n^b(\mathbf{r}_b, R) \left. \frac{\partial \chi_m^a(\mathbf{r}_a, R)}{\partial Z} \right|_{r_a=\text{const}}, \\ R^2 &= p^2 + Z^2, \\ \Delta(Z) &= \frac{1}{v} \int_{-\infty}^Z [E_a(R') - \epsilon(R')] dZ'. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Здесь v — скорость относительного движения сталкивающихся молекул, p — прицельный параметр.

Адиабатические термы $E_{a,b}(R)$ и квазимолекулярные волновые функции $\chi^{a,b}(\mathbf{r}, R)$ могут быть получены с помощью вариационной процедуры, аналогичной процедуре Гайтлера–Лондона для H_2^+ иона [353]. Решение уравнения (3.63) имеет вид:

$$\chi(\mathbf{r}, R) = c_a(R) \phi^a(\mathbf{r}_a) + c_b(R) \phi^b(\mathbf{r}_b). \quad (3.67)$$

Вводя матричные элементы

$$\begin{aligned}
 V_{aa} &= \langle \phi^a(r_a) | V_b(r_b) | \phi^a(r_a) \rangle, \\
 V_{bb} &= \langle \phi^b(r_b) | V_a(r_a) | \phi^b(r_b) \rangle, \\
 V_{ab} &= \langle \phi^a(r_a) | V_a(r_a) | \phi^b(r_b) \rangle, \\
 V_{ba} &= \langle \phi^b(r_b) | V_b(r_b) | \phi^a(r_a) \rangle, \\
 S &= \langle \phi^b(r_b) | \phi^a(r_a) \rangle = \langle \phi^a(r_a) | \phi^b(r_b) \rangle,
 \end{aligned}$$

получим секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix}
 (\epsilon_a - E) + V_{aa} & (\epsilon_b - E)S + V_{ab} \\
 (\epsilon_a - E)S + V_{ba} & (\epsilon_b - E) + V_{bb}
 \end{vmatrix} = 0, \quad (3.68)$$

решение которого даёт два адиабатических терма $E_{a,b}(R)$, которым соответствуют две волновые функции $\chi(\mathbf{r}, R)$, из которых необходимо построить линейные комбинации, удовлетворяющие условию (3.64).

Для простоты ограничим наше рассмотрение резонансным случаем двух молекул с одинаковыми дипольными моментами: $V_a(r) \equiv V_b(r) = V(r)$, $\epsilon_a = \epsilon_b = \epsilon$, $\phi^a(r) = \phi^b(r) = \phi(r)$. В этом случае решения уравнения (3.63) могут быть разделены на два типа: симметричное χ_+ и антисимметричное χ_- :

$$\chi_{\pm} \longleftrightarrow \pm \chi_{\pm} \quad \text{при} \quad a \longleftrightarrow b,$$

с соответствующими симметричным и антисимметричным термами $E_{\pm}(R)$.

Тогда в рамках указанной вариационной процедуры получим $V_{aa} = V_{bb}$, $V_{ab} = V_{ba}$, и секулярное уравнение (3.68) даёт симметричную и антисимметричную волновые функции

$$\chi_{\pm} = \frac{\phi(r_a) \pm \phi(r_b)}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \quad (3.69)$$

и адиабатические термы $E_{\pm}(R)$:

$$E_{\pm} = \epsilon + \frac{V_{aa} \pm V_{ab}}{1 \pm S} \quad (3.70)$$

соответствующие $c_a = \pm c_b$ в (3.67). Выражение для сечения (3.66) принимает вид [352]:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} p \sin^2 \xi(p) dp, \quad (3.71a)$$

$$\xi(p) = \frac{1}{v} \int_0^{\infty} \left[E_- \left(\sqrt{Z^2 + p^2} \right) - E_+ \left(\sqrt{Z^2 + p^2} \right) \right] dZ. \quad (3.71b)$$

Для дальнейших вычислений необходимо найти адиабатические термы $E_{\pm}(R)$.

Радиальная часть уравнения (3.65) фактически совпадает с уравнением (3.4) на радиальную функцию электрона в ДВА, а последняя (обозначаемая в этом разделе как $\phi(\mathbf{r})$) выражается через функцию МакДональда формулой (3.4):

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{N}{\sqrt{4\pi}} \frac{\varkappa}{\sqrt{r}} K_{is}(\varkappa r), \quad (3.72)$$

$$N = \left(\frac{2 \sinh \pi s}{\pi s} \right)^{1/2} = \left(\int_0^{\infty} \rho K_{is}^2(\rho) d\rho \right)^{-1/2}; \quad (3.73)$$

эта формула переписана здесь для удобства с отдельным обозначением N для нормировочного множителя, который будет часто использоваться в формулах.

Волновая функция электрона $\phi(\mathbf{r})$ зависит от параметров $\varkappa = \sqrt{-2\epsilon}$ и s . Последний связан с собственными значениями уравнения Шрёдингера с *зависящим от угловых переменных* дипольным потенциалом (3.1). Радиальное уравнение Шрёдингера для внешнего электрона в ДВА (3.2) включает сферически-симметричный потенциал (3.59) с $2d_{\text{eff}} = s^2 + 1/4$ (см. формулу (3.5)). Для типичных значений дипольного момента $d_{\text{eff}} \simeq d$; кроме того, окончательное выражение для сечения (3.81) зависит от d логарифмически. Этот факт подтверждает применимость сферически симметричного приближения (3.59) для описания реакций перезарядки с участием ДВА.

С учётом (3.72), матричные элементы, входящие в выражение (3.70), принимают вид:

$$S = \frac{\kappa^2 N^2}{4\pi} \int d\tau \frac{K_{is}(\kappa r_a) K_{is}(\kappa r_b)}{\sqrt{r_a r_b}} \quad (3.74)$$

$$V_{ab} = -\frac{d\kappa^2 N^2}{4\pi} \int d\tau \frac{K_{is}(\kappa r_a) K_{is}(\kappa r_b)}{r_a^2 \sqrt{r_a r_b}} \quad (3.75)$$

$$V_{aa} = -\frac{d\kappa^2 N^2}{4\pi} \int d\tau \frac{K_{is}^2(\kappa r_b)}{r_a^2 r_b} \quad (3.76)$$

Здесь $d\tau$ — элемент объёма конфигурационного пространства (см. приложение Н, где приведено асимптотическое вычисление соответствующих интегралов).

Чтобы устранить расходимость в интегралах (3.75) и (3.76) при $r_a \rightarrow 0$, потенциал точечного диполя (3.59) должен быть регуляризован в нуле. Простейший способ такой регуляризации заключается в использовании приближения “непроницаемого” точечного диполя (3.10), т. е. $V(r < r_c) = \infty$, где r_c есть эффективный радиус нейтрального молекулярного остова. Итак, при вычислении интегралов (3.75) и (3.76) будем считать $r_a > r_c$. Можно показать, что данные интегралы зависят от r_c слабо ($\propto \ln \kappa r_c$).

3.5.3. Димерные дипольно-связанные состояния

Результаты вычисления адиабатических термов приведены на Рис. 3.17. Поскольку процесс перезарядки происходит на больших расстояниях R , мы не рассматриваем их поведение на межмолекулярных расстояниях много меньших эффективного радиуса внешней электронной орбитали, ϕ . С другой стороны, радиальная зависимость реального молекулярного потенциала существенно отличается от модели дипольного потенциала (3.59) на малых расстояниях. Кроме того, в приближении Гайтлера–Лондона нет смысла рассматривать малые значения R . Так, при малых R адиабатические термы $E_{\pm}(R)$ должны

стремиться к энергиям первых двух состояний “объединённого DBA”. Однако, такие состояния не могут быть описаны в терминах базисного набора (3.67). В результате, $E_-(R)$ расходятся при $R \rightarrow 0$ благодаря $S \rightarrow 1$ в знаменателе выражения (3.70); и $E_+(R \rightarrow 0)$ стремится к величине порядка $-d\kappa^2$, не имеющей абсолютно никакой связи с энергией основного состояния объединённого аниона, которая, например, в принятой здесь модели определяется выражением типа (3.11).

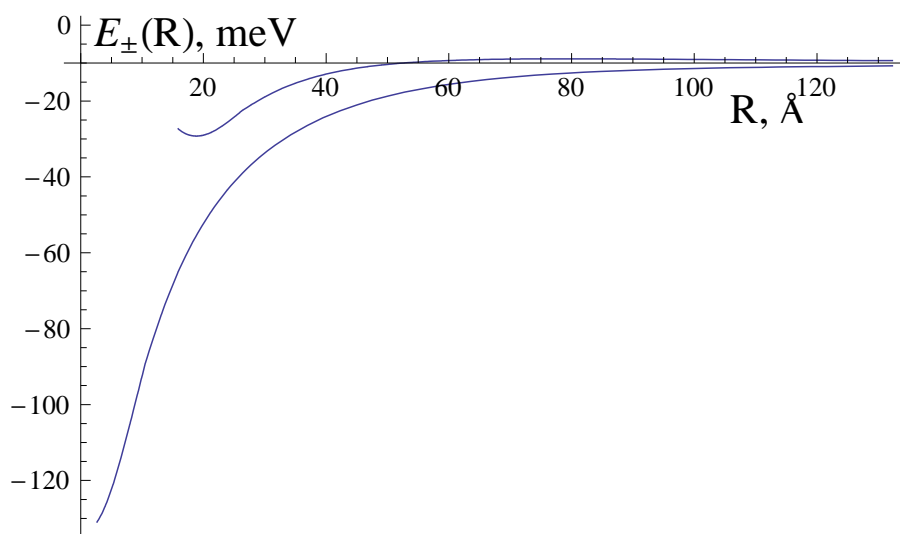


Рис. 3.17. Адиабатические термы E_+ (нижняя кривая) и E_- (верхняя кривая) для $d = 4D$, $\epsilon = -10$ мэВ.

Тем не менее, даже в таком достаточно грубом приближении Рис. 3.17 демонстрирует простой, но замечательный факт: поскольку $E_+(R)$ отрицательно при всех R , существует связанное состояние димера DBA, т. е. пары нейтральных молекул, связанных внешним электроном (в полной аналогии с двумя протонами, связанными в ионе H_2^+ обычным электроном). Структура подобных образований исследуется в последние годы *ab initio* методами и с помощью численных решений уравнения Шрёдингера с модельными гамильтонианами (см., например, работы [354, 355] и ссылки в них). Простой качественный анализ показывает, что димер может быть образован при межмолекулярных расстояниях $R_{\text{dimer}} \simeq 2/\kappa$. Отметим, что величина $1/\kappa$ имеет порядок

геометрического размера ДВА; для молекул, участвующих в реакции (3.58) $1/\kappa \simeq 30$ а. е. $\simeq 15 \text{ \AA}$. Энергия связи таких димерных состояний $E_{\text{dimer}} \lesssim \epsilon$.

В рамках предложенной модели можно легко показать, что зависимость энергии связи электрона ϵ в молекулярном димере от дипольного момента d очень простая. Так, например, на Рис. 3.18 показана зависимость энергии связи электрона ϵ в димере от дипольного момента d нейтральной молекулы для случая $\epsilon = -10$ мэВ. соответствующие вычисления были проведены с помощью выражений (3.74), (3.75) и (3.76).

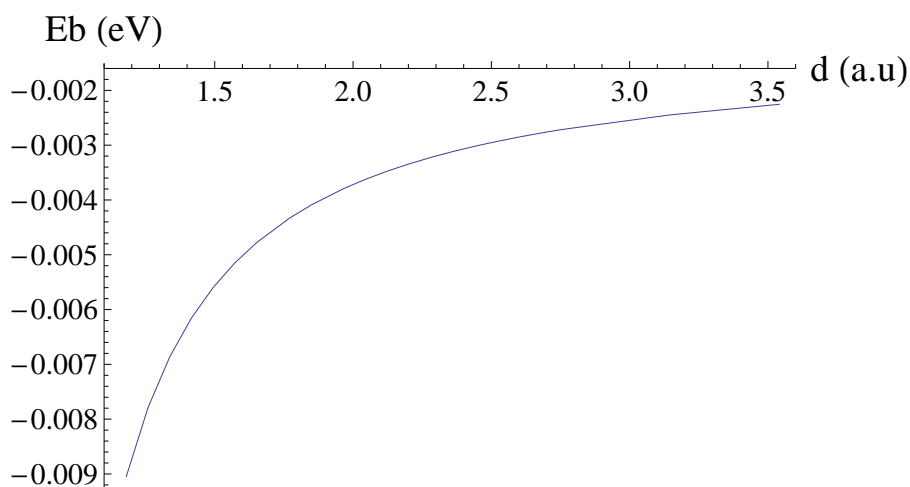


Рис. 3.18. Энергия связи электрона ϵ в димере как функция дипольного момента d

3.5.4. Асимптотический вид сечения при больших значениях параметра Мессе

Как было упомянуто выше, процесс перезарядки имеет место на больших межмолекулярных расстояниях $R \gg 2/\kappa$. Следовательно, мы можем использовать асимптотические выражения (Н.6), (Н.9) и (Н.12) для матричных элементов (3.74), (3.75) и (3.76), чтобы выразить разность термов (3.70) при больших R :

$$E_- - E_+ = 2 \frac{S V_{aa} - V_{ab}}{1 - S^2} \simeq \frac{2Ad\kappa}{R} e^{-\kappa R}, \text{ где } A = \frac{4 \operatorname{sh} \pi s}{s(4s^2 + 1)}. \quad (3.77)$$

Замена переменных $\sqrt{Z^2 + p^2} = R$, $ZdZ = RdR$ приводит выражение (3.71b) к виду:

$$\begin{aligned}\xi(p) &= \frac{2Ad\kappa}{v} \int_p^\infty \frac{e^{-\kappa R} dR}{\sqrt{R^2 - p^2}} = \frac{2Ad\kappa}{v} K_0(\kappa p) \\ &\simeq \gamma \frac{e^{-\kappa p}}{\sqrt{\kappa p}},\end{aligned}\quad (3.78)$$

где

$$\gamma = \sqrt{2\pi} \frac{Ad\kappa}{v}, \quad (3.79)$$

и последнее выражение в (3.78) получено с использованием асимптотического поведения функции МакДональда (3.4) при больших κp .

Подстановка выражения (3.78) в (3.71a) даёт

$$\sigma = \frac{2\pi}{\kappa^2} \int_0^\infty dx x \sin^2\left(\frac{\gamma e^{-x}}{\sqrt{x}}\right). \quad (3.80)$$

Для молекул CH_3CN и CH_3NO_2 , исследованных в экспериментальной работе [64] мы будем считать их средний дипольный момент равным $d = 3.7 \text{ D} = 1.46 \text{ а. е.}$, тогда выражение (Н.9) даёт $A \simeq 8.7$. Для этих молекул $\epsilon = -0.017 \text{ эВ} = -6.2 \times 10^{-4} \text{ а. е.}$, $\kappa = \sqrt{-2\epsilon} = 0.035 \text{ а. е.}$ При комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$ и массе молекул $M \simeq 10^4 m_e$ относительная скорость $v \simeq \sqrt{2k_B T/M} \simeq 4.6 \times 10^{-4} \text{ а. е.} \simeq 10^5 \text{ см/с}$. Тогда, $\gamma \simeq 2 \times 10^3 \gg 1$ может рассматриваться как большой параметр, так что интеграл (3.80) может быть вычислен асимптотически (подробное описание см. в Приложении О). В этом случае выражение для сечения перезарядки принимает простой вид:

$$\sigma \simeq \frac{\pi}{2\kappa^2} \ln^2 \gamma = \frac{\pi}{4|\epsilon|} \ln^2 \left(\frac{Ad \sqrt{2\pi|\epsilon|}}{v} \right). \quad (3.81)$$

Для упомянутых выше экспериментальных данных выражение (3.81) даёт величину сечения $\sigma \simeq 7.83 \times 10^4 \text{ а. е.} = 2.19 \times 10^{-12} \text{ см}^2$. Численный расчёт интегралов в (3.71a) и (3.71b) без использования асимптотических выражений

для (3.77) даёт близкие по значению результаты $\sigma \simeq 1.72 \times 10^{-12} \text{ см}^2$. Необходимо отметить, что в работе [64] была получена оценка $\sigma \simeq 1.6 \times 10^{-12} \text{ см}^2$ на основе аппроксимации разности термов $E_-(R) - E_+(R)$, подобной асимптотической формуле (3.77) с $A = 2$. Однако, такой выбор параметра A подходит для аппроксимации $E_-(R) - E_+(R)$ при не слишком больших R для частного случая $d = 3.7 D$, тогда как полученное в данной работе выражение (Н.9) асимптотически верно для $R \rightarrow \infty$ и содержит точную зависимость от d . Измеренное значение $\sigma = 1.4 \times 10^{-12} \text{ см}^2$, опубликованное в работе [64] несколько меньше полученной теоретической оценки. Несмотря на то, что предложенная модель является весьма грубой, она адекватно описывает экспериментальные данные с хорошей точностью. Для более глубокого сравнения с экспериментом необходимо произвести измерения зависимости сечения перезарядки от дипольного момента и/или энергии связи электрона в сталкивающихся молекулах.

Наглядные физические соображения, показывающие роль дипольного потенциала, возникают при сравнении выражения (3.81) с соответствующим выражением для сечения упругого рассеяния (при медленных столкновениях) в приближении твёрдых сфер [352]:

$$\sigma_{\text{hs}} = 4\pi R_{\text{hs}}^2, \quad Mv \ll 1/R_{\text{hs}}, \quad (3.82)$$

где R_{hs} есть эффективный радиус сталкивающихся молекул. С одной стороны, подобно случаю рассеяния твёрдых сфер, сечение (3.81) отражает слабую (логарифмическую) зависимость от относительной скорости v столкновения. В приближении твёрдых сфер (3.82), сечение перезарядки характеризуется эффективным радиусом

$$R_{\text{hs}} = \frac{1}{2\sqrt{2}\kappa} \ln(\gamma/\gamma_0), \quad (3.83)$$

который содержит логарифмический множитель $\ln \gamma$. Тогда выражение (3.83) может рассматриваться как проявление дальнедействующего характера дипольного взаимодействия, которое и приводит к отмеченному выше разли-

чению между экспериментальным сечением и грубой оценкой на основе модели твёрдых сфер (3.82). С другой стороны, это различие может быть связано с медленностью поступательного движения молекул. В соответствии с (3.79), величина γ в выражениях (3.81) и (3.83) есть хорошо известный параметр Мессе [352]. Этот параметр является большим для адиабатических столкновений, когда скорость молекул v много меньше “внутридимерной” скорости, определяемой как произведение характерного размера димера $1/\kappa$ на характерную разность $Ad\kappa^2$ между его электронными термами. Данное адиабатическое условие справедливо для многих химических реакций, однако в реакциях перезарядки полярных молекул параметр Мессе является большим параметром ещё и благодаря дальнедействующему характеру дипольного взаимодействия, обуславливающему большие значения параметра $1/\kappa$.

3.6. Сводка результатов третьей главы

В третьей главе рассматриваются слабосвязанные электронные состояния в отрицательных ионах, для которых дипольный момент атомного или молекулярного остова существенным образом влияет на взаимодействие этих состояний (да и на само их существование) с электромагнитными полями.

В разделе 3.1 развивается одноэлектронная теоретическая модель дипольно-связанного аниона (DBA), в которой избыточный электрон связывается с нейтральным остовом посредством потенциала точечного диполя d . Эта модель существенно использует результаты раздела 1.1). В разделе 3.1.1 через функции МакДональда получены выражения для радиальных функций (3.4) электрона в поле точечного дипольного момента d и вычислено минимальное (критическое) его значение $d^{\text{crit}} = 1.625 D$, при котором могут возникать связанные состояния. С помощью регуляризации этой (сингулярной) задачи Штурма–Лиувилля (в модели непроницаемого остова с радиусом r_c) полу-

но аналитическое выражение (3.11) для энергии связи (средства) ϵ электрона как функции дипольного момента d молекулярного остова, которое адекватно описывает целый ряд DBA с различными d (рис. 3.1). В разделе 3.1.2 получены радиальные функции непрерывного спектра, выражающиеся через функцию Бесселя вещественного аргумента для докритических (3.12) и надкритических (3.13) значений дипольного момента d . С помощью этих выражений в разделе 3.1.3 построены волновые функции конечного состояния рассеяния с асимптотикой сходящейся и расходящейся волн.

В разделе 3.2 построена теория фотодиссоциации DBA (или фотоотрыва электрона от DBA). После краткого обзора (в разделе 3.2.1) соответствующей литературы, в разделе 3.2.2 в рамках вышеуказанной модели выписываются аналитические выражения (3.27), (3.29) для сечения фотораспада DBA как функции частоты ω фотона, энергии связи $\epsilon = -\frac{1}{2}\hbar^2 k^2/m_e$ начального состояния и импульса k конечного состояния электрона. Сечение (3.27) имеет вид суммы по каналам парциальных сечений; канал характеризуется значением η' или квазиорбитальным квантовым числом. В разделе 3.2.3 приводятся общие свойства сечения фотодиссоциации: его частотная зависимость $\sigma(\omega)$ при разных d (рис. 3.2) и при разных ϵ (рис. 3.3), а также зависимость максимума сечения $\sigma_{\max}(\epsilon)$ при различных d (рис. 3.4) и зависимость $\sigma_{\max}(d)$ при различных ϵ (рис. 3.5). Сравнение представленных на рисунках 3.6 и 3.7 результатов модели осцилляторов Друде [52] показывает хорошее (по крайней мере по порядку величины) согласие с расчётами $\sigma(\omega)$ настоящей работы. В разделе 3.2.4 получен предел (3.34) больших частот $\sigma(\omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{\propto} \omega^{-2}$. Такая зависимость отличается от сечения фотодиссоциации из s -состояния атомного аниона ($\sigma(\omega) \sim \omega^{-3/2}$), но согласуется с экспериментальными данными [49] для молекулярных DBA. Отличие от потенциала нулевого радиуса возникает благодаря $1/\sqrt{r}$ поведению волновых функций (3.7) при малых r , тогда как волновые функции потенциала нулевого радиуса ведут себя как $1/r$. Порого-

вое поведение сечения исследовано в разделе 3.2.5. В то время как для докритических каналов пороговое подведение (3.35) сечения $\sigma(\kappa\eta; \omega) \underset{\omega \rightarrow \epsilon/\hbar}{\propto} (\hbar\omega - \epsilon)^\rho$ похоже на пороговый закон Вигнера, для надкритических каналов благодаря нормировочному множителю (3.13b) пороговое поведение сечения демонстрирует осцилляции Гайлитиса–Дамбурга.

Результаты, приведённые в разделах 3.1 и 3.2, опубликованы в статье [58], перевод которой использовался в тексте этих разделов.

В разделе 3.3 на основе результатов раздела 3.2 проводятся вычисления времени жизни ДВА в поле теплового чернотельного излучения и определения его зависимости от дипольного момента молекулярного остова, энергии связи внешнего электрона и температуры. Вычисленные значения времени жизни удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (таблица 3.1). Результаты, приведённые в разделе 3.3, опубликованы в статье [64], перевод которой использовался в тексте этого раздела.

Рассматриваемые в разделе 3.4 атомные электронные состояния не являются диполь-связанным в собственном смысле (атомный остов не имеет постоянного дипольного момента), однако, как показано в этом разделе, в сильном поле в атомном остове возникает наведенный дипольный момент, и взаимодействие с ним существенно меняет картину фотоотрыва электрона сильным полем. После приводимого в разделе 3.4.1 краткого обзора экспериментальных и теоретических работ по фоторасщеплению атомных анионов и влиянию наведенного в остове дипольного момента на атомные переходы, в разделе 3.4.2 приводятся формулы (3.41) для вероятности многофотонного фотораспада в модели Грибакина–Кучиева [324] и даётся модификация этой модели (3.47), использующая описанные в разделе 1.1.4.2 дипольно-сферические функции. В разделе 3.4.3 получено выражение (3.52) для вероятности фотораспада в низкочастотном приближении с помощью метода перевала, в котором использованы коэффициенты l -перемешивания, зависящие от

комплексного дипольного момента. В разделе 3.4.4 проведено аналитическое усреднение по пространственно-временному распределению поля, после которого в разделе 3.4.5 приведены расчёты распределения $R(p, \theta)$ по импульсам и углам вылета электрона (рисунки 3.13 и 3.15), из которых видно, что эффект наведенного полем диполя проявляется в сглаживании его немонотонной структуры этих распределений. Причина такого эффекта состоит в том, что дипольное взаимодействие разрушает интерференцию вкладов от двух первичных точек на плоскости комплексного времени. Этот вывод существенно использует свойства коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell m, l}(d)$ (например, рисунок (Д.3) или аналитические аппроксимации (Д.2), (Д.12)).

Результаты, приведённые в разделе 3.4, опубликованы в статье [59], перевод которой использовался в тексте этого раздела.

В разделе 3.5 на основе приведенной в разделе 3.1 аналитической модели структуры DBA дается теоретическое описание реакций резонансной перезарядки при столкновениях DBA с нейтральными молекулами на основе квазиклассической техники вычисления сечения, известной в общей теории столкновений [352]. В разделе 3.5.2 строятся адиабатические термы $E_{a,b}(R)$ и квазимолекулярные волновые функции $\chi^{a,b}(\mathbf{r}, R)$ с помощью вариационной процедуры Гайтлера–Лондона (3.70). На основе этих выражений вычисляется квазиклассическое сечение (3.71). В разделе 3.5.3 полученная зависимость адиабатических термов от расстояния R между сталкивающимися молекулами (рис. 3.17) используется для обоснования возможности возникновения в процессе столкновения DBA с нейтральной молекулой связанного состояния димера DBA, т. е. пары нейтральных молекул, связанных внешним электроном (в полной аналогии с двумя протонами, связанными в ионе H_2^+ обычным электроном), который может быть образован при межмолекулярных расстояниях $R_{\text{dimer}} \simeq 2/\kappa$, где величина $1/\kappa$ имеет порядок геометрического размера сталкивающихся DBA. Энергия связи электрона ϵ в димере как функция дипольного

момента d приведена на рис. 3.18. В разделе 3.5.4 исследуется асимптотический вид сечения резонансной перезарядки при больших значениях параметра Мессе $\ln \gamma$ (3.79). Полученное для сечения простое выражение (3.81) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [65]. Оно отличается логарифмическим множителем $\ln^2 \gamma$ от выражения, получаемого на основе модели твёрдых сфер (3.82), что может рассматриваться как проявление дальнедействующего характера дипольного взаимодействия, которое и приводит к отмеченному в работе [65] различию между экспериментальным сечением и грубой оценкой на основе модели твёрдых сфер.

Результаты, приведённые в разделе 3.5, опубликованы в статьях [65, 67], перевод которых частично использовался в тексте этого раздела.

Глава 4

Применение QDT-ФГ для расчётов поляризуемостей атомов и ридберговских молекул

Многие эффекты, связанные с взаимодействием атомов со внешним электрическим полем или с другими частицами (атомы, ионы) вследствие индуцируемых электрических дипольных (мультипольных) моментов, определяются их динамическими дипольными (мультипольными) поляризуемостями. Например, квадратичный эффект Штарка в постоянном поле [155, 356] определяется статической дипольной поляризуемостью. Многие явления в переменном поле, такие как динамический эффект Штарка [356], рефракция, релеевское и комбинационное рассеяние [19, 357], определяются динамической поляризуемостью $\alpha(\omega)$, где ω есть частота оптического поля. Дисперсионное взаимодействие атомов выражается через поляризуемости $\alpha(i\omega)$ каждого атома на мнимых частотах по формуле Казимира-Полдера [358]. Таким образом задача вычисления статических и динамических поляризуемостей основных и возбужденных состояний атомов актуальна для многих приложений атомно-молекулярной физики.

4.1. Поляризуемости атомов

Хотя статическая поляризуемость атома водорода была вычислена еще в 1926 году [359], вычисление его динамической поляризуемости оказалось более сложной задачей, так как включало суммирование по всему дискретному и интегрирование по всему непрерывному спектру. В для одноэлектронных атомов эта трудность преодолевается путем решения неоднородного уравнения Шредингера или использования кулоновской функции Грина (КФГ).

В случае атома водорода для аналитического решения неоднородного уравнения Шредингера был применен метод преобразования Лапласа [360]. Таким способом динамическая поляризуемость основного состояния атома водорода была рассчитана в работе [361]. Для других атомов в обзоре Далгарно [362] представлены примеры применения прямого численного интегрирования неоднородного уравнения Шредингера для вычисления дипольной и квадрупольной статической поляризуемости и факторов экранирования.

Несколькими годами позднее аналитическое выражение для динамической поляризуемости атома водорода было получено в работе [363], посредством КФГ в импульсном представлении [141], и в работах [364, 365], при использовании ФГ в координатном представлении [366, 367]. Релятивистские эффекты для поляризуемости атома водорода были учтены в [368]. Различные аспекты использования КФГ для многофотонных вычислений рассмотрены в обзоре [369]. Более поздние аналитические результаты для динамических поляризуемостей водородоподобных состояний с произвольными квантовыми числами даны в работе [370].

Поляризуемости более сложных, чем водород, атомов могут быть вычислены в одноэлектронном приближении при рассмотрении переходов оптического электрона в кулоноподобном потенциале атомного остова. При этом некулоновские эффекты, связанные с короткодействующим потенциалом остова, учитываются в рамках метода квантового дефекта (QDT) [87] или метода модельного потенциала [205, 206]. Формализм ФГ в теории квантового дефекта (QDT-ФГ) был развит для атомов в работе [117]. Методом QDT-ФГ в работе [118] были вычислены динамические поляризуемости основных и низковозбужденных состояний атомов щелочных металлов; результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Аналогичные результаты были получены методом модельного потенциала [371, 372] (см. также работу [373] и ссылки в ней, а также книгу [42], являющуюся исторически

первой монографией по теории многофотонных процессов в атомах).

Однако, несмотря на аналитический аппарат и вычислительную экономичность, QDT редко использовался для вычисления поляризуемостей даже простых атомов и молекул, поскольку даваемая им точность уступает точности *ab initio* квантовохимических расчётов. Исключением являются высоковозбужденные ридберговские состояния атомов [56, 57], для которых методы компьютерной квантовой химии плохо применимы. Для низковозбужденных состояний (как атомов, так и молекул) эти методы описаны, например, в книге [374], а также в обзорах [38, 375], специально посвящённых методам расчётов восприимчивостей молекулярных систем.

Целью данного раздела является модификация метода QDT-ФГ, которая позволит учитывать многоэлектронные эффекты и производить простые вычисления поляризуемостей атомов и молекул для произвольных (в том числе и возбужденных) электронных состояний с точностью, сопоставимой той, что достигается в современной вычислительной квантовой химии. Суть модификации метода QDT-ФГ заключается в следующем. Многоэлектронные эффекты наиболее существенны для основного и нескольких низколежащих возбужденных электронных состояний. Описание именно этих состояний в рамках одноэлектронной модели QDT является наименее удовлетворительным. По этой причине вклад данных состояний в поляризуемость вычисляется современными средствами квантовой химии через соответствующие силы осцилляторов (либо используя уже имеющиеся в литературе — например, экспериментальные — значения сил осцилляторов), а вклад QDT-аналогов этих состояний из поляризуемости вычитаются. При этом вклад в поляризуемость высоковозбужденных состояний и непрерывного спектра вычисляется в рамках простой одноэлектронных модели QDT. Иными словами, несколько низковозбужденных состояний (их число в дальнейшем обозначим N^{subst}) в разложении QDT-ФГ по собственным функциям замещаются состояниями, вычисляемыми

посредством *ab initio* методов.

4.1.1. Замещённая QDT-функция Грина (QDT-ФГ)

В одноэлектронном QDT-приближении, когда зависимость поляризуемости от частоты определяется переходами лишь одного “оптического” электрона, тензор динамической (частотно-зависимой) дипольной поляризуемости системы, состоящей из k_s эквивалентных оптических электронов в квантовом состоянии $|s\rangle$ может быть выражен через одноэлектронную функцию Грина (ФГ) следующим образом:

$$\alpha_{ij}^{\text{QDT}}(\omega) = k_s \langle s | D_i \widehat{G}^{\text{QDT}}(\varepsilon_s + \omega) D_j + D_j \widehat{G}^{\text{QDT}}(\varepsilon_s - \omega) D_i | s \rangle. \quad (4.1)$$

Здесь $i, j = x, y, z$; дипольный момент электрона $\mathbf{D} = \mathbf{r}$ или \mathbf{r}' .

В координатном представлении оператор $\langle \mathbf{r} | \widehat{G}^{\text{QDT}}(\varepsilon) | \mathbf{r}' \rangle = G^{\text{QDT}}(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ есть ФГ, которая, помимо определения через дифференциальное уравнение (1.163), может быть представлена в виде спектрального разложения по дискретным $|d\rangle$ и континуальным $|c\rangle$ состояниям:

$$G^{\text{QDT}}(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_d \frac{\Psi_d^{*\text{QDT}}(\mathbf{r}') \Psi_d^{\text{QDT}}(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_d} + \int d\varepsilon_c \frac{\Psi_c^{*\text{QDT}}(\mathbf{r}') \Psi_c^{\text{QDT}}(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_c}. \quad (4.2)$$

Используемая в данной данной главе техника “замещённой” QDT-ФГ состоит в том, что, волновые функции высоковозбужденных состояний дискретного спектра и состояний континуума должны браться QDT-в приближении, тогда как первые N^{subst} низковозбужденных состояний (включая основное состояние $|d\rangle = |0\rangle$) должны быть замещены *ab initio* волновыми функциями, найденными с помощью методов вычислительной химии (CC):

$$\langle \mathbf{r} | c \rangle = \Psi_{\varepsilon, lm}^{\text{QDT}}(\mathbf{r}); \quad (4.3a)$$

$$\langle \mathbf{r} | d \rangle = \Psi_{nlm}^{\text{QDT}}(\mathbf{r}), \quad d \geq N^{\text{subst}}; \quad (4.3b)$$

$$\langle \mathbf{r} | d \rangle = \Psi_d^{\text{CC}}(\mathbf{r}), \quad 0 \leq d < N^{\text{subst}}. \quad (4.3c)$$

Число N^{subst} замещенных состояний опытным путем, исходя из требования сходимости алгоритма при увеличении N^{subst} . Анализ полученных результатов показывает, что значение N^{subst} не велико (см., например, рисунок 4.3). Очевидна асимптотическая сходимость предлагаемого метода: при $N^{\text{subst}} \rightarrow \infty$ весь дискретный спектр учитывается в рамках *ab initio* методов. Если никакие состояния не замещаются, формально имеем $N^{\text{subst}} = 0$ и ни одна из волновых функций $\langle r|d\rangle$ в (4.3) не равна $\Psi_d^{\text{CC}}(\mathbf{r})$.

В результате такой процедуры замещения в спектральном разложении (4.2) получается т.н. “замещённая” QDT-ФГ:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= G^{\text{QDT}}(\varepsilon, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &- \sum_{d=0}^{N^{\text{subst}}-1} \frac{\Psi_d^{\text{QDT}*}(\mathbf{r}') \Psi_d^{\text{QDT}}(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_d} + \sum_{d=0}^{N^{\text{subst}}-1} \frac{\Psi_d^{\text{CC}*}(\mathbf{r}') \Psi_d^{\text{CC}}(\mathbf{r})}{\varepsilon - \varepsilon_d}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Эта ФГ и будет использоваться для расчётов поляризуемостей в данной главе:

$$\alpha_{ij}(\omega) = k_s \langle s| D_i \widehat{\mathcal{G}}(\varepsilon_s + \omega) D_j + D_j \widehat{\mathcal{G}}(\varepsilon_s - \omega) D_i |s\rangle. \quad (4.5)$$

При $N^{\text{subst}} = 0$ считается, что процедура замещения не проводится, так что суммы в выражениях (4.4) и (4.5) исчезают и $\mathcal{G} = G^{\text{QDT}}$ для $N^{\text{subst}} = 0$.

При проведении расчетов индексы состояний $|d\rangle$ должны конкретизироваться таким образом, чтобы отражать схему связи моментов, выбираемую для описания взаимодействия электронов в атоме. В частности, в случае многоэлектронной конфигурации и конкретной схемы связи моментов, учитывающей тонкую структуру атомного терма, это достигается заменой $d \rightarrow n\gamma J$, где J — полный угловой момент атома, а γ — остальные квантовые числа, определяющие состояние атома [155]. Если не учитывать тонкую структуру, то вместо квантовых чисел γ и J остается лишь орбитальное квантовое число l .

В расчетах скалярных динамических поляризуемостей основных состояний атомов, результаты которых излагаются в следующих разделах 4.1.2

и 4.1.3, мы не учитываем тонкую структуру мультиплета, заменяя экспериментальные значения уровней $\varepsilon_{n\gamma J}$ [15] средними значениями ε_{nl} , полученными усреднением по значениям полного момента J и по промежуточным квантовым числам γ . С учетом этого запишем выражения для скалярной и тензорной динамической поляризуемости атома в состоянии $|nl\rangle$ [376]:

$$\alpha_{nl}^s(\omega) = \frac{k_{nl}}{3(2l+1)} \left[l\mathcal{M}_{nl}^{l-1}(\omega) + (l+1)\mathcal{M}_{nl}^{l+1}(\omega) \right], \quad (4.6a)$$

$$\alpha_{nl}^t(\omega) = -\frac{lk_{nl}}{3(2l+1)} \left[\mathcal{M}_{nl}^{l-1}(\omega) + \frac{2l-1}{2l+3}\mathcal{M}_{nl}^{l+1}(\omega) \right], \quad (4.6b)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{nl}^l(\omega) &= \langle nl|r\{g_l(\varepsilon_{nl} + \omega; r, r') + g_l(\varepsilon_{nl} - \omega; r, r')\}r'|nl\rangle + \\ &+ \sum_{n'=n}^{N_{\nu}^{\text{subst}}+n} (\widetilde{S}_{nl,n'l'} - S_{nl,n'l'}) \left\{ \frac{1}{\omega_{nl,n'l'} - \omega} + \frac{1}{\omega_{nl,n'l'} + \omega} \right\}, \end{aligned} \quad (4.7a)$$

$$S_{nl,n'l'} = |\langle nl|r|n'l'\rangle|^2, \quad (4.7b)$$

$$\widetilde{S}_{nl,n'l'} = |\langle nl|r|\widetilde{n'l'}\rangle|^2. \quad (4.7c)$$

Здесь $g_l(\varepsilon; r, r')$ — радиальная QDT-ФГ оптического электрона, определяемая выражениями (1.166), (1.174) и (1.147) через функции Уиттекера:

$$\begin{aligned} g_l(\varepsilon; r, r') &= \frac{\nu}{Zrr'} \frac{\Gamma(l+1-\nu)}{\Gamma(l+1+\nu)} W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_>}{\nu} \right) \times \\ &\times \left[\frac{\Gamma(l+1+\nu)}{\Gamma(2l+2)} M_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_<}{\nu} \right) + \right. \\ &\left. + \frac{\sin \pi(\mu_l + l)}{\sin \pi(\mu_l + \nu)} \frac{\Xi_l(\varepsilon)}{\Pi_l(\nu)} W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_<}{\nu} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \langle r|n'l'\rangle &= \frac{Z^{1/2}}{r\nu_{n'l'}} \left[\frac{\Xi_{l'}(\varepsilon_{n'l'})}{\Pi_{l'}(\nu_{n'l'})} \right]^{1/2} W_{\nu_{n'l'}, l'+1/2} \left(\frac{2Zr}{\nu_{n'l'}} \right) \times \\ &\times \left[\Gamma(l'+1+\nu_{n'l'}) \Gamma(\nu_{n'l'} - l) \left(1 + \frac{\partial \mu_{l'}(\nu_{n'l'})}{\partial \nu} \right) \right]^{-1/2}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

— радиальная часть волновой функции $\Psi_{n'l'm'}^{\text{QDT}}(\mathbf{r}) = \langle r|n'l'\rangle Y_{l'm'}(\theta, \phi)$ промежуточного состояния в QDT-приближении, вычисляемая по формуле (1.178a);

$\langle r|\widetilde{n'l'}\rangle$ — радиальная часть волновой функции $\Psi_{n'l'm'}^{CC}(\mathbf{r}) = \langle r|\widetilde{n'l'}\rangle Y_{l'm'}(\theta, \phi)$ промежуточного состояния, вычисляемая *ab initio*, При этом радиальная часть $\langle r|nl\rangle$ волновой функции начального состояния также вычисляется *ab initio*. Кроме того, в формулах (4.7) через $\omega_{nl,n'l'} = \varepsilon_{n'l'} - \varepsilon_{nl}$ обозначены экспериментальные частоты соответствующих переходов, а k_{nl} — число эквивалентных электронов в состоянии $|nl\rangle$. Суммирование в (4.7) проводится так, чтобы общее число замещенных в QDT-ФГ (4.4) возбужденных состояний N^{subst} равнялось $\sum_{l'} N_{l'}^{\text{subst}}$.

Величины (4.7b) и (4.7c) с точностью до коэффициента являются выражениями для силы линии перехода $|nl\rangle \rightarrow |n'l'\rangle$ [155], полученными в QDT-приближении и *ab initio* соответственно. В качестве величины \widetilde{S} в формулах (4.7) можно также использовать экспериментальное значение соответствующей силы линии.

4.1.2. Скалярные поляризуемости атомов в основных состояниях

В данном разделе представлены результаты вычислений скалярных поляризуемостей нескольких атомов — Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Si, P, S, O, Al, Ge, C, N, F, Ne, Ar, Kr, и Xe — в основных состояниях с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6a), (4.7). *Ab initio* волновые функции вычислялись с помощью программы GAUSSIAN98W [377]. Волновые функции основных состояний $\langle r|nl\rangle$ вычислялись в приближении Хартри-Фока [378, 379] — ограниченного для атомов благородных газов и щелочноземельных металлов и неограниченного для других атомов. Волновые функции возбужденных состояний вычислялись по методу однозамещённого конфигурационного взаимодействия (CIS) [380]. Использовались стандартные квантово-химические базисные наборы: 3-21G**(5D) для ксенона и 6-311++G(3df,3pd) для остальных атомов [381]. В данном разделе N^{subst} означает полное число замещенных

возбужденных состояний с l' , удовлетворяющим правилу отбора для дипольных переходов: $l' = l \pm 1$, $l' + l \geq 1$.

Подробно результаты расчётов представлены в работе [60], поэтому приведём лишь сводные результаты в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Сводные результаты вычислений скалярных поляризуемостей основных состояний атомов с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6a), (4.7)

Атом	Осн. состояние	ω , а. е.	Замещённые состояния	N^{subst}	Примечание
Li	$2s^2S$	0–0.035	$2p$	1	<1% отличие от <i>ab initio</i> [382] и эксперимента [383]
Na	$3s^2S$	0–0.035	$3p$	1	1.5% отличие от <i>ab initio</i> [382] и эксперимента [384]
K	$4s^2S$	0–0.035	$4p$	1	2.5–4% отличие от <i>ab initio</i> [382] и эксперимента [383]
Be	$2s^2^1S$	0–0.024	$2p$	1	1–14% отличие от эксперимента [385]
Mg	$3s^2^1S$	0–0.014	$3p, 4p$	2	3% отличие от эксперимента [384]

Атом	Осн. состояние	ω , а. е.	Замещённые состояния	N^{subst}	Примечание
Ca	$4s^2 \ ^1S$	0–0.010	$4p$	1	3.7% отличие от эксперимента [384]
Si	$3p^2 \ ^3P$	0–0.018	$4s$	1	2.7–22% отличие от эксперимента [386]
P	$3p^3 \ ^4S$	0–0.018	$4s, 3d$	2	0.06–9.7% отличие от эксперимента [386]
S	$3p^4 \ ^3P$	0–0.018	—	0	1.6–3% отличие от эксперимента [386]
O	$2p^4 \ ^3P$	0–0.03	$3s, 3d$	1	0.8–1.6% отличие от <i>ab initio</i> [387]
Al	$3p \ ^2P$	0–0.10	$4s, 5s, 3d$	3	1.8% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [60] для $\alpha(0)$
Ge	$4p^2 \ ^3P$	0–0.10	$4s, 5s, 4d$	3	0.5% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [60] для $\alpha(0)$
C	$2p^2 \ ^3P$	0–0.10	$3s$	1	1.7% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [60] для $\alpha(0)$

Атом	Осн. состояние	ω , а. е.	Замещённые состояния	N^{subst}	Примечание
N	$2p^3 \ ^4S$	0–0.10	$3s, 4s, 3d$	3	9.5% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [60] для $\alpha(0)$
F	$2p^5 \ ^2P$	0–0.10	$3s, 4s, 3d$	3	0.3% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [60] для $\alpha(0)$
He	$1s^2 \ ^1S$	0–0.9	—	0	<2% отличие от расчётов [388]
Ne	$2p^6 \ ^1S$	0–0.6	$3s, 3d$	2	1.8–14% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [389] и эксперимента [390]
Ar	$3p^6 \ ^1S$	0–0.4	$4s, 3d$	2	3.6–5.3% отличие от <i>ab initio</i> расчётов [391, 392] и эксперимента [393]
Kr	$4p^6 \ ^1S$	0–0.35	$5s, 5s, 4d, 5d$	4	6.6% отличие от эксперимента [393]
Xe	$5p^6 \ ^1S$	0–0.3	$6s, 7s, 5d, 6d$	4	0.2% отличие от эксперимента [393]

При оценке отличия результатов настоящей работы от других источников в таблице 4.1 первая и последняя цифры соответствуют нижней и верхней границе диапазона ω . Различие между результатами QDT-ФГ-расчетов динамической поляризуемости атомов Si и P и данными из работы [386] растет при приближении частоты к частоте первого резонансного перехода. Авторы работы [386] отмечают низкую точность их данных в околорезонансной области, объясняя это неточностями в определении положений резонансов. В силу того, что в методе QDT-ФГ используются экспериментальные данные по уровням энергии атомов, положение резонанса (полюса QDT-ФГ) в настоящей работе точнее, что позволяет считать QDT-ФГ-расчеты динамической поляризуемости вблизи резонансов являются более точными.

На Рис. 4.1 и Рис. 4.2 сравниваются результаты QDT-ФГ-вычислений динамической поляризуемости атома He с результатами работы [388]. Даже без замещения возбужденных состояний результаты находятся в хорошем согласии (в пределах 2%-ной ошибки) с данными работы [388].

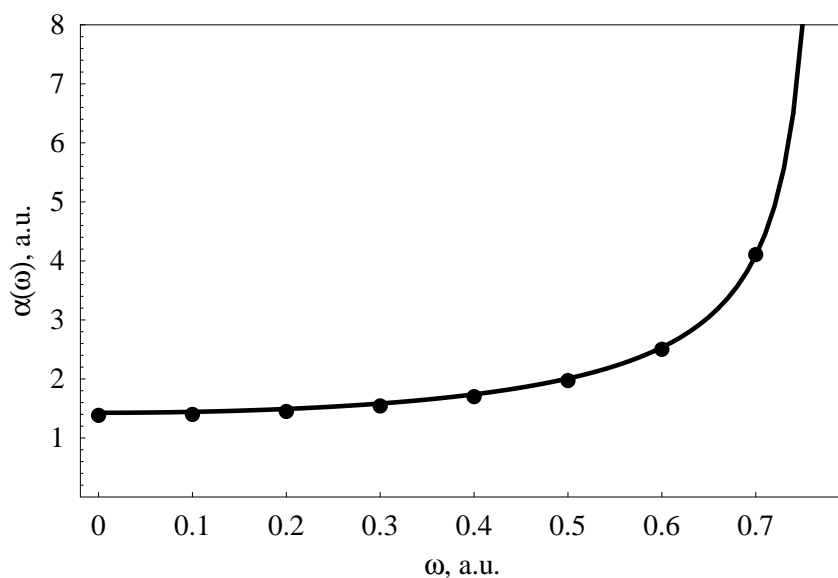


Рис. 4.1. Динамическая поляризуемость атома He для частот от нуля до первого резонанса: линия — настоящая работа, точки — [388]

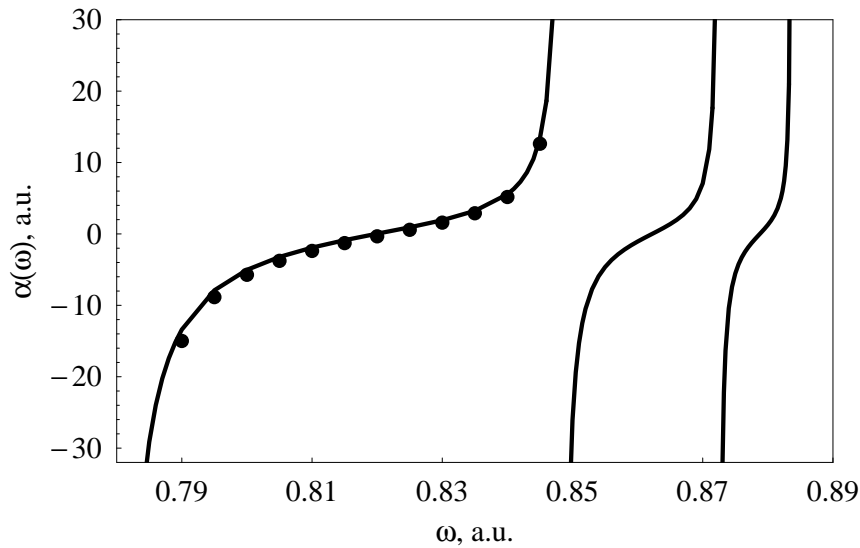


Рис. 4.2. То же, что на Рис. 4.1 для частот между первым и четвертым резонансами.

Сходимость процедуры замещения состояний продемонстрирована на рисунке 4.3 на примере расчета динамической поляризуемости атома Ar.

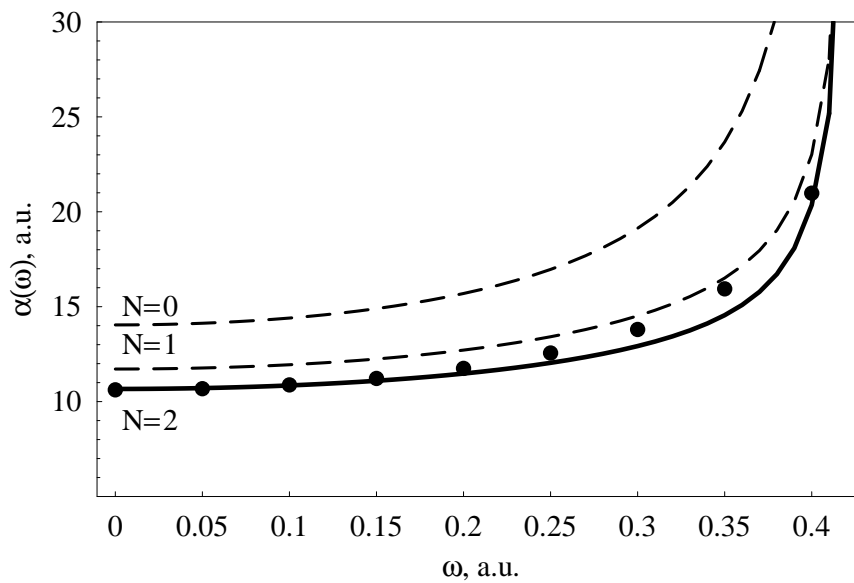


Рис. 4.3. Сходимость процедуры замещения состояний на примере расчета динамической поляризуемости атома Ar с числом замещенных возбужденных состояний $N^{\text{subst}} = 0, 1$ (пунктирные линии) и $N^{\text{subst}} = 2$ (жирная линия). Точки соответствуют результатам работы [391].

4.1.3. Скалярные и тензорные поляризуемости атомов в возбужденных состояниях

Вычисление поляризуемостей возбужденных состояний атомов необходимо в физике газовых лазеров и физике плазмы [394]. При высоких плотностях газов и плазмы время свободного пробега атомов становится короче времени жизни атома в возбужденном состоянии, что обуславливает необходимость знания спектроскопических характеристик (включая поляризуемость) возбужденных состояний атомов [395], наряду с их метастабильными и основными состояниями.

Поляризуемости возбужденных состояний атомов играют роль в экспериментах по рассеянию электронов (процессы образования отрицательных ионов и эффекты открытия каналов рассмотрены в [396]); для компенсации изменения доплеровского сдвига при лазерном охлаждении метастабильных состояний атомов [397]; для оптимизации динамики «перезагрузки» атомов в оптические ловушки [33], при разработке ридберговских квантовых затворов [34, 35], используемых в качестве одной из возможных технологических схем для квантовых вычислений.

Первые полуэмпирические вычисления статической скалярной поляризуемости возбужденных 2^3S_1 и 2^1S_0 состояний атома He были представлены в работе [398]. Вариационные вычисления для тех же состояний были проведены в [399] (для He и Li^+) и в работе [400]. Статическая тензорная поляризуемость 2^1P_1 состояния атома He была измерена в [401]. Статическая скалярная поляризуемость 2^3S_1 и 2^1S_0 метастабильных состояний He измерялась в работе [402]. Динамические поляризуемости этих состояний вычислялись в работе [403] вариационным методом. Точные верхние и нижние границы для поляризуемостей возбужденных состояний двухэлектронных атомов определялись в работе [404–406]. Динамические калибровочно-инвариантные

(Time-Dependent Gauge-Invariant, TDGI) вычисления дипольной и квадрупольной поляризуемостей метастабильного He проводились в работе [407]. Статические скалярные поляризуемости и гиперполяризуемости дважды возбужденных состояний атома He, $(2s^2)^1S$ и $(2s2p)^3P^o$, были вычислены в работе [408] с помощью непертурбативной теории и специальных вычислительных методов по решению уравнения Шредингера с комплексными энергиями. Статические скалярные и тензорные поляризуемости ряда возбужденных состояний атома He были вычислены в работе [409] посредством кулоновской ФГ. Вариационные вычисления статических дипольных, квадрупольных и октупольных поляризуемостей применялись для оценки коэффициентов дисперсионного взаимодействия атомов H, He и Li [410, 411]. Статические поляризуемости и гиперполяризуемости возбужденных $(1s3p)^3P_0$ и $(1s3p)^3P_2$ состояний атома He оценивались в работе [412, 413] посредством прямого нахождения осцилляторных сумм по состояниям.

Статическая поляризуемость основного состояний атома Be вычислялась в работе [414] посредством метода модельного потенциала. Вычисления статических и скалярных и тензорных поляризуемостей многоконфигурационным методом Хартри-Фока представлены в работе [415] для $(2s2p)^3P^o$, $^1P^o$, $(2p^2)^3P$ и $(2p^2)^1D$ состояний Be. Скалярные и тензорные поляризуемости вычислялись в работе [416] для двух первых возбужденных состояний атома Be методом TDGI. Статические скалярные и тензорные поляризуемости Be, Mg, Ca и Sr в основных и возбужденных состояниях вычислялись комбинированием *ab initio* и полуэмпирических методов в работах [417, 418].

В данном разделе представлены результаты QDT-ФГ-расчётов скалярных и тензорных поляризуемостей нескольких атомов с двумя валентными электронами — He, Be, Mg и Ca — в возбуждённых состояниях с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6), (4.7).

Подробно результаты расчётов представлены в работе [61], поэтому при-

ведём лишь сводные результаты в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Сводные результаты вычислений скалярных и тензорных поляризуемостей основных состояний атомов с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6), (4.7)

Атом	Состояние	α	ω , а. е.	Замещённые силы ли- ний	N^{subst}	Примечание
He	$1s2s\ 2\ ^1S$	скал.	0–0.09		0	< 1% отличие от вариационных вычислений [410]
He	$1s2s\ 2\ ^3S$	скал.	0–0.116	$2s \rightarrow np,$ $n =$ 2..5 [419]	4	< 1% отличие от вариационных вычислений [410]
He	$1s2p\ 2\ ^1P$	скал.	0–0.062		0	<10% отличие от TDGI расчётов [420]
He	$1s2p\ 2\ ^1P$	тенз.	0–0.062		0	< 1% отличие от TDGI расчётов [420]
He	$1s2p\ 2\ ^3P$	скал.	0–0.066		0	<14% отличие от TDGI расчётов [420]
He	$1s2p\ 2\ ^3P$	тенз.	0–0.066		0	< 6% отличие от TDGI расчётов [420]

Атом	Состояние	α	ω , а. е.	Замещённые силы ли- ний	N^{subst}	Примечание
Be	$2s2p\ 2\ ^1P$	скал.	0–0.095	$2p \rightarrow nd$, $n = 3, 4, 5$ и $2s2p\ ^1P \rightarrow$ $2p^2\ ^1D$ [421]	4	1% отличие $\alpha^s(0)$ от TDGI расчё- тов [416]
Be	$2s2p\ 2\ ^1P$	тенз.	0–0.01	то же	4	12% отличие $\alpha^s(0)$ от TDGI расчё- тов [416]
Be	$2s2p\ 2\ ^3P$	скал.	0–0.165	$2s2p\ ^3P^o \rightarrow$ $2p^2\ ^3P$ [422]	1	4% отличие $\alpha^s(0)$ от TDGI расчё- тов [416]
Be	$2s2p\ 2\ ^3P$	тенз.	0–0.165	то же	1	
Mg	$3s3p\ 3\ ^3P$	обе	0–0.115		0	
Ca	$3s4p\ 4\ ^3P$	обе	0–0.1		0	

В качестве примера на рисунках 4.4 и 4.5 приведено сравнение расчётов скалярной и тензорной поляризуемостей синглетного $2\ ^1P$ состояния Be. Резонансы на этих рисунках соответствуют переходам $(2s2p)^1P \rightarrow (2s3s)^1S$, $(2s2p)^1P \rightarrow (2p^2)^1D$ и $(2s2p)^1P \rightarrow (2s3d)^1D$.

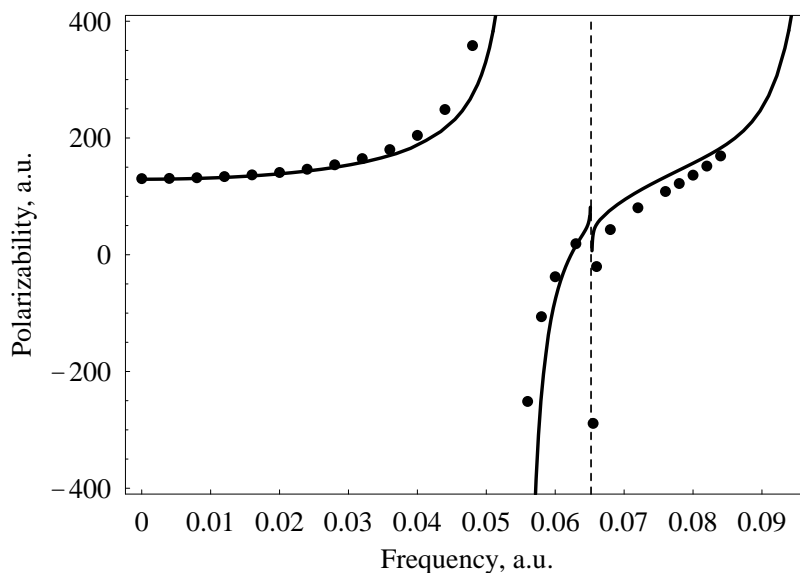


Рис. 4.4. Динамическая скалярная поляризуемость 2^1P состояния Be: линия — расчёт с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6), (4.7), точки — работа [416]

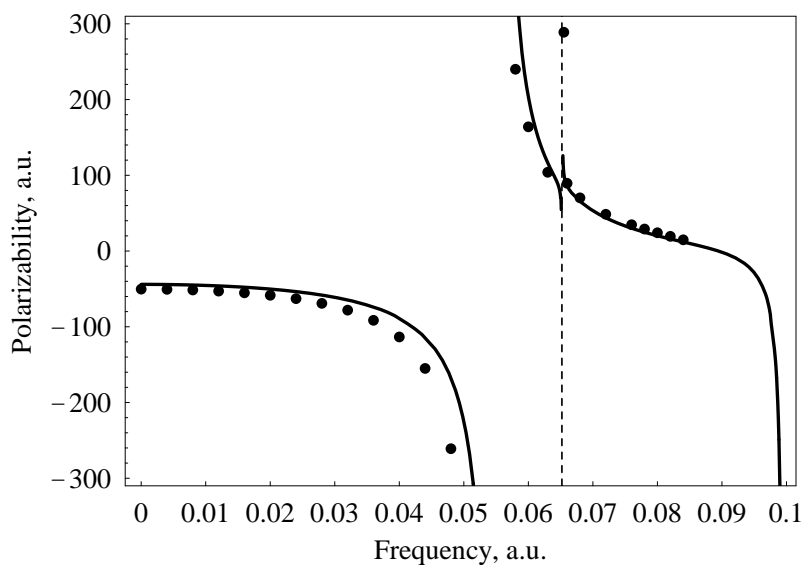


Рис. 4.5. Динамическая тензорная поляризуемость 2^1P состояния Be: линия — расчёт с помощью техники замещённой QDT-ФГ (4.6), (4.7), точки — работа [416]

4.1.4. Скалярная, тензорная и псевдовекторная динамические поляризуемости с учётом тонкой структуры

Скалярная, тензорная и псевдовекторная динамические поляризуемости, определяющие квадратичный эффект Штарка в переменном электрическом

поле произвольной эллиптической поляризации [36, 414], играют важную роль во многих областях физики атомов и молекул [423]. Псевдовекторная поляризуемость атомного терма с полуцелым моментом, приводит к снятию вырождения по проекциям в лазерном поле с ненулевой циркулярной поляризацией [424] (такое нарушение теоремы Крамерса наблюдалось в эксперименте по резонансной многофотонной ионизации атома Cs [425]). Скалярные и тензорные поляризуемости компонент тонкой структуры возбужденных состояний атомов играют роль при измерениях поляризуемостей основных состояний [426] и сверхтонкого расщепления [427, 428]; они также важны для экспериментов по охлаждению и пленению нейтральных атомов [429–431], разработки атомных эталонов частоты на основе «фотонных кристаллов» [429, 432, 433], при интерпретации сдвигов частот переходов вследствие взаимодействия с тепловым излучением [434] и уширения спектральных линий в плазме.

Статические скалярные и тензорные поляризуемости ридберговских $nS_{1/2}$, $nP_{1/2,3/2}$ и $nD_{3/2,5/2}$ состояний атомов K, Rb и Cs для $n \leq 100$ вычислялись в работе [435] с помощью WKB–QDT-аппроксимации. Поляризуемости $6, 7S_{1/2}$ и $6P_{1/2,3/2}$ состояний Cs вычислялись в работе [436] с использованием одноэлектронного уравнения Дирака с комбинированным потенциалом. Аппроксимация Бейтса–Дамгаард использовалась для вычисления скалярных и тензорных поляризуемостей подуровней тонкой структуры ряда ридберговских S, P, D, F состояний Cs [426], S, P, D, F, G состояний Rb [437], S, P, D, F состояний Fr [438], и S, P, D состояний Li [439]. В работе [440] опубликованы высокоточные вычисления статических поляризуемостей $6S_{1/2}$ и $6P_{1/2,3/2}$ состояний Cs. Релятивистские вычисления статических скалярных и тензорных поляризуемостей возбужденных $P_{1/2,3/2}$ состояний атомов K, Na и Rb [441] и динамической поляризуемости основного состояния Rb [442] хорошо согласуются с экспериментом.

Опубликован ряд экспериментальных данных по поляризуемостям атомов с учетом тонкой структуры их спектров. Скалярные и тензорные поляризуемости $P_{1/2,3/2}$ состояний атомов Rb и Cs измерялись в [443, 444], а K – в [445] (см. также работу [383]). Тензорные поляризуемости высоковозбужденных ($n = 15..20$) состояний измерялись для np , nd состояний Na в [446] и для nd состояний K в [447]. Измерения статических скалярных и тензорных поляризуемостей $nD_{3/2,5/3}$ состояний Rb с $n = 13..55$ публиковались в [448]. Точные измерения штарковского сдвига D -линии в атоме Cs проводились в [449, 450]. Статические поляризуемости низковозбужденных $nS_{1/2}$ и $nP_{1/2,3/2}$ состояний измерялись для Na ($n = 3$) [427] и Li ($n = 2$) [428]. Аналогичные измерения проведены для $4P_{1/2}$ состояния K и $5P_{1/2}$ состояния Rb [451]. В работе [452] измерялись скалярные и тензорные поляризуемости $(10-13)D_{3/2,5/2}$ состояний Cs. В работе [453] измерялись статические скалярные поляризуемости ридберговских $nS_{1/2}$ и $nP_{1/2,3/2}$ состояний Rb для $n = 46..149$. Необходимо отметить, что все вышеперечисленные измерения достаточно хорошо согласуются с вычислениями в рамках кулоноподобных моделей (см. работу [440]).

Статические скалярные и тензорные поляризуемости $(1snp) \ ^3P_{0,2}$ состояний He ($n = 2..5$), представленные в [412, 454], показывают, что точность кулоновского приближения (модельный потенциал Фьюса) в этом случае оказывается весьма высокой.

Для других атомов с двумя валентными электронами экспериментальное определение штарковского расщепления проводилось для $\ ^3P_1$ состояния Ca [455] и Hg [456]. В работе [457] были измерены статические скалярные и тензорные поляризуемости $\ ^3P_{0,1,2}$ и $\ ^3D_{1,2}$ состояний Ba.

Поляризуемости $\ ^3P_{0,1,2}$ состояний Zn, Cd и Hg рассчитывались в работе [458] с помощью релятивистского метода Хартри-Фока. В работе [459] статические скалярные и тензорные поляризуемости $\ ^3D_{1,2,3}$ и $\ ^3P_{1,2,3}^o$ состояний Yb вычислялись *ab initio*.

Статические скалярные поляризуемости ридберговских $nd^2D_{3/2,5/2}$ состояний Ga измерялись в [460] для $19 \leq n \leq 34$. Статические поляризуемости Lu ($^2D_{3/2,5/2}$ состояния), Hg^+ ($^2S_{1/2}$ и $^2P_{1/2,3/2}$ состояния), Tl и At ($^2P_{1/2,3/2}$ состояния) были вычислены в [461] с помощью эффективного релятивистского потенциала. Наконец, в [462] статические поляризуемости $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$ состояний галогенов вычислялись вариационными методами.

В данном разделе приводятся расчеты динамической поляризуемости атомов благородных газов в основном состоянии и метастабильных состояний атомов F, Cl и Br с учетом тонкой структуры их спектров. Для этого формализм замещённой QDT-ФГ, развитый в разделе 4.1.1, обобщается на случай зависимости радиальной части QDT-ФГ от квантовых чисел, характеризующих уровни энергии при конкретной схеме связи моментов.

4.1.4.1. Модификация QDT-ФГ с учётом тонкой структуры

Формулы раздела 4.1.1 записаны в общем виде, однако индексы состояний $|s\rangle = |n\gamma J\rangle$ должны конкретизироваться таким образом, чтобы отражать схему связи моментов, выбираемую для описания взаимодействия электронов в атоме. С учетом этого отделяем спин-угловые и радиальные переменные в QDT-ФГ (4.2)

$$G_\varepsilon = \sum_{\gamma J} g_{\varepsilon\gamma J} |\gamma J\rangle \langle \gamma J|. \quad (4.10)$$

Существенное упрощение разложения QDT-ФГ (4.2) состоит здесь в том, что суммирование в (4.10) проводится только по различным сериям мультиплетов γJ . Суммирование по главному квантовому числу n дискретного спектра (и интегрирование по непрерывному) фактически содержится в радиальной QDT-ФГ $g_{\varepsilon\gamma J}$

$$g_{\varepsilon\gamma J} = \sum_n \frac{|n\gamma J\rangle \langle n\gamma J|}{\varepsilon - \varepsilon_{n\gamma J}}. \quad (4.11)$$

С учетом тонкого расщепления, формула (4.8) раздела 4.1.1 для QDT-ФГ $g_{\gamma J}(\varepsilon, r, r')$ и формула (4.9) для радиальной волновой функции $\langle r|n\gamma J\rangle$ в QDT-приближении записываются следующим образом:

$$g_{\gamma J}(\varepsilon, r, r') = \frac{\nu}{Zrr'} \frac{\Gamma(l+1-\nu)}{\Gamma(l+1+\nu)} W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_{>}}{\nu} \right) \times \quad (4.12)$$

$$\times \left[\frac{\Gamma(l+1+\nu)}{\Gamma(2l+2)} M_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) + \frac{\sin \pi(\mu_{\gamma J} + l)}{\sin \pi(\mu_{\gamma J} + \nu)} \frac{\Xi_{\gamma J}(\varepsilon)}{\Pi_{\gamma J}(\nu)} W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) \right],$$

$$\langle r|n\gamma J\rangle = \frac{Z^{1/2}}{rv_{n\gamma J}} \left[\frac{\Xi_{\gamma J}(\varepsilon_{n\gamma J})}{\Pi_{\gamma J}(\nu_{n\gamma J})} \right]^{1/2} W_{\nu_{\gamma J}, l+1/2} \left(\frac{2Zr}{\nu_{n\gamma J}} \right) \times \quad (4.13)$$

$$\times \left[\Gamma(l+1+\nu_{n\gamma J}) \Gamma(\nu_{n\gamma J} - l) \left(1 + \frac{\partial \mu_{\gamma J}(\varepsilon_{n\gamma J})}{\partial \nu} \right) \right]^{-1/2}.$$

Здесь $\varepsilon_{n\gamma J}$ – уровни энергии оптического электрона, $\nu = -Z/\sqrt{-2\varepsilon}$, $\nu_{n\gamma J} = -Z/\sqrt{-2\varepsilon_{n\gamma J}}$, а W и M – известные функции Уиттекера [463]. Определения функций $\Pi_{\gamma J}(\nu)$, $\mu(\varepsilon)$ и $\Xi(\varepsilon)$ в (4.12) и (4.13) аналогичны определениям этих функций в разделе 1.2.5, с учетом замены орбитального квантового числа l на квантовые числа мультиплета γJ . Отметим, что определение функции квантового дефекта $\mu(\varepsilon)$, учитывающее тонкую структуру, было дано в работах [128–132].

Динамическая скалярная $\alpha_{n\gamma J}^s(\omega)$, тензорная $\alpha_{n\gamma J}^t(\omega)$ и псевдовекторная $\alpha_{n\gamma J}^v(\omega)$ поляризуемости атома в $|n\gamma J\rangle$ состоянии определяются посредством следующих выражений [36, 414]. В (4.14a, 4.14b, 4.14c) приведенные радиальные матричные элементы $\mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J'}^{(\pm)}(\omega)$ выражаются через радиальную QDT-ФГ $g_{\gamma J}(\varepsilon, r, r')$ и радиальную волновую функцию состояния $\langle r|n\gamma J\rangle$ (см. формулы (4.12) и (4.13) предыдущего раздела).

$$\alpha_{n\gamma J}^s(\omega) = \frac{1}{3(2J+1)} \sum_{\gamma'} \sum_{J'=J, J\pm 1} \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J'}^{(+)}(\omega), \quad (4.14a)$$

$$\alpha_{n\gamma J}^t(\omega) = \frac{1}{3(2J+1)} \sum_{\gamma'} \left[\frac{2J-1}{J+1} \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J}^{(+)}(\omega) - \right.$$

$$- \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J-1}^{(+)}(\omega) - \frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+3)} \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J+1}^{(+)}(\omega) \Big], \quad (4.14b)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{n\gamma J}^{\nu}(\omega) &= \frac{1}{(J+1)(2J+1)} \sum_{\gamma'} \left[\mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J}^{(-)}(\omega) + \right. \\ &\quad \left. + (J+1) \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J-1}^{(-)}(\omega) - J \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J+1}^{(-)}(\omega) \right]. \end{aligned} \quad (4.14c)$$

Приведённый радиальный двухфотонный матричный элемент

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J}^{(\pm)}(\omega) &= \sum_{n'} S_{n\gamma J; n' \gamma' J'} \left\{ \frac{1}{\omega_{n\gamma J; n' \gamma' J'} - \omega} \pm \frac{1}{\omega_{n\gamma J; n' \gamma' J'} + \omega} \right\} = \\ &= \frac{2J+1}{2l+1} \max(l, l') Q_1(\gamma J; \gamma' J') \times \\ &\quad \times \langle n\gamma J | r \{ g_{\gamma' J'}(\varepsilon_{n\gamma J} + \omega; r, r') \pm g_{\gamma' J'}(\varepsilon_{n\gamma J} - \omega; r, r') \} r' | n\gamma J \rangle \end{aligned} \quad (4.15)$$

а выражение для силы линии

$$S_{n\gamma J; n' \gamma' J'} = \frac{2J+1}{2l+1} \max(l, l') Q_1(\gamma J; \gamma' J') |\langle n\gamma J | r | n' \gamma' J' \rangle|^2. \quad (4.16)$$

перехода (с частотой $\omega_{n\gamma J; n' \gamma' J'} = \varepsilon_{n' \gamma' J'} - \varepsilon_{n\gamma J}$) из начального состояния $n\gamma J$ в промежуточное состояние $n' \gamma' J'$, $\nu = Z / \sqrt{-2\varepsilon}$, $\nu_{n\gamma J} = Z / \sqrt{-2\varepsilon_{n\gamma J}}$. Дипольный Q -фактор [155] $Q_1(\gamma J; \gamma' J')$ соответствующего перехода $n\gamma J \rightarrow n' \gamma' J'$ содержит зависимость от конкретного типа связи атомных состояний.

Поскольку суммирование в выражении (4.15) включает полный набор незанятых связанных одноэлектронных состояний и весь непрерывный спектр, то с помощью (4.11) приведённый радиальный двухфотонный матричный элемент можно выразить через QDT-ФГ $g_{\gamma J}(\varepsilon; r, r')$ (4.12) и радиальную волновую функцию (4.13) в QDT-приближении $\langle r | n\gamma J \rangle$:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J}^{(\pm)}(\omega) &= \frac{2J+1}{2l+1} \max(l, l') Q_1(\gamma J; \gamma' J') \times \\ &\quad \times \langle n\gamma J | r \left[g_{\gamma' J'}(\varepsilon_{n\gamma J} + \omega; r, r') \pm g_{\gamma' J'}(\varepsilon_{n\gamma J} - \omega; r, r') \right] r' | \gamma J \rangle \end{aligned} \quad (4.17)$$

Процедура замещения QDT-ФГ осуществляется с помощью замены

$$\mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J'}^{(\pm)}(\omega) \rightarrow \widetilde{\mathcal{R}}_{n\gamma J; \gamma' J'}^{(\pm)}(\omega) = \mathcal{R}_{n\gamma J; \gamma' J'}^{(\pm)}(\omega) + \sum_{n'}^{N_{\gamma' J'}^{\text{subst}}} (\widetilde{S}_{n\gamma J; n' \gamma' J'} - S_{n\gamma J; n' \gamma' J'}) \times \left\{ \frac{1}{\omega_{n\gamma J; n' \gamma' J'} - \omega} \pm \frac{1}{\omega_{n\gamma J; n' \gamma' J'} + \omega} \right\} \quad (4.18)$$

в выражениях (4.14a, 4.14b, 4.14c). В формуле (4.18) $\widetilde{S}_{n\gamma J; n' \gamma' J'}$ — экспериментальное значение соответствующей силы линии, а полное количество замещенных состояний есть $N^{\text{subst}} = \sum N_{\gamma' J'}^{\text{subst}}$.

4.1.4.2. Основные состояния атомов благородных газов

В данном разделе представлены результаты вычисления поляризуемостей атомов He, Ne, Ar, Kr и Xe. *Ab initio* волновые функции основных состояний $|n\gamma J\rangle$ вычислялись с помощью программы GAUSSIAN98W [377] в приближении ограниченного метода Хартри-Фока [378]. Использовались стандартные квантово-химические базисные наборы: 3-21G**(5D) для ксенона и 6-311++G(3df,3pd) для остальных атомов [381]. Спектроскопические данные были взяты из NIST [15]. Экспериментальные данные для сил осцилляторов были взяты из работы [464] для Ne и работ [465, 466] для Ar, Kr и Xe (для Ne силы осцилляторов не замещались).

Основное состояние атомов благородных газов описывается LS-схемой связи и имеет вид $|(1s)^2 S L J\rangle$ с $S = L = J = 0$ для He и $|(np)^6 S L J\rangle$ с $S = L = J = 0$ и $n = 2, 3, 4, 5$ для Ne, Ar, Kr и Xe соответственно. Возбужденные состояния атома He, также описываются LS-схемой связи, причем разрешенные дипольные переходы имеют вид $|(1s)^2 000\rangle \rightarrow |(1snp)011\rangle$. В силу этого суммирование по $\gamma' J'$ в (4.10) вырождается в единственный член, а соответствующий Q-фактор оказывается равным 2 (число электронов во внешней оболочке). Отметим, что для основного состояния атома He правила отбора для дипольных

переходов в приближении LS-схемы связи фактически полностью учитываются в приближении центрального поля: $|l - l'| = 1$. Поэтому приводимые в данном разделе результаты расчетов поляризуемости He полностью эквивалентны результатам, представленным в разделе ssec:Polaris-atoms-ground.

Возбужденные состояния всех других атомов благородных газов описываются jl -схемой связи. Правила отбора для дипольных переходов в этом случае оставляют в сумме по $\gamma' J'$ (4.10) 5 членов, а именно переходы в состояния $|n' j' l' K J'\rangle$ с $J' = 1$ и $(j' l' K) = (\frac{3}{2} s \frac{3}{2}), (\frac{1}{2} s \frac{1}{2}), (\frac{3}{2} d \frac{1}{2}), (\frac{3}{2} d \frac{3}{2}), (\frac{1}{2} d \frac{3}{2})$ соответственно. Для простоты записи переходы из основного состояния в вышеперечисленные будут обозначаться (соответственно по порядку) как $s, s', \underline{d}, d, d'$, то есть, например, переход $|(np)^6 000\rangle \rightarrow |n' \frac{1}{2} s \frac{1}{2} 1\rangle$ будет обозначаться $np \rightarrow n' s'$. Число N^{subst} в этом разделе обозначает количество замещенных сил осцилляторов.

В случае атома He вычисления динамической поляризуемости не потребовали замещения сил осцилляторов ($N^{\text{subst}} = 0$). Расхождение расчета по методу QDT-ФГ с аппроксимацией динамической поляризуемости He из работы [467] не превышает 2% для значений частоты в интервале от нуля до первого резонанса. Однако, для частот между первым и вторым резонансами расхождение достигает 5%; как следствие, нули поляризуемости не совпадают. Для частот выше третьего резонанса аппроксимация из [467] неприменима (см. рис. 4.6).

Для остальных атомов необходимо проводить замещение квантово-дефектных сил осцилляторов экспериментальными. Соответственно для достижения приемлемой точности замещаются $N^{\text{subst}} = 4$ силы осцилляторов для Ne ($3s, 3s', 4s$ и $4s'$), $N^{\text{subst}} = 3$ для Ar ($4s, 4s'$ и $3d$), $N^{\text{subst}} = 4$ для Kr ($5s, 5s', 4d$ и $4d$) и $N^{\text{subst}} = 6$ для Xe ($6s, 6s', 5d, \underline{5d}, 7s$ и $6d$). На рис. 4.7 показана сходимость процесса замещения для Xe. Заметим, что при дальнейшем замещении сил осцилляторов результаты расчетов изменяются в пределах 1%.

Результаты расчетов по методу QDT-ФГ согласуются с данными работ [467,

468] в статическом пределе и при приближении к первому резонансу. Это объясняется тем, что авторы работ [467, 468] используют те же экспериментальные значения сил осцилляторов, что и в данной работе. В частности, расчеты динамической поляризуемости Ne для частот от нуля до резонанса $1s \rightarrow 2p$ и между частотами резонансов $1s \rightarrow 2p$ и $1s \rightarrow 3p$, Ne между частотами резонансов $2p \rightarrow 3s$ и $2p \rightarrow 3s'$, Ar между частотами резонансов $3p \rightarrow 4s$ и $3p \rightarrow 4s'$ и Kr между частотами резонансов $4p \rightarrow 5s$ и $4p \rightarrow 5s'$ практически не отличаются от опубликованных ранее в работах [467, 468]. Однако внутри диапазонов частот от нуля до первого резонанса для Ne, Ar, Kr и Xe и между первым и вторым резонансами для Xe расхождение становится заметным. Можно полагать, что причиной такого расхождения является более точный учет в предложенном методе вклада в поляризуемость высоковозбужденных состояний и состояний непрерывного спектра.

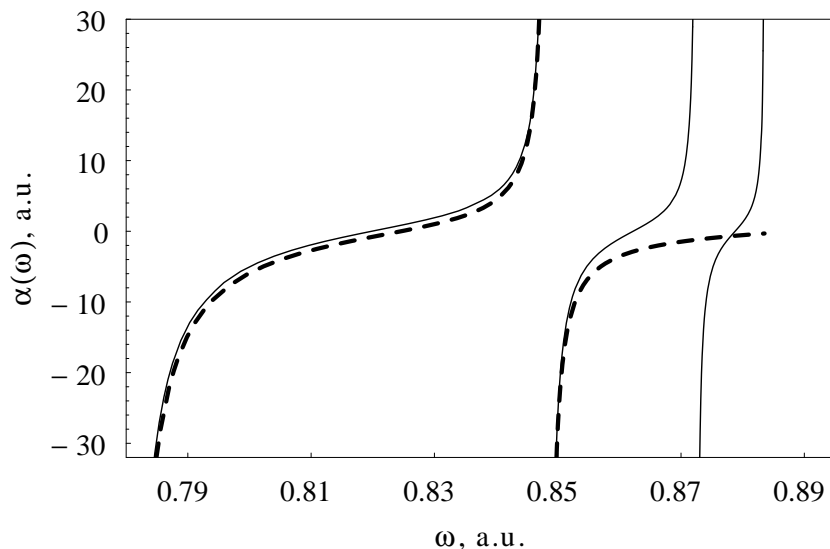


Рис. 4.6. Динамическая поляризуемость гелия между частотами резонансов $1s \rightarrow 2p$ и $1s \rightarrow 5p$: настоящая работа (сплошная линия) и работа [467] (штриховая линия)

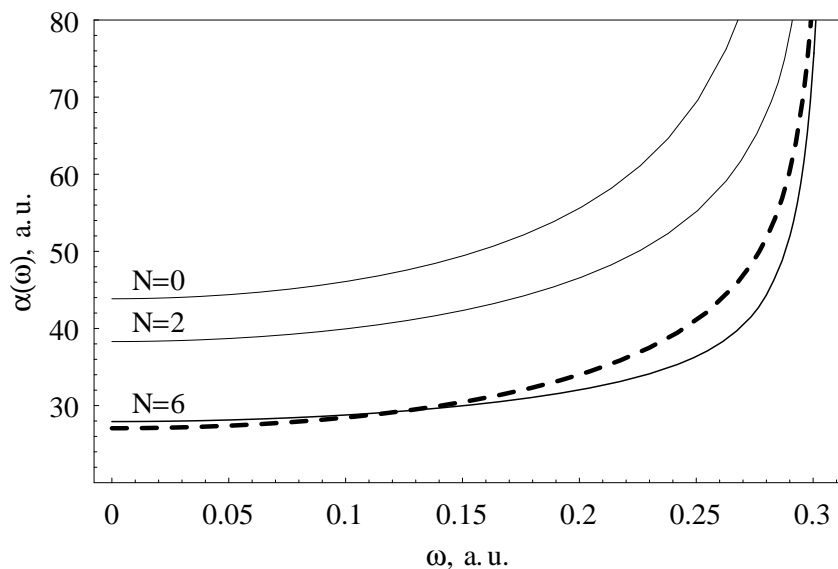


Рис. 4.7. Динамическая поляризуемость ксенона для частот от нуля до резонанса $5p \rightarrow 6s$ с демонстрацией сходимости метода по мере увеличения числа замещаемых сил осцилляторов N^{subst} : данная работа (сплошные линии) и работа [468] (штриховая линия).

Результаты этих расчетов могут быть аппроксимированы функцией вида

$$\tilde{\alpha}(\omega) = k_1 + k_3 \operatorname{tg} \left[\frac{k_2 \omega + k_3}{k_4 \omega + k_5} \right], \quad (4.19)$$

где k_i – постоянные коэффициенты. Соответствующие наборы коэффициентов k_i приведены в табл. 4.3. Погрешность аппроксимации (4.19) составляет около 2%.

4.1.4.3. 4P_J состояния атомов F, Cl и Br

Рассматриваемые в этом разделе основные $(ns){}^4P_J$ состояния атомов F, Cl и Br описываются LS -схемой связи. Возможными состояниями, в которые разрешены дипольные переходы, будут $(n'p){}^4P_{J'}$, $(n'p){}^4D_{J'}$ и $(n'p){}^4S_{J'}$, с $J' = J \pm 1$ и $J + J' \geq 1$. Поэтому суммирование по γ' в выражениях (4.14a, 4.14b, 4.14c) сводится к 6 слагаемым для $J = \frac{5}{2}$ (${}^4P_{5/2}^o$, ${}^4P_{3/2}^o$, ${}^4D_{7/2}^o$, ${}^4D_{5/2}^o$, ${}^4D_{3/2}^o$ и ${}^4S_{3/2}^o$), к 7 слагаемым для $J = \frac{3}{2}$ (${}^4P_{5/2}^o$, ${}^4P_{3/2}^o$, ${}^4P_{1/2}^o$, ${}^4D_{5/2}^o$, ${}^4D_{3/2}^o$, ${}^4D_{1/2}^o$ и ${}^4S_{3/2}^o$), и, наконец, к 5 слагаемым для $J = \frac{1}{2}$ (${}^4P_{3/2}^o$, ${}^4P_{1/2}^o$, ${}^4D_{3/2}^o$, ${}^4D_{1/2}^o$ и ${}^4S_{3/2}^o$) соответственно.

Таблица 4.3. Коэффициенты для аппроксимирующей функции по формуле (4.19). Диапазоны применимости аппроксимации (ДПА) соответствуют частотам от нуля до первого резонанса и частотам между первым и вторым резонансами.

Атом	ДПА, ат. ед.	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
He	0.000–0.775	0.25944	-3.25492	4.21025	-19.5662	16.3197
He	0.782–0.847	1.11146	4.51948	-3.73153	0.97158	-0.88960
Ne	0.000–0.600	1.72007	-2.39686	3.01088	-15.8935	10.7963
Ar	0.000–0.420	140.284	199.086	-85.4156	201.064	-86.5485
Kr	0.000–0.360	14.0054	-6.00919	12.8614	-160.852	66.2225
Xe	0.000–0.305	27.4976	1846.11	-7.47882	2747.15	-1211.17
Xe	0.312–0.351	14.6917	-61.1046	22.4787	2.78007	-1.60864

Соответствующие экспериментальные значения сил линий переходов, требуемых для процедуры замещения в матричных элементах по формуле (4.18), были взяты из работы [469] для атомов Cl и Br, и из работы [470] для F. Замещались силы следующих дипольно-разрешенных линий: все из $3s \rightarrow 3p$ группы переходов для F ($N^{\text{subst}} = 6$ для $J = \frac{5}{2}$, $N^{\text{subst}} = 7$ для $J = \frac{3}{2}$ и $N^{\text{subst}} = 5$ для $J = \frac{1}{2}$); часть в группе переходов $4s \rightarrow 4p$ для Cl ($N^{\text{subst}} = 2$ для $J = \frac{5}{2}$, $N^{\text{subst}} = 4$ для $J = \frac{3}{2}$ и $N^{\text{subst}} = 3$ для $J = \frac{1}{2}$); и часть в группе переходов $5s \rightarrow 5p$ Br ($N^{\text{subst}} = 4$ для $J = \frac{5}{2}$, $N^{\text{subst}} = 1$ для $J = \frac{3}{2}$ и $N^{\text{subst}} = 2$ для $J = \frac{1}{2}$).

Результаты вычислений динамических скалярных, тензорных и псевдовекторных поляризуемостей $(ns)^4P_J$ состояний атомов F, Cl и Br ($n = 3$ для F, 4 для Cl и 5 для Br) представлены в работе [63]. В качестве примера приведём на рисунке 4.8 динамическую скалярную, тензорную и псевдовекторную поляризуемость $(5s)^4P_J$ состояний атома Br для $J = 5/2$, $J = 3/2$, $J = 1/2$.

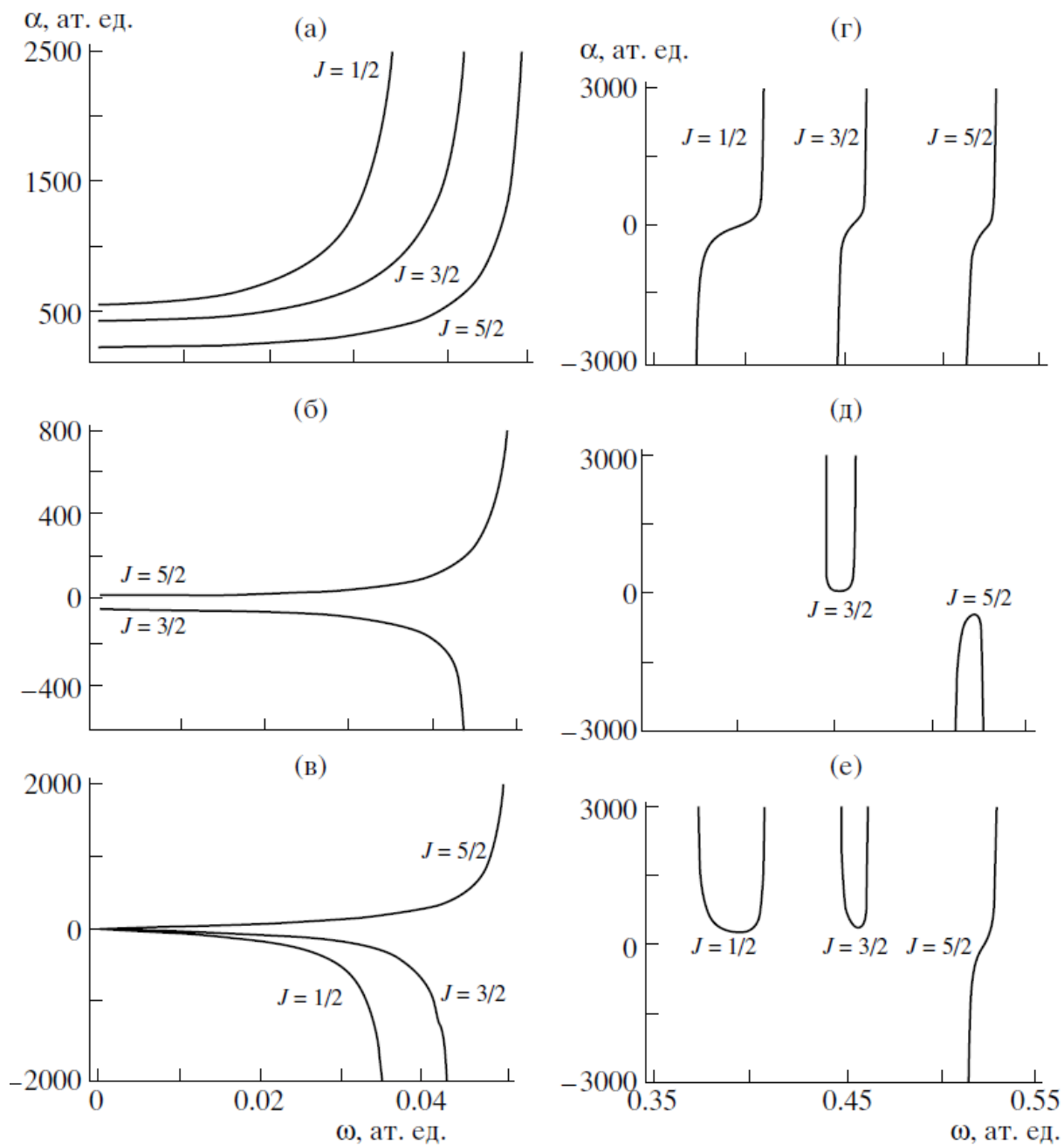


Рис. 4.8. Динамическая скалярная (а, г), тензорная (б, д) и псевдовекторная (в, е) поляризуемость $(5s)^4P_J$ состояний атома Br ($J = 5/2$, $J = 3/2$, $J = 1/2$). На рис. (а), (б) и (в) поляризуемости даны для частот от нуля до первых резонансов, соответствующих переходам ${}^4P_{1/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}^o$, ${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}^o$ и ${}^4P_{5/2} \rightarrow {}^4P_{5/2}^o$. На рис. (г), (д), (е) — для частот от вышеуказанных первых резонансов до вторых резонансных переходов ${}^4P_{1/2} \rightarrow {}^4P_{1/2}^o$, ${}^4P_{3/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}^o$ и ${}^4P_{5/2} \rightarrow {}^4P_{3/2}^o$. Для $J = 1/2$ тензорная поляризуемость равна нулю.

4.2. Поляризуемости молекул

Динамические поляризуемости молекул важны для описания большого числа физических явлений, таких как эффект Штарка, рэлеевское и рамановское рассеяния света, эффекты Фарадея и Керра [19], дальнедействующие межмолекулярные взаимодействия [20, 21]. Для молекул динамическая поляризуемость определяет несколько эффектов в сильных переменных полях. Например, динамический квадратичный эффект Штарка приводит, например, к изменению равновесной геометрии молекулы [471], а также к ориентации молекулы в поле излучения лазера [22–25, 472].

Быстрое развитие экспериментальной техники по получению охлажденных молекул расширяет область их физических и химических применений, например, использования их для квантовых измерений, относящихся к фундаментальным свойствам; а также для управления динамикой молекул при помощи внешнего поля (например, выстраивание [26] и штарковское торможение [27, 28]). В качестве объектов для экспериментов с ультрахолодными молекулами используют димеры щелочных металлов, а также их гидриды (например, штарковское торможение молекулы LiH [30]). Возможность создания охлажденных молекул LiH и NaH в основном состоянии была исследована в работах [31, 473]. Поскольку взаимодействие молекул с нерезонансным полем определяется их динамическими поляризуемостями, знание этих величин является критичным для современных исследований во многих разделах физики молекул.

Динамические поляризуемости (как и гиперполяризуемости и другие восприимчивости) молекул в настоящее время обычно рассчитываются с помощью методов вычислительной химии [38, 39, 375, 474]. Эти *ab initio* методы дают хорошие результаты для потенциальной энергии и свойств первого порядка (т.е. матричных элементов оператора дипольного перехода) для

низколежащих электронных состояний. Однако, некоторые электромагнитные свойства более высоких порядков (включая поляризуемости, которые определяются матричными элементами второго порядка) требуют учёта вкладов высоковозбужденных состояний и непрерывного спектра, для которых эти квантово-химические методы малоэффективны вследствие больших вычислительных затрат. Кроме того, точность описания таких состояний с помощью *ab initio* методов существенно ниже по сравнению с точностью для основного и низковозбужденных состояний.

Кроме того, в силу своей внутренней самосогласованности эти методы предполагают вычисление энергий возбужденных состояний в процессе расчета частотно-зависимых свойств, поэтому полюсы вычисляемых величин как функций частоты (например, поляризуемостей) могут отличаться от их спектроскопических значений, это приводит к значительным ошибкам в вычисляемых величинах поляризуемостей вблизи резонансов.

В настоящей работе поляризуемости молекул вычисляются с помощью техники замещённой функции Грина в приближении квантового дефекта (QDT-ФГ), которая разработана для атомов в разделе 4.1. В данном разделе этот метод обобщается на неполярные и полярные двухатомные молекулы. Предложенная теория применима к простым молекулам, электронные термы которых могут быть классифицированы в пределе объединенного атома [218]. Как правило, расстояния между электронными уровнями таких молекул много больше расстояний между их колебательными уровнями, в свою очередь, последние много больше, чем интервалы между вращательными уровнями. Это предполагает, что колебательные и (или) вращательные вклады в полную молекулярную поляризуемость на оптических частотах не должны превышать нескольких процентов, что может не выполняться для некоторых многоатомных молекул [475], особенно при расчётах гиперполяризуемостей [476]. В данной работе рассматривается только электронная часть молекулярной по-

ляризуемости в пренебрежении ядерным движением.

С помощью вышеупомянутой процедуры замещения в данном разделе строится QDT-ФГ оптического электрона в многоэлектронных неполярных и полярных молекулах и применяется к вычислению их динамических поляризуемостей. Пробные вычисления для простейшей молекулы H_2 демонстрируют хорошее согласие с *ab initio* вычислениями и экспериментальными данными. В качестве дальнейшего применения вышеупомянутой техники замещения, в данном разделе динамические поляризуемости рассчитываются для димеров щелочных металлов Li_2 , Na_2 и Rb_2 , гидридов щелочных металлов и некоторых других полярных молекул.

4.2.1. QDT-ФГ для оптического электрона в молекуле

Необходимо заметить, что первая попытка применить формализм QDT-ФГ к вычислению молекулярных свойств второго порядка была сделана для иона H_2^+ . Его динамическая поляризуемость [477] и сечение двухфотонной ионизации [478] были вычислены с использованием сфероидальных функций для описания двухцентрового потенциала молекулярного остова. Различие между этим потенциалом и сферически симметричным кулоновским потенциалом обусловлено моментами высшей мультипольности остова молекулы, однако из-за короткодействующей природы этих мультипольных потенциалов (1.1) предполагалось, что радиальная часть ФГ имеет кулоновскую форму [479], а вся специфическая для данной молекулы спектроскопическая информация содержится в значениях квантовых дефектов.

Действительно, единственным (кроме кулоновского) дальнодействующим членом в потенциале (1.1) молекулярного остова является дипольный потенциал, который имеется лишь в полярных молекулах. Однако его учёт при построении QDT-ФГ проводится аналитически (см. раздел 1.2.4.2); иными словами,

соответствующий “дипольный” вклад в квантовый дефект включается в нецелое значение квазиорбитального квантового числа. Поэтому при построении трёхмерной QDT-ФГ $G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ различия между полярными и неполярными молекулами будут лишь в базах угловых функций, по которым разлагается $G(\varepsilon; \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — диполь-сферическом (1.170a) и обычном сферическом (1.164a).

Запишем общие выражения для радиальной части QDT-ФГ оптического электрона, определяемой выражениями (1.166), (1.174) и (1.147) через функции Уиттекера:

$$g_{\kappa}(\varepsilon; r, r') = \frac{\nu}{Zrr'} \frac{\Gamma(q_{\kappa} + 1 - \nu)}{\Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu)} W_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left(\frac{2Zr_{>}}{\nu} \right) \times \\ \times \left[\frac{\Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu)}{\Gamma(2q_{\kappa} + 2)} M_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left(\frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\sin \pi(\mu_{\kappa} + q_{\kappa})}{\sin \pi(\mu_{\kappa} + \nu)} \frac{\Xi_{\kappa}(\varepsilon)}{\Pi_{\kappa}(\nu)} W_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left(\frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) \right], \quad (4.20)$$

и для радиальная часть QDT-волновой функции

$$\langle r | nq_{\kappa} \rangle = \frac{Z^{1/2}}{r \nu_{nq_{\kappa}}} \left[\frac{\Xi_{\kappa}(\varepsilon_{n\kappa})}{\Pi_{\kappa}(\nu_{n\kappa})} \right]^{1/2} W_{\nu_{n\kappa}, q_{\kappa} + 1/2} \left(\frac{2Zr}{\nu_{nq_{\kappa}}} \right) \times \\ \times \left[\Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu_{nq_{\kappa}}) \Gamma(\nu_{n\kappa} - l) \left(1 + \frac{\partial \mu_{\kappa}(\nu_{n\kappa})}{\partial \nu} \right) \right]^{-1/2}, \quad (4.21)$$

в которых зависимость от вышеупомянутой специфической для данной молекулы спектроскопической информации содержится в квантовых числах n , от которых зависит параметр q , фигурирующий в общей теории квантового дефекта для уравнения Уиттекера (раздел 1.2.2.1). В таблице 4.4 приводится смысл этих параметров для разных систем (для общности сюда можно включить и атомные состояния с учётом и без учёта тонкой структуры, рассмотренные соответственно в разделах 4.1.4 и 4.1.2).

Таблица 4.4. Значения параметров κ и q в (4.20) и (4.21)

Система	κ	$q = q_\kappa$	Угловая часть $\Psi_{\varepsilon\kappa m}^{\text{QDT}}(\mathbf{r})$	Обозначения
Атомы (без тонкой структуры)	l	l	$Y_{lm}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)$	l — орбитальное квантовое число, m — его проекция на ось z
Атомы (с учётом тонкой структуры)	γJ	l	определяется схемой связи моментов	γ — квантовые числа, определяемые схемой связи моментов
Неполярные молекулы	l, λ	l	$Y_{l\lambda}$	l — орбитальное квантовое число, λ — его проекция на ось молекулы
Полярные молекулы	ℓ, λ	$\tilde{\ell}_{\ell,\lambda}$	$Z_{\ell\lambda}\left(\frac{\mathbf{r}}{r}\right)$ (1.28)	ℓ, λ нумеруют значения квазиорбитального числа $\tilde{\ell}_{\ell,\lambda}$ (1.44)

В последующих разделах для вычисления молекулярных поляризуемостей согласно выражению (4.5) процедура замещения выполнялась с использованием имеющихся (вычисленных *ab initio* или экспериментально измеренных) матричных элементов (фактически, сил линий) $|\langle 0|\hat{D}_i|d\rangle|^2$, $0 < d < N^{\text{subst}}$ дипольных переходов, приведем соответствующее выражение для диагональных компонент тензора поляризуемости:

$$\begin{aligned}
\alpha_{ii}(\omega) = & \alpha_{ii}^{\text{QD}}(\omega) - \\
& - k_0 \sum_{n\kappa}^{N^{\text{subst}} \text{ первых уровней}} \left(\frac{|\langle 0|\hat{D}_i|n\kappa\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{n\kappa} - \omega} + \frac{|\langle 0|\hat{D}_i|n\kappa\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{n\kappa} + \omega} \right) \\
& + k_0 \sum_{d=0}^{N^{\text{subst}}-1} \left(\frac{|\langle 0|\hat{D}_i|d\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_d - \omega} + \frac{|\langle 0|\hat{D}_i|d\rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_d + \omega} \right)
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Здесь $i = x$ или y используется для перпендикулярной и $i = z$ для параллельной поляризуемости; средняя поляризуемость $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(2\alpha_{xx} + \alpha_{zz})$ определяет показатель преломления молекулярного газа и также часто упоминается в литературе. Первое слагаемое в выражении (4.22), α^{QD} , вычисляется согласно формуле (4.5) с $G = G^{\text{QD}}$. Как видно из формулы (4.22), требуется *ab initio* вычисление для волновой функции начального (основного) состояния $\Psi_0^{\text{CC}}(\mathbf{r})$, чтобы вычислить матричные элементы с КД состояний даже без замещения.

4.2.2. Поляризуемость неполярных молекул

4.2.2.1. Молекула H_2 как тестовый пример

Простейшей (если не считать ион H_2^+ [477]) молекулой является молекулярный водород, расчёты поляризуемости которого были выполнены сравнительно давно различными полуаналитическими подходами [480–484], но до сих пор являются довольно точными для данной молекулы, что подтверждается последовавшими расчётами с помощью различных вычислительных методов [485–496], среди которых расчёты со взаимодействием конфигураций (CI) [487, 488], с использованием многоконфигурационного самосоглазованного поля (MC SCF) [489], поляризационного пропагатора второго порядка (SOPPA) [491], квантового метода МонтеКарло (QMC) и времязависящий калибровочно-инвариантного метода (TDDGI) [485], метода функционала плотности (DFT) [493] времязависящего конфигурационного взаимодействия с одиночными и двойными возбуждениями [495], а также полуаналитического метода, использованного в работе [486], который даёт также зависимость $\alpha(\omega, R)$ от межъядерного расстояния (этот метод основан на прямом суммировании вкладов в поляризуемость от различных сил осцилляторов).

В основном $X^1\Sigma_g^+$ состоянии молекулы водорода находятся два эквивалентных электрона на $1s\sigma$ орбитали, что предполагает $k_0 = 2$ в выраже-

нии (4.5). Волновая функция вычислялась в пакете Gaussian98 [377, 497] методом RHF в базисе 6-31G(d). Порог ионизации был определен по интерполяции данных, представленных в статьях [498, 499] при равновесном межъядерном расстоянии 1.401 а. е. нейтральной молекулы H_2 . Вклад в параллельную дипольную поляризуемость α_{zz} дают лишь $^1\Sigma_u^+$ -состояния, а в перпендикулярную поляризуемость α_{xx} — лишь $^1\Pi_u$ -состояния (в силу правилами отбора для дипольных переходов в гомоядерных двухатомных молекулах). При расчётах по формуле (4.5) моменты переходов с основного на низковозбужденные состояния замещались их значениями, взятыми из статей [500, 501] при равновесном межъядерном расстоянии. Для α_{xx} оказалось достаточным заместить только одно $N^{\text{subst}} = 1$ состояние, для α_{zz} сходимость была достигнута при $N^{\text{subst}} = 3$; дальнейшее увеличение N^{subst} изменяет результаты не более, чем на 0.2%.

Сравнение результатов QDT-ФГ-расчётов по формуле (4.5) с некоторыми имеющимися в литературе результатами дано на рисунках 4.9 и 4.10.

4.2.2.2. Димеры щелочных металлов

В данном разделе приводятся результаты расчётов поляризуемостей димеров щелочных металлов Li_2 , Na_2 и Rb_2 , имеющих $k_0 = 2$ эквивалентных σ -электрона в пределе объединённого атома в основном состоянии $X \ ^1\Sigma_g^+$. Димеры щелочных атомов активно изучаются в последние годы (см., например, [502–505])

Подробно результаты расчётов динамических поляризуемостей гомоядерных димеров щелочных атомов изложены в работе [68], поэтому приведём здесь лишь сводные результаты для статических поляризуемостей. В таблице 4.5 результаты расчётов по формуле (4.5) настоящей работы сравниваются с имеющимися в литературе расчётными данными, а также экспериментальными

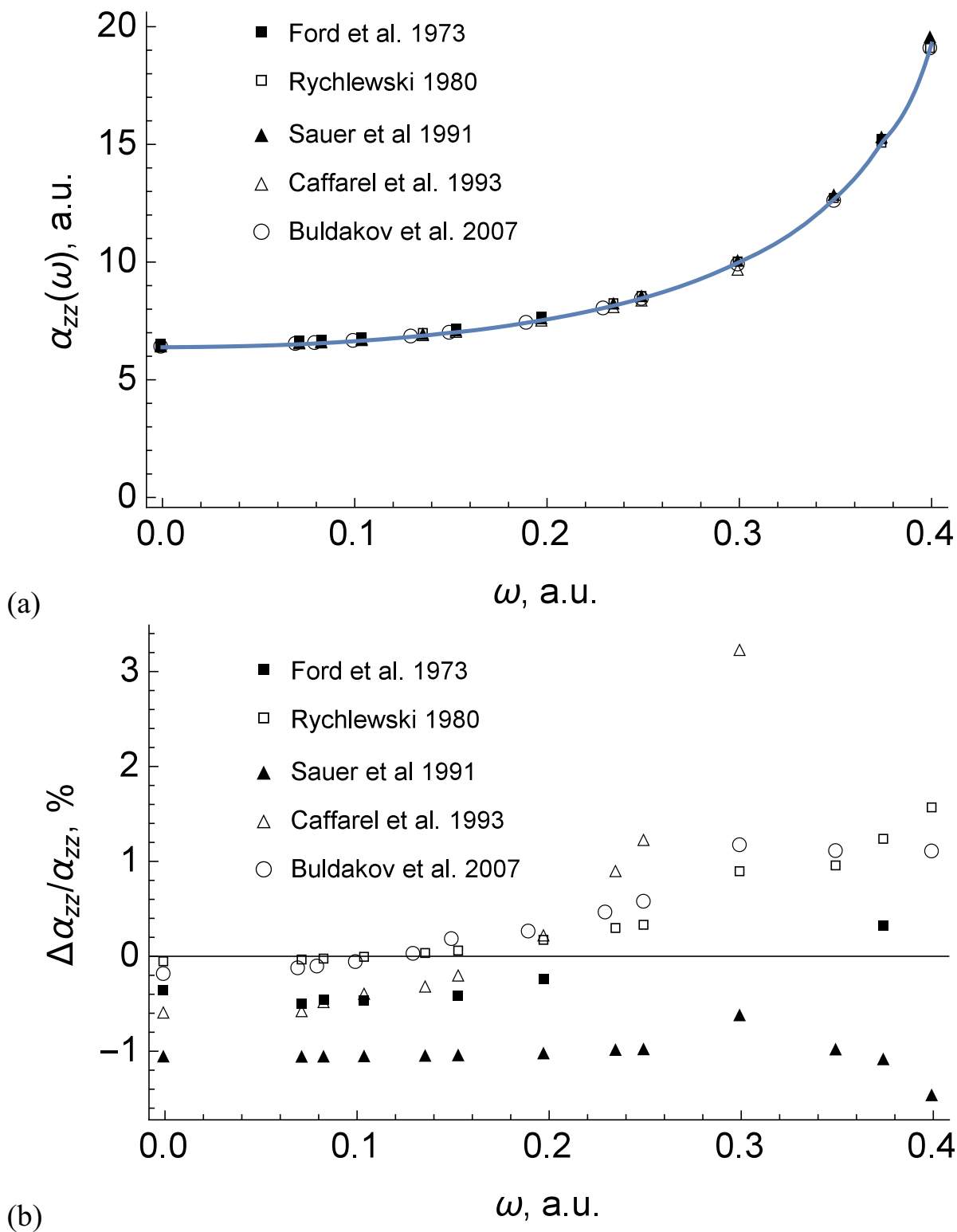


Рис. 4.9. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (4.5) параллельной динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega)$ молекулы H_2 с результатами других авторов: (а) абсолютные величины; (б) относительные отклонения (%).

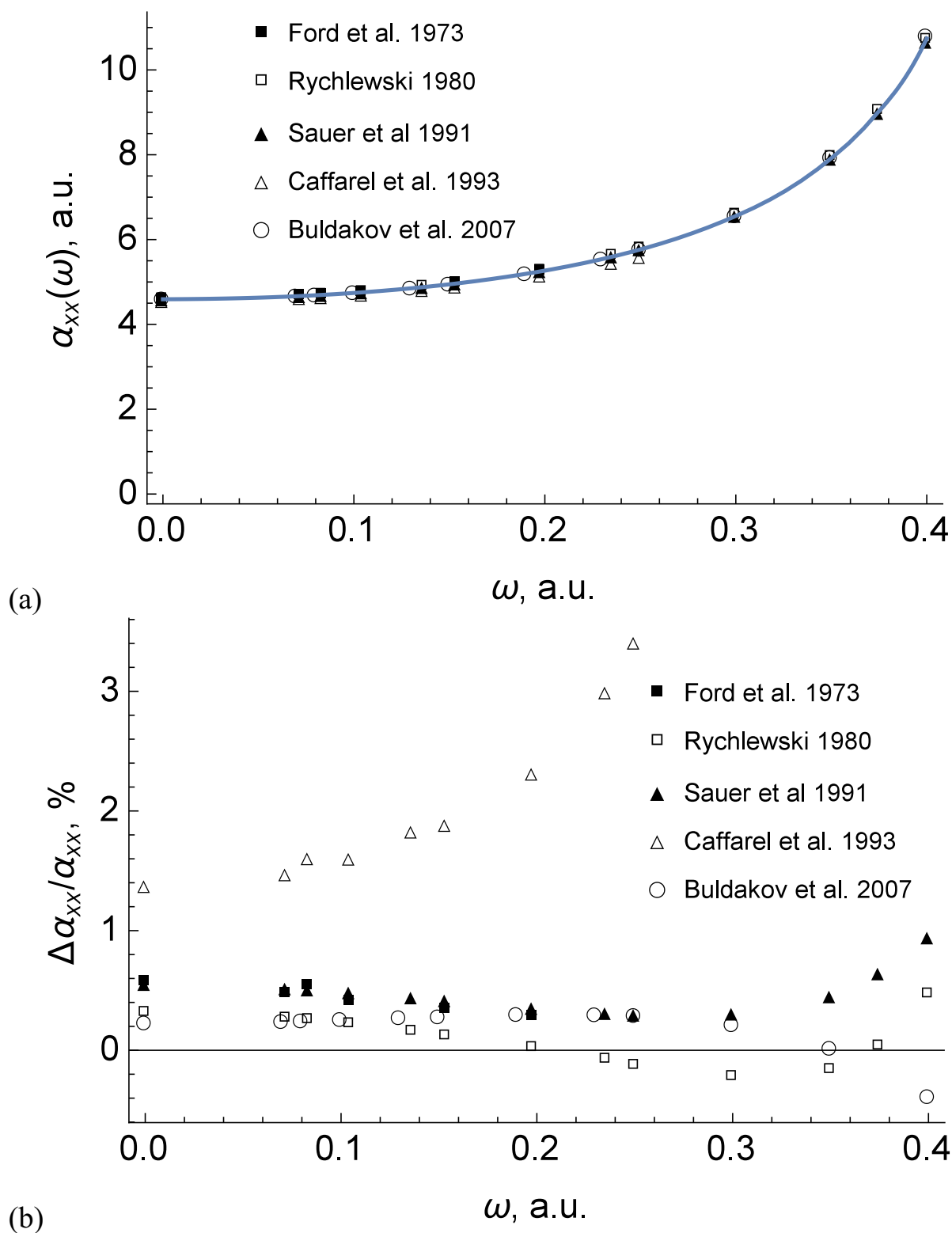


Рис. 4.10. То же, что и на рисунке 4.9, но для перпендикулярной $\alpha_{xx}(\omega)$ молекулы H_2 .

ми значениями средней поляризуемости $\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$, взятыми из измерений показателя преломления соответствующих молекулярных газов [506].

Таблица 4.5. Статические поляризуемости (в а. е.) молекул димеров щелочных металлов

Метод	α_{xx}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$
Li_2 ($N^{\text{subst}} = 2$)			
Модифицированный SCF-CI [507]	174	318	222
TDGI [508]	160	303	207.67
CI+CPP [509]	163.9	301.8	209.87
CCSD(T) [510]	169.2	309.7	216.03
QDT-ФГ(данная работа с момен- тами перехода из [511, 512])	168.42	302.13	212.99
то же, дип.моменты из [507]	174.38	317.30	222.02
то же, дип.моменты из [508]	169.99	303.48	214.49
то же, дип.моменты из [513]	169.19	306.16	214.85
Эксперимент [506]			229.45 ± 20.24
Na_2 ($N^{\text{subst}} = 1$)			
CI+CPP [509]	197.2	375.5	256.63
CCSD(T) [510]	209.7	389.9	269.77
B3PW91 [514]	205.73	351.78	254.41
CCSD(T) [514]	206.07	377.71	263.28
CI+CPP [515]	201.6	370.1	257.77
QDT-ФГ(данная работа)	209.10	399.72	272.64
Эксперимент [506]			269.9 ± 20.2
Rb_2 ($N^{\text{subst}} = 2$ для α_{xx} , $N^{\text{subst}} = 1$ для α_{zz})			
CCSD(T) [516]	419.9	815.2	551.7
B3LYP [516]	394.4	761.1	516.63
CCSD(T) [510]	445.4	916.1	602.0
QDT-ФГ(данная работа)	402.13	830.45	544.90
Эксперимент [506]			533 ± 40

Расчёты поляризуемости Li_2 проводились с замещением дипольных моментов переходов $\langle X \ ^1\Sigma_g^+ | D_z | 1 \ ^1\Pi_u \rangle$, взятых из нескольких источников: [507, 508, 511–513]. Имеющиеся в этих работах [507, 508] значения статической поляризуемости лучше всего совпадают со значениями, полученными по формуле (4.5), в которых для процедуры замещения использовались дипольные матричные элементы из соответствующей работы [507, 508].

4.2.3. Поляризуемость полярных молекул

В данном разделе представлены результаты расчётов динамических поляризуемостей полярных молекул LiH , NaH , BF и CaF .

Интерес к электромагнитным характеристикам молекул гидридов щелочных металлов LiH и NaH вызван экспериментами с охлаждением этих молекул в лазерном поле [31, 473, 517]. Кроме того, эти молекулы представляют интерес с точки зрения астрофизики и астрохимии: они были обнаружены в межзвёздных облаках [518, 519], в атмосферах Юпитера и Сатурна [520], а также в спектрах квазаров [521]. Поскольку LiH — одна из первых возникших во Вселенной молекул, её радиационные и столкновительные свойства важны для изучения химической истории ранней Вселенной [522–524].

Молекула монофторида бора BF также представляет астрохимический интерес; она, например, была обнаружена в спектре солнечных пятен [525]. Эта молекула также играет важную роль в координационной химии благодаря высокой полярности связи [526]. Среди монофторидов металлов молекула CaF является часто используемым объектом для изучения ридберговских состояний [527–535]. Благодаря большому дипольному моменту остова CaF^+ , ридберговские спектры молекулы CaF сильно отличаются от спектров неполярных молекул.

Спектроскопические параметры исследуемых молекул (в а. е.), исполь-

зованные при вычислении в данном разделе, перечислены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Спектроскопические параметры исследуемых молекул (в а. е.), использованные при вычислении в данном разделе

Молекула	Валентная конфигурация	Дипольный момент d^+ иона	Межъядерное расстояние R_e молекулы	Дипольные моменты перехода	квантовые дефекты
				взяты из:	взяты из:
LiH	$(2s\sigma)^2$	0.276 при $R_e^+ = 4.15$ [536]	3.034 [537]	[507]	[507]
NaH	$(3s\sigma)^2$	0.252 при $R_e^+ = 4.90$ [538]	3.566 [539]	[540, 541]	[540, 541]
BF	$(2p\sigma)^2$	1.17 [542]	2.3863 [543]	[543]	[544]
CaF	$(ns\sigma)^1$	3.5 [535] при $R_e^+ = 1.89$ [545]	3.54 [546]		[527, 528, 530, 547]

Подробно результаты расчётов динамических поляризуемостей вышеуказанных молекул изложены в работе [69], поэтому приведём здесь лишь сводные результаты. В таблице 4.7 результаты расчётов статических поляризуемостей по формуле (4.5) настоящей работы сравниваются с имеющимися в литературе расчётными данными.

Таблица 4.7. Статические поляризуемости (в а. е.) молекул димеров щелочных металлов

Метод расчёта	α_{xx}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$
LiH ($N^{\text{subst}} = 2$)			
Модифицированный SCF-CI [507]	30.8	26.9	29.5
DQMC [548]	30.9	24.6	28.8
TDGI [540]	29.96	27.04	28.99
CCSD(T) [549]	29.57	25.79	28.31
MCSCF [550]	29.76	26.36	28.63
TDGI [551]	29.75	26.08	28.53
QDT-ФГ(данная работа)	29.36	26.01	28.24
NaH ($N^{\text{subst}} = 2$)			
CCSD(T) [540]	39.60	58.30	45.80
TDGI [540]	41.37	58.01	46.92
QCISD(T) [552]	39.97	56.53	45.99
CCSD(T) [553]	39.70	58.90	46.10
Finite field method [554]	38.80	53.70	43.70
QDT-ФГ(данная работа)	40.35	55.95	45.55
BF ($N^{\text{subst}} = 3$)			
TDGI [543]	17.48	21.99	18.98
QDT-ФГ(данная работа)	16.74	20.78	18.09
CaF ($N^{\text{subst}} = 0$)			
Электростатическая модель [555]	74.52	39.44	62.83
QDT-ФГ(данная работа)	75.49	37.86	62.95

Сравнение расчётов динамических поляризуемостей с данными других работ показано на примере гидрида лития LiH на рисунках 4.11 и 4.11, и на примере фторида бора BF на рисунках 4.13 и 4.13. Процедура замещения

обрывалась на том значении N^{subst} , когда результат для $N^{\text{subst}} + 1$ отличался от результата для N^{subst} менее чем на 1%. Как видно, сходимость процедуры замещения в случае ВФ немонотонна, однако окончательный QDT-ФГ-расчёт показывает удовлетворительное сходство с *ab initio* расчётом [543] (<5.5% для перпендикулярной и <4.2% для параллельной поляризуемости). Для LiH максимальное отличие QDT-ФГ-расчёта $\alpha_{xx}(\omega)$ от *ab initio* расчёта [551] для околорезонансной частоты $\omega = 0.12$ а. е. составляет 5.5%; для остального диапазона частот оно значительно меньше. Отличия же QDT-ФГ-расчёта параллельной компоненты $\alpha_{zz}(\omega)$ LiH от результатов [551] на всем диапазоне частот составляет менее 1.3%.

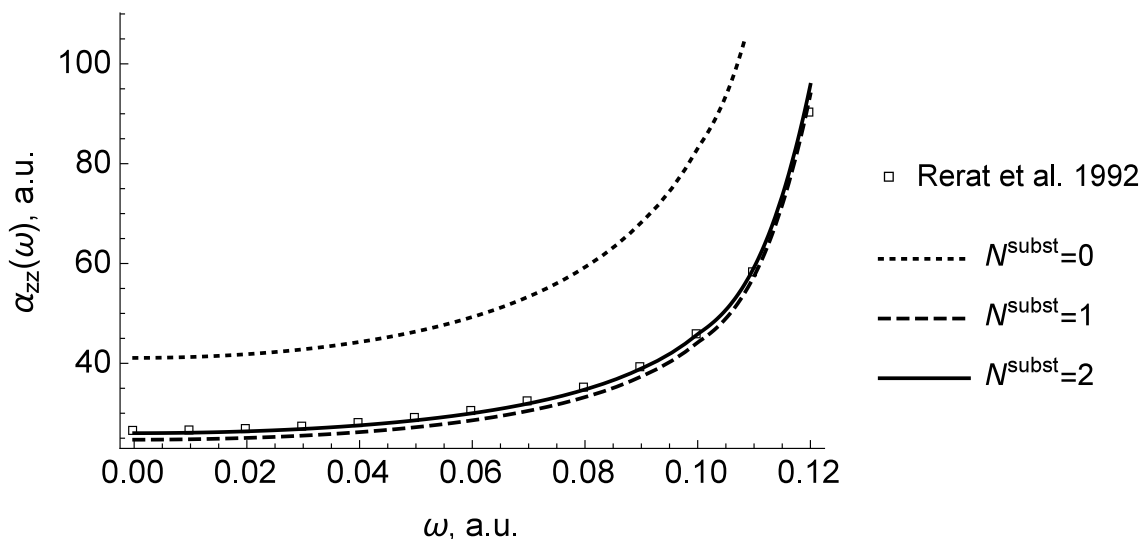


Рис. 4.11. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (4.5) параллельной динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega)$ молекулы гидрида лития LiH при разных значениях N^{subst} с результатами работы [551].

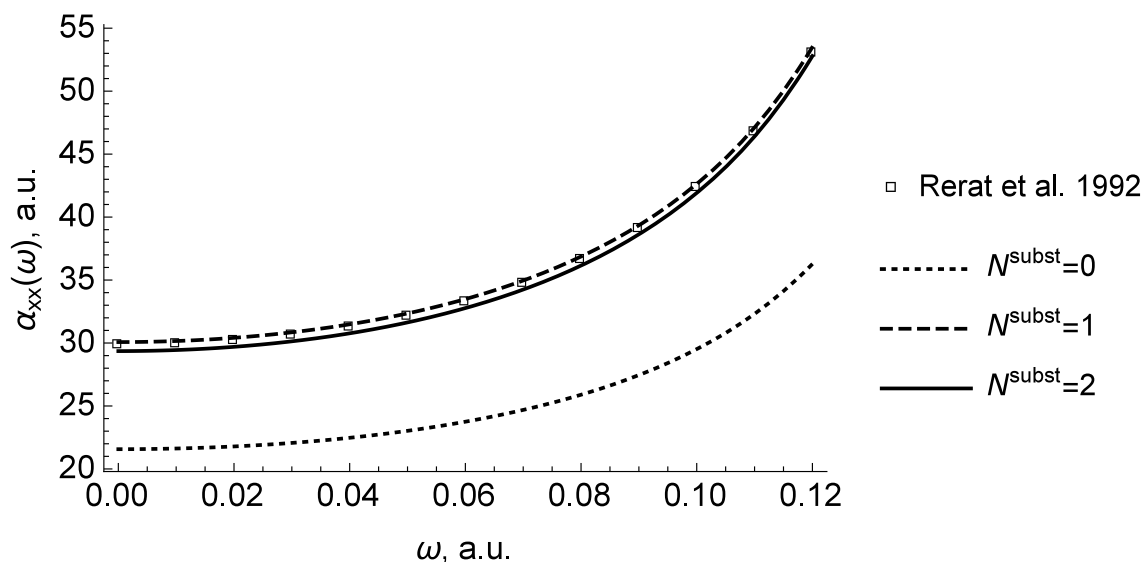


Рис. 4.12. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (4.5) перпендикулярной динамической поляризуемости $\alpha_{xx}(\omega)$ молекулы гидрида лития LiH при разных значениях N^{subst} с результатами работы [551].

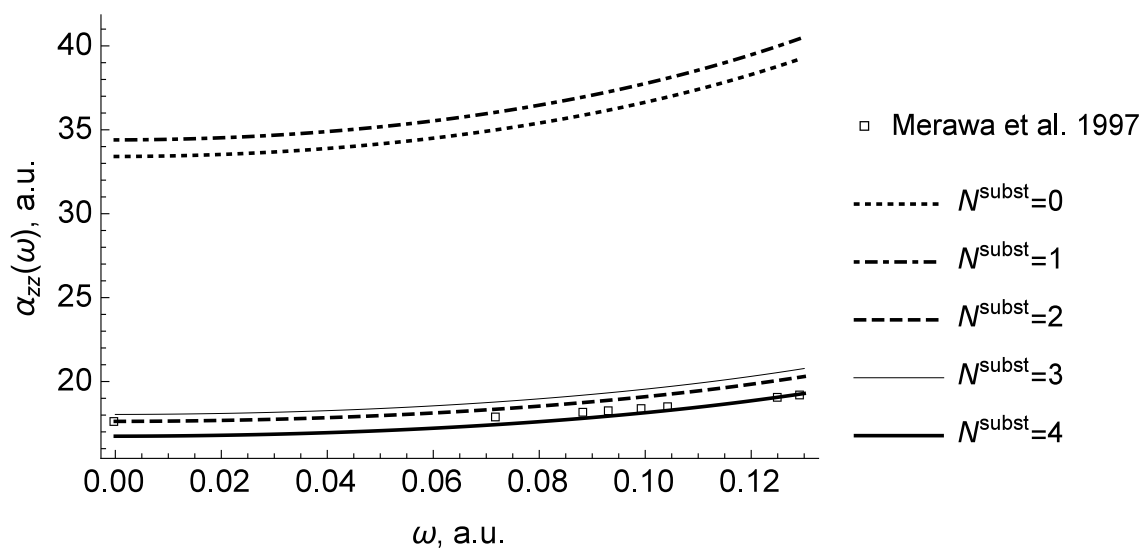


Рис. 4.13. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (4.5) параллельной динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega)$ молекулы фторида бора BF при разных значениях N^{subst} с результатами работы [543].

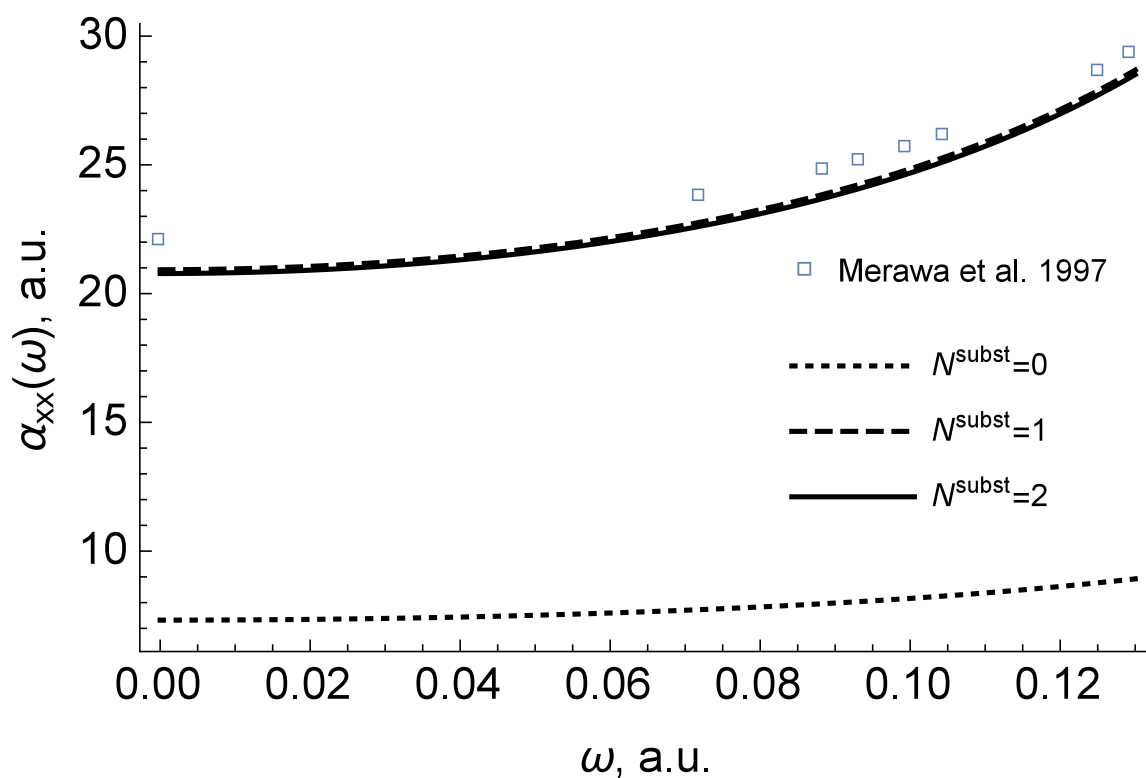


Рис. 4.14. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (4.5) перпендикулярной динамической поляризуемости $\alpha_{xx}(\omega)$ молекулы фторида бора BF при разных значениях N^{subst} с результатами работы [543].

Для молекул NaH и CaF динамическая поляризуемость в данной работе вычисляется впервые, поэтому сравнение с другими результатами не приводится. Результаты QDT-ФГ-расчётов данной работы приводятся на рисунках 4.15 и 4.16

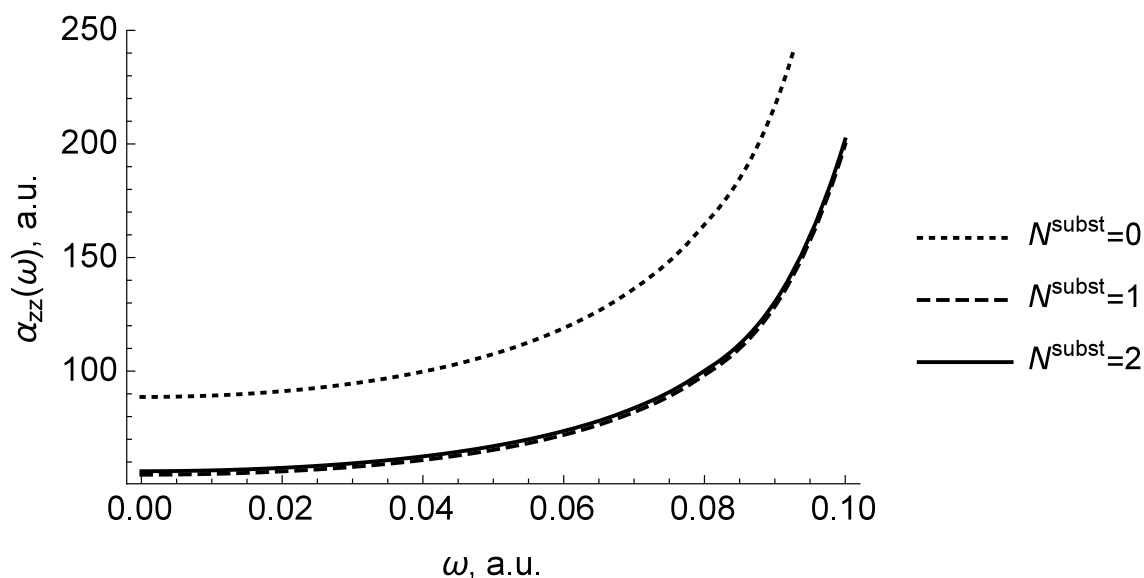


Рис. 4.15. QDT-ФГ-расчёт (4.5) параллельной динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega)$ молекулы гидрида натрия NaH при разных значениях N^{subst} .

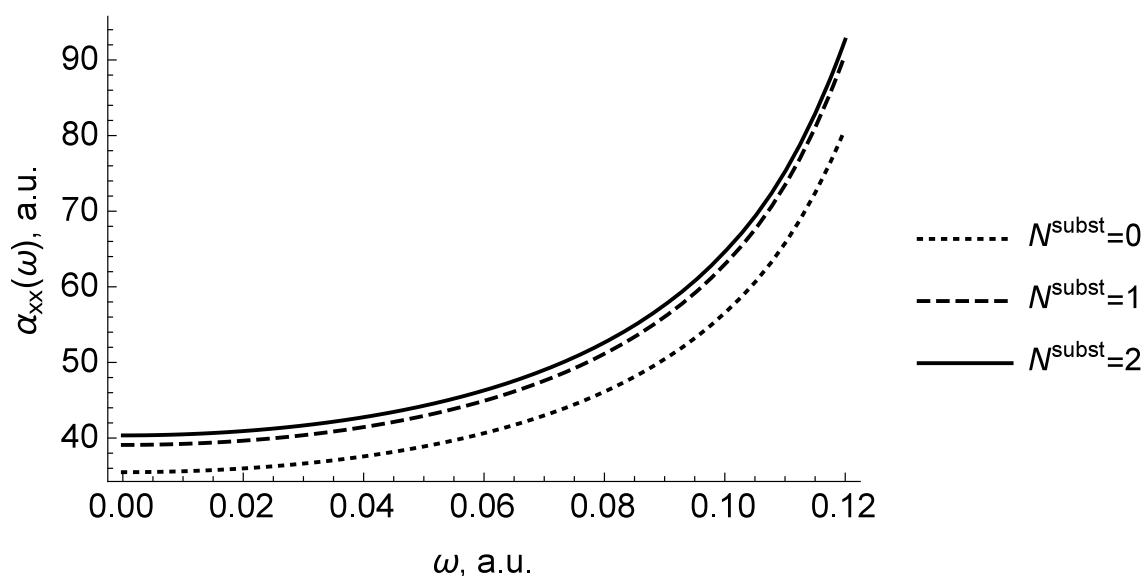


Рис. 4.16. QDT-ФГ-расчёт (4.5) перпендикулярной динамической поляризуемости $\alpha_{xx}(\omega)$ молекулы гидрида натрия NaH при разных значениях N^{subst} .

Расчет поляризуемости CaF был выполнен без замещения промежуточных состояний, т.к. при сравнении статических значений с данными статьи [555] наблюдается хорошее согласие, что отражено в таблице 4.7. Здесь уместна

аналогия с расчётами для щелочных металлов в разделе 4.1.2, поскольку электронная структура CaF сходна со структурой щелочных атомов: обе системы характеризуются одним валентным электрон сверх заполненной оболочки. Результаты QDT-ФГ-расчётов (4.5) динамических поляризуемостей CaF приводятся на рисунке 4.17

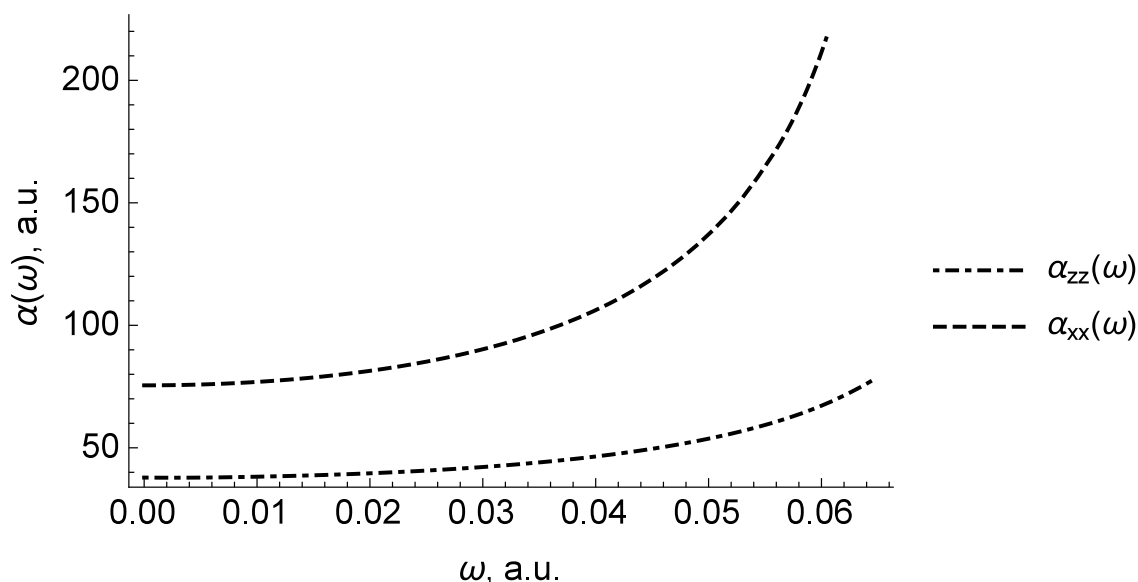


Рис. 4.17. QDT-ФГ-расчёт (4.5) параллельной $\alpha_{zz}(\omega)$ и перпендикулярной $\alpha_{xx}(\omega)$ динамической поляризуемости молекулы монофторида кальция.

4.3. Сводка результатов четвертой главы

В четвёртой главе рассматриваются приложения разработанного в разделе 1.2 формализма функции Грина в приближении квантового дефекта (QDT-ФГ) к расчётам динамических поляризуемостей атомов и молекул.

В разделе 4.1 рассматриваются скалярные, тензорные и псевдовекторные динамические поляризуемости атомов в основных и возбуждённых состояниях. После краткого обзора одноэлектронных методов расчёта поляризуемостей простейших атомов в разделе 4.1.1 в одноэлектронном QDT-приближении выписывается общее выражение (4.1) тензора поляризуемости через QDT-

ФГ, в спектральном разложении (4.2) которой проводится процедура замещения (4.3) первых N^{subst} нижних QDT-состояний состояниями, вычисляемыми *ab initio* методами вычислительной квантовой химии. Таким образом сочетаются достоинства QDT (простой аналитический учет высоковозбужденных состояний и непрерывного спектра) и *ab initio* методов (наиболее реалистичное описание низковообужденных состояний).

В результате такой процедуры замещения в спектральном разложении (4.2) получается т.н. “замещённая” QDT-ФГ (4.4), которая и будет использоваться для расчётов поляризуемостей в 4-й главе по формуле (4.5).

В разделе 4.1.2 приводятся сводные (подробнее см. [60]) результаты расчетов по формуле (4.5) скалярных динамических поляризуемостей атомов Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Si, P, S, O, Al, Ge, C, N, F, He, Ne, Ar, Kr и Xe в основных состояниях. Эти результаты демонстрируют хорошее согласие (в пределах нескольких процентов) с имеющимися в литературе расчетными и экспериментальными данными. В разделе 4.1.3 приведены сводные (подробнее см. [61]) результаты расчётов скалярных и тензорных динамических поляризуемостей атомов с двумя валентными электронами возбужденных состояниях: He (для состояний $2\ ^{1,3}S$, $2\ ^{1,3}P$), Be (для состояний $2\ ^{1,3}P$), Mg (для состояний $3\ ^3P$) и Ca (для состояний $4\ ^3P$). Согласие с имеющимися в литературе расчетными данными несколько хуже, чем для основных состояний, однако экспериментальные данные для сравнения отсутствуют.

В разделе 4.1.4 приводятся расчеты динамической поляризуемости атомов благородных газов в основном состоянии и метастабильных состояний галогенов F, Cl и Br с учетом тонкой структуры их спектров. После краткого обзора имеющихся в литературе расчётов поляризуемостей отдельных компонент тонкой структуры атомных мультиплетов, в разделе 4.1.4.1 формализм замещённой QDT-ФГ, развитый в разделе 4.1.1, обобщается на случай зависимости радиальной части QDT-ФГ от квантовых чисел, характери-

зующих уровни энергии при конкретной схеме связи моментов. Выписаны формулы (4.14) для динамических скалярной, тензорной и псевдовекторной поляризуемостей атомных состояний с учётом тонкой структуры через приведённый радиальный двухфотонный матричный элемент (4.18), в котором, как вариант процедуры замещения, проводится замена сил линий в QDT-приближении (4.16) на их значения, взятые из эксперимента или *ab initio* расчётов. В разделе 4.1.4.2 представлены результаты вычисления скалярных поляризуемостей атомов He, Ne, Ar, Kr и Xe с учётом тонкой структуры в области частот до второго резонанса; в области до первого резонанса эти результаты согласуются с имеющимися в литературе данными с точностью до 2%. Получена удобная для практических расчётов аппроксимационная формула (4.19) для вычисленных поляризуемостей. В разделе 4.1.4.3 рассмотрены динамические скалярные, тензорные и псевдовекторные поляризуемости основных $(ns)^4P_J$ состояния атомов F ($n = 2$), Cl ($n = 3$) и Br ($n = 4$).

Результаты, излагаемые в разделе 4.1, опубликованы в работах [60–63]; перевод первых двух и текст последних двух частично используется в тексте данного раздела.

В разделе 4.2 приводятся расчёты динамических поляризуемостей молекул.

В разделе 4.2.1 техника замещённой QDT-ФГ, введённой в разделе 4.1.1 для атомов, обобщается для неполярных и полярных молекул, состояния которых можно классифицировать в схеме объединённого атома. Отличия расчётов для неполярных молекул от атомов состоят лишь в том, что квантовые дефекты серий будут явно зависеть от проекции орбитального момента электрона на ось молекулы. Ридберговские состояния неполярных молекул можно приближенно считать нечувствительными к нецентральному потенциалу молекулярного остова, а низковозбужденные состояния в технике замещённой QDT-ФГ описываются *ab initio*. Однако для полярных молекул роль нецен-

трального (дипольного) потенциала остова значительна, и квантовые дефекты серий зависят уже не от орбитального квантового числа, которое не сохраняется в полярных молекулах, но от квазиорбитального числа, введённого в разделе 1.1.4.2.

В разделе 4.2.2 представлены результаты вычислений динамической поляризуемости для молекулы водорода и щелочных димеров Li_2 , Na_2 и Rb_2 . В модели объединенного атома все эти молекулы в их основных $X^1\Sigma_g^+$ состояниях имеют два $s\sigma$ электрона вне орбиталей молекулярного остова ($k_0 = 2$). Расчёты для молекулы водорода являлись тестовыми и показали отличие динамической поляризуемости в пределах 2–3% от результатов других авторов. Для димеров щелочных металлов в литературе отсутствуют численные значения динамических поляризуемостей, результаты же данной работы для статических поляризуемостей, представленные в таблице 4.5, согласуются с расчётами других авторов и экспериментом в пределах 10%.

В разделе 4.2.3 представлены результаты расчётов динамических поляризуемостей полярных молекул LiH , NaH , BF и CaF .

Результаты, излагаемые в разделе 4.1, опубликованы в работах [68, 69], перевод и текст которых частично используется в тексте данного раздела.

Заключение

Приведём сводку основных результатов диссертации:

- i. Введено понятие ротационно-ридберговских состояний молекул, выделено два предельных случая, которые соответствуют вращательному приближению Борна–Оппенгеймера и обратному ему. Для последнего построены состояния с промежуточным типом связи в молекулярном остове.
- ii. Предложена схема классификации ротационно-ридберговских состояний в виде бинарных деревьев, разветвляющихся по относительным величинам различных внутримолекулярных взаимодействий, приводящих к различными схемами связывания спина и орбитального момента ридберговского со спином, орбитальным и вращательным моментами молекулярного остова. Данная классификация детализирует известные схемы Хунда для высоковозбуждённых электронных состояний молекул. Для каждого из 31 рассмотренных подслучаев Гунда получены компактные выражения для линейного эффекта Зеемана в виде электронных гирофакторов.
- iii. Получены различные аналитические представления функции Грина уравнения Уиттекера в приближении квантового дефекта. Дано аналитическое соотношение между квантовым дефектом и фазами рассеяния в общем случае нецелых значений орбитального квантового числа.
- iv. Разработана техника устранения нефизических полюсов функции Грина в приближении квантового дефекта, с помощью которой получены модифицированные выражения для электронных волновых функций в приближении квантового дефекта.

- v. С помощью вышеупомянутых выражений проведены расчёты сил осцилляторов для переходов между ридберговскими состояниями атомов и молекул с учётом дипольного момента, возникающего в результате поляризации остова.
- vi. Рассчитанные силы осцилляторов использованы для интерпретации большого количества экспериментальных спектров металлов в ИК области. Анализ этих спектров позволил получить энергии f-, g- h- ридберговских состояний атомов, из которых 8 уровней Au, 3 Ag, 4 Cu, 3 Li, 3 K, 3 Na, 4 Rb, 2 Cs, 2 Mg, 8 Ca, 10 Sr, 15 Zn и 5 In не были известны ранее.
- vii. Построена трёхмерная полуфеноменологическая функция Грина, позволяющая рассчитать скалярные динамические поляризуемости основных состояний ряда атомов (Mg, Ca, O, Al, Ge, C, N и F), основных 1S_0 состояний атомов благородных газов (He, Ne, Ar, Kr и Xe) с учетом тонкой структуры их спектров, а также скалярные, тензорные и псевдовекторные динамические поляризуемости метастабильных $(ns) ^4P_J$ состояний атомов F ($n = 3$), Cl ($n = 4$) и Br ($n = 5$). в диапазоне до частот вторых резонансов.
- viii. Дано обобщение этой методики с учётом несферически-симметричного потенциала, позволившее рассчитать динамические поляризуемости щелочных димеров Li_2 , Na_2 и Rb_2 , гидридов щелочных металлов (LiH и NaH) и фторидов BF и CaF.
- ix. Исследован процесс фотораспада атомного отрицательного иона в сильном поле с простым аналитически учетом переменного дипольного момента, индуцированного в атомном остове внешним лазерным полем.
- x. Получено аналитическое выражение для обусловленного взаимодействием с тепловыми фотонами времени жизни диполь-анионов, явно завися-

щее от дипольного момента молекулярного нейтрала, энергии сродства электрона электрона и температуры среды.

- xi. Аналитически рассчитано сечение резонансной перезарядки диполь-аниона на полярной молекуле в зависимости от дипольного момента молекулярного нейтрала, энергии электронного сродства и скорости столкновения частиц. Теоретически показана возможность образования в процессе перезарядки молекулярного димера (слабосвязанного состояния двух молекул за счёт общего электрона).

Приложение А

Формулы пересвязывания моментов для аксиально-симметричных систем

Рассмотрим волновую функцию системы, состоящей из (1) аксиально-симметричной подсистемы (симметричного волчка) с моментом j_1 и его сохраняющейся проекции ω_1 на ось ζ вращающейся системы и (2) подсистемы с моментом j_2 без сохраняющейся ζ -проекции; при этом будем считать, что моменты обеих подсистем складываются в полный момент j всей системы по схеме векторной связи:

$$\begin{aligned} \left| \begin{matrix} j_1 & j_2 & [j] \\ \omega_1 & & m \end{matrix} \right\rangle &= \sum_{m_1, m_2} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 & | & j \\ m_1 & m_2 & | & m \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_1 \\ \omega_1, m_1 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_2 \\ m_2 \end{matrix} \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{8\pi^2}} \sum_{m_1, m_2} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 & | & j \\ m_1 & m_2 & | & m \end{matrix} \right\rangle D_{\omega_1, m_1}^{j_1} \left| \begin{matrix} j_2 \\ m_2 \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Упомянутые подсистемы могут быть различного рода, например подсистема 1 описывает, как правило, молекулярный остов, а подсистема 2 может быть остовным спином, орбитальным моментом ридберговского электрона и т.д.

Перейдём в (A.1) от суммирования по z -проекциям m_1, m_2 на лабораторную ось к суммированию по ζ -проекциям ω_1, ω_2 на ось волчка. Для этого воспользуемся общей формулой [88, 110.4]

$$f_q^k = \sum_{\kappa} D_{\kappa, q}^k f_{\kappa}^k, \quad (\text{A.2})$$

где f_q^k — сферические компоненты некоторого тензора в лабораторной системе, а f_{κ}^k — его же компоненты в системе, вращающейся с волчком. Тогда, полагая в (A.2) $\{k, \kappa, q\} = \{j_2, \omega_2, m_2\}$, получим

$$\left| \begin{matrix} j_1 & j_2 & [j] \\ \omega_1 & & m \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{8\pi^2}} \sum_{m_1, m_2} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 & | & j \\ m_1 & m_2 & | & m \end{matrix} \right\rangle D_{\omega_1, m_1}^{j_1} \sum_{\omega_2} D_{\omega_2, m_2}^{j_2} \left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle. \quad (\text{A.3})$$

Разлагая произведение D -функций с помощью [88, 110.1]

$$D_{\omega_1, m_1}^{j_1} D_{\omega_2, m_2}^{j_2} = \sum_k D_{\kappa, q}^k \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k \\ q \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ \omega_1 & \omega_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k \\ \kappa \end{matrix} \right\rangle, \quad (\text{A.4})$$

преобразуем (A.3) к виду

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{8\pi^2}} \sum_k \sum_{m_1, m_2} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k \\ q \end{matrix} \right\rangle \sum_{\omega_2} D_{\kappa, q}^k \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ \omega_1 & \omega_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k \\ \kappa \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{8\pi^2}} \sum_k \delta_{k, j} \delta_{q, m} \sum_{\omega_2} D_{\kappa, q}^k \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ \omega_1 & \omega_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} k \\ \kappa \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{8\pi^2}} \sum_{\omega_2} D_{\omega, m}^j (-1)^{j_2 + \omega_2} \left[\frac{2j + 1}{2j_1 + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \left\langle \begin{matrix} j_2 & j \\ -\omega_2 & \omega \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Окончательно с помощью (1.8) получаем

$$\left| \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ \omega_1 & m \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle = \sum_{\omega_2} (-1)^{j_2 + \omega_2} \left\langle \begin{matrix} j_2 & j \\ -\omega_2 & \omega \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ \omega, m \end{matrix} \right\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Из-за суммы по ω_2 проекция $\omega = \omega_1 + \omega_2$ полного момента ω не сохраняется.

Выпишем формулу преобразования, обратного к (A.6). Заменяя в (A.6) индекс суммирования ω_2 на ω'_2 и умножая обе части равенства на

$$(-1)^{-j_2 - \omega_2} \left\langle \begin{matrix} j_2 & j \\ -\omega_2 & \omega \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \right\rangle, \quad (\text{A.7})$$

просуммируем его по j_1 . В каждом члене суммы по ω'_2 проекция ω_1 может принимать лишь одно значение (поскольку ω_2 и ω фиксированы). Поэтому можно ввести фиктивную сумму по ω_1 , которая вместе с суммой по j_1 позволит воспользоваться свойством ортогональности коэффициентов Клебша–Гордана. В результате в сумме по ω'_2 остаётся лишь член с $\omega'_2 = \omega_2$, и мы получаем

$$\left| \begin{matrix} j_2 \\ \omega_2 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ \omega, m \end{matrix} \right\rangle = \sum_{j_1} (-1)^{-j_2 - \omega_2} \left\langle \begin{matrix} j_2 & j \\ -\omega_2 & \omega \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j_1 \\ \omega_1 \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ \omega_1 & m \end{matrix} \right\rangle \left| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Формулы унитарного преобразования, подобные (A.6) и (A.8), играют важную роль в многоканальной теории квантового дефекта [89, 556, 557] и

теории атомных столкновений [558]. В частности, при $\{j_1, \omega_1\} = \{N^+, \Lambda^+\}$ и $\{j_2, \omega_2\} = \{S^+, \Sigma^+\}$ преобразование (A.7) реализует переход от случая Гунда b к случаю a ; при $\{j_1, \omega_1\} = \{N^+, \Lambda^+\}$ и $\{j_2, \omega_2\} = \{l, \lambda\}$ преобразование (A.7) реализует переход от случая Гунда d к случаю b .

Приложение Б

Формулы для матричных элементов от мультипольного оператора

В этом разделе вычисляются матричные элементы от мультипольного оператора произвольного ранга p , определяемого скалярным произведением двух сферических тензоров ранга p , один из которых есть сферическая функция, а второй — тензор 2^p -польного момента:

$$\mathcal{T}^{(p)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} [T_p \otimes Y_p]_{00} = \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \sum_q (-1)^q T_{p,q} Y_{p,-q}(\theta, \phi) \quad (\text{Б.1})$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \sum_{q,\kappa} (-1)^q D_{\kappa,q}^p(\Theta) T_{p,\kappa} Y_{p,-q}(\theta, \phi), \quad (\text{Б.2})$$

где сумма по циклическим компонентам $q = \{-p, \dots, +p\}$ в лабораторной системе координат (x, y, z) записана с использованием (А.2), и в (Б.2) участвуют уже циклические компоненты $\kappa = \{-p, \dots, +p\}$ во вращающейся системе координат (ξ, η, ζ) [88, формула (110.4)].

В простейшем частном случае при $p = 1$ мультипольный оператор сводится к скалярному произведению $\mathcal{T}^{(p)} = \frac{1}{r}(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})$ вектора дипольного момента на радиус-вектор; при $p = 2$ соответствующий квадрупольный оператор $\mathcal{T}^{(p)} = \frac{1}{r^2}[3(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r})^2 - (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{Q})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})]$, где \mathbf{Q} — вектор, к которому сводится симметричный тензор квадрупольного момента: $Q_{ij}^{(2)} = 3Q_i Q_j - \delta_{ij} Q^2$ (в декартовых координатах). Для аксиально-симметричных систем — таких как молекулы типа линейного ротатора (в частности, двухатомные) — во вращающейся системе координат (ξ, η, ζ) отлична лишь одна сферическая компонента $T_{p,\kappa=0}$, так что соответствующий мультипольный оператор во вращающейся системе выражается через полином Лежандра от угла ϑ между радиус-вектором \mathbf{r} и осью ζ

вращающейся системы:

$$\mathcal{T}^{(p)} = T_{p,\kappa=0} P_p(\vartheta), \quad (\text{Б.3})$$

откуда в простейших случаях имеем

$$\mathcal{T}^{(p)} = \begin{cases} d \cos \vartheta, & \text{при } p = 1, \\ Q(3 \cos^2 \vartheta - 1), & \text{при } p = 2, \end{cases} \quad (\text{Б.4a})$$

$$(\text{Б.4b})$$

где величины $d = d_{1,\kappa=0}$ и $Q = Q_{2,\kappa=0}^{(2)}$ имеют тот же смысл, что и в выражении (1.1). Они соответственно равны длинам векторов \mathbf{d} и \mathbf{Q} , направленных параллельно оси симметрии волчка (молекулы). Для $p = 2$ роль $T_{2,\kappa=0}$ может также играть тензорная поляризуемость α_2 . Все эти величины определяют, например, дальнедействующую часть потенциала (1.1) взаимодействия электрона с молекулярным или атомным остовом.

Однако уже в случае молекул типа симметрического волчка, вообще говоря, тензор $T_{p,\kappa}$ может характеризоваться уже не одной, а несколькими компонентами с $\kappa \neq 0$ из-за несовпадения главных осей этого тензора с осями инерции волчка (молекулярного остова). В частности, вектор дипольного момента может не совпадать с направлением оси ζ остова. В то же время заметим, что компоненты $T_{p,\kappa}$ тензора мультипольного момента не являются операторами, действующими на “внутренние” переменные остова (например, ν^+ или спиновые переменные), т.е. являются по отношению к ним константами; поэтому “внутренние” матричные элементы остова имеют простой вид

$$\left\langle \Lambda^{+'}, \Sigma^{+'} \left| T_{p,\kappa} \right| \Lambda^{+''}, \Sigma^{+''} \right\rangle = T_{p,\kappa} \delta_{\Lambda^{+'}\Lambda^{+''}} \delta_{\Sigma^{+'}\Sigma^{+''}} \delta_{S^{+'}S^{+''}}, \quad (\text{Б.5})$$

что оставляет в (1.95) только одну сумму по остовным проекциям $\Lambda^{+'}, \Sigma^{+'}$ и приводит к одинаковым значениям проекции $\Omega' = \Lambda^{+'} + \Sigma^{+'}$ у функций Вигнера в обкладках в последующем выражении (Б.6). Это обстоятельство обуславливает отличие получаемых здесь выражений от внешне похожего случая остова типа асимметричного волчка, рассмотренного в [91].

Имея в виду явные выражения (1.15), (1.7), (1.8) состояний $\left| \kappa^+ J^+ l_{M_J}^{[J]} \right\rangle$, рассматриваемых в разделе 1.1.5, вычислим между ними матричный элемент от мультипольного оператора (Б.1):

$$\begin{aligned}
& \left\langle \kappa^+ J^+ l_{M_J}^{[J]} \left| \mathcal{T}^{(p)} \right| \kappa^{+'} J^{+'} l'_{M_J} \right\rangle \\
&= \sum_{M_{J^+}, m, M_{J^+'}, m'} \left\langle \begin{matrix} J^+ & l \\ M_{J^+} & m \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} J^{+'} & l' \\ M_{J^+'} & m' \end{matrix} \middle| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \\
&\times \sum_{\Lambda^{+'}, \Sigma^{+'}} P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) P_{\kappa^{+'}}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) \\
&\times \sum_{q, \varkappa} T_{p, \varkappa} (-1)^q \left\langle \begin{matrix} J^+ & & \\ \Omega^+ & M_{J^+} & \end{matrix} \middle| D_{\varkappa, q}^p \middle| \begin{matrix} J^{+'} & & \\ \Omega^{+'} & M_{J^+'} & \end{matrix} \right\rangle \left\langle \begin{matrix} l \\ m \end{matrix} \middle| \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} Y_{p, -q} \middle| \begin{matrix} l' \\ m' \end{matrix} \right\rangle. \quad (\text{Б.6})
\end{aligned}$$

Выражая в (Б.6) матричные элементы по угловым переменным через $3j$ -символы

$$\left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{matrix} \right) = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m}}{\sqrt{2j + 1}} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ -m \end{matrix} \right\rangle, \quad (\text{Б.7})$$

с помощью стандартных формул [88, (110.3) и (107.13)]

$$\int \frac{d^3\Theta}{8\pi^2} D_{\Omega^+, M_{J^+}}^{J^+} D_{\varkappa, q}^p D_{\Omega^{+'}, M_{J^+'}}^{J^{+'}} = (-1)^{\Omega^+ - M_{J^+}} \left(\begin{matrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -\Omega^+ & \varkappa & \Omega^{+'} \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -M_{J^+} & q & M_{J^+'} \end{matrix} \right), \quad (\text{Б.8})$$

$$\begin{aligned}
\int d\phi d\theta \sin\theta Y_{l, m}^* Y_{p, -q} Y_{l', m'} &= (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(2p+1)(2l'+1)}{4\pi}} \\
&\times \left(\begin{matrix} l & p & l' \\ -m & -q & m' \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right), \quad (\text{Б.9})
\end{aligned}$$

запишем (Б.6) в виде

$$\begin{aligned}
& \left\langle \kappa^+ J^+ l_{M_J}^{[J]} \left| \mathcal{T}^{(p)} \right| \kappa^{+'} J^{+'} l'_{M_J} \right\rangle = \sum_{\Lambda^{+'}, \Sigma^{+'}} P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) P_{\kappa^{+'}}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) \\
&\times (2J+1) \sqrt{(2J^++1)(2J^{+'}+1)(2l+1)(2l'+1)} \\
&\times \left(\begin{matrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right) \sum_{\varkappa} T_{p, \varkappa} \left(\begin{matrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -\Omega^+ & \varkappa & \Omega^{+'} \end{matrix} \right) \mathfrak{S}_1 \quad (\text{Б.10})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_1 = & \sum_{q, M_{J^+}, m, M_{J^{+'}}, m'} (-1)^{J^+ - l + M_J} \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ M_{J^+} & m & -M_J \end{pmatrix} (-1)^{J^{+'} - l' + M_J} \begin{pmatrix} J^{+'} & l' & J \\ M_{J^{+'}} & m' & -M_J \end{pmatrix} \\ & \times (-1)^q (-1)^{\Omega^+ - M_{J^+}} \begin{pmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -M_{J^+} & q & M_{J^{+'}} \end{pmatrix} (-1)^m \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -m & -q & m' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{Б.11})$$

Сумму \mathfrak{S}_1 по проекциям в (Б.11) вычислим с помощью соотношения [88, (108.4)]

$$\begin{aligned} & \sum_{m_4 m_5 m_6} (-1)^{j_4 + j_5 + j_6 - m_4 - m_5 - m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} \\ = & \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{Б.12})$$

Для применения (Б.12) преобразуем входящую в (Б.11) степень (-1) следующим образом:

$$\begin{aligned} & (-1)^{J^+ - l + M_J + J^{+'} - l' + M_J + m + q + \Omega^+ - M_{J^+}} = (-1)^{J^+ + J^{+'} - l - l' - M_J - M_J + m' + \Omega^+ - M_{J^+}} \\ = & (-1)^{J^+ + J^{+'} + p - M_J - M_J + m' + \Omega^+ - M_{J^+}} = (-1)^{J^+ + J^{+'} + p - M_J - M_{J^{+'}} - M_{J^+} + \Omega^+} \\ = & (-1)^{J^+ + J^{+'} + J - M_{J^+} - M_{J^{+'}} - M_J} (-1)^{p - J + \Omega^+}. \end{aligned} \quad (\text{Б.13})$$

При получении (Б.13) использовалась целочисленность $2M_J$, чётность $l + l' + p$ (это правило отбора по чётности, вытекающее из первого $3j$ -символа с нулевыми проекциями в последней строке (Б.10)), а также соотношения $m + q = m'$ и $M_J - m' = M_{J^{+'}}$.

Для вычисления суммы \mathfrak{S}_1 заметим, что она не зависит от M_J , и, следовательно, может быть записана в виде $\mathfrak{S}_1 = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J} \mathfrak{S}_1$. Кроме того, совершим в (Б.11) следующие преобразования: (i) чётную перестановку первого столбца в первом $3j$ -символе на третье место, (ii) нечётную перестановку второго и третьего столбцов во втором $3j$ -символе с одновременной инверсией знаков его проекций и (iii) нечётную перестановку первого и третьего столбцов в

третьем $3j$ -символе. При этом лишь преобразование (iii) будет сопровождаться домножением на фазовый множитель, а именно на $(-1)^{J^++J'+p}$. Комбинируя его с (Б.13) и учитывая целость p , перепишем (Б.11) в виде

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_1 &= \frac{1}{2J+1} \sum_{q,m,m'} (-1)^{J^++J'-J+\Omega^+} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -m & -q & m' \end{pmatrix} \\ &\times \sum_{M_{J^+}, M_{J^{+'}}, M_J} (-1)^{J^++J'+J-M_{J^+}-M_{J^{+'}}-M_J} \\ &\times \begin{pmatrix} l & J & J^+ \\ m & -M_J & M_{J^+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^{+'} & J & l' \\ -M_{J^{+'}} & M_J & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J^{+'} & p & J^+ \\ M_{J^{+'}} & q & -M_{J^+} \end{pmatrix} \\ &= \frac{(-1)^{J^++J'-J+\Omega^+}}{2J+1} \sum_{q,m,m'} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -m & -q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ m & q & -m' \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l & p & l' \\ J^{+'} & J & J^+ \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (\text{Б.14})$$

$$= \frac{(-1)^{J^++J'-J+\Omega^+}}{2J+1} \left\{ \begin{matrix} J^+ & p & J^{+'} \\ l' & J & l \end{matrix} \right\} \quad (\text{Б.15})$$

Выражение (Б.14) получено с помощью формулы (Б.12), в которой положено $\{j_1, m_1\} = \{l, m\}$, $\{j_2, m_2\} = \{p, q\}$, $\{j_3, m_3\} = \{l', -m'\}$, $\{j_4, m_4\} = \{J^{+'}, M_{J^{+'}}\}$, $\{j_5, m_5\} = \{J, M_J\}$, $\{j_6, m_6\} = \{J^+, M_{J^+}\}$. Сумма по m, m' в (Б.14) исчезает благодаря свойству ортогональности $3j$ -символов; использованы также свойства симметрии $6j$ -символов и чётность $l + l' + p$. Подставляя (Б.15) в (Б.10), получаем

$$\begin{aligned} \left\langle \kappa^+ J^+ l \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \middle| \mathcal{T}^{(p)} \middle| \kappa^{+'} J^{+'} l' \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle &= \sqrt{(2J^++1)(2J^{+'}+1)(2l+1)(2l'+1)} \\ &\times \sum_{\Lambda^{+'}, \Sigma^{+'}} P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) P_{\kappa^{+'}}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) (-1)^{J^++J'-J+\Omega^+} \\ &\times \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} J^+ & p & J^{+'} \\ l' & J & l \end{matrix} \right\} \cdot \sum_{\varkappa} T_{p,\varkappa} \begin{pmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -\Omega^+ & \varkappa & \Omega^{+'} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{Б.16})$$

Вычислим теперь матричный элемент от мультипольного оператора $\mathcal{T}^{(p)}$

на угловых RBOA-состояниях (1.26с):

$$\left| \begin{matrix} \kappa^+ & l & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \right\rangle = \sum_{J^+} (-1)^{-l-\lambda} C_{l-\lambda}^{J^+ \Omega^+} \left| \begin{matrix} \kappa^+ & J^+ & l \\ & & M_J \end{matrix} \right\rangle. \quad (\text{Б.17})$$

Здесь и далее в этом разделе для простоты считаем, как указано в замечании после формулы (1.23), что остов описывается схемой связи, промежуточной между случаями Гунда a^+ и c^+ , так что $\kappa^+ = \{\Omega^+\}$. Используя (Б.16), имеем (суммы по $\Omega^+, \Omega^{+'}$ — формальные, т.к. соответствующие проекции принимают лишь одно фиксированное значение при фиксированных $\lambda, \lambda', \Omega, \Omega'$):

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} \kappa^+ & l & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \middle| \mathcal{T}^{(p)} \middle| \begin{matrix} \kappa^{+'} & l' & [J] \\ \lambda' & \Omega' & M_{J'} \end{matrix} \right\rangle = \delta_{\kappa^+, \kappa^{+'}} \delta_{\Omega, \Omega'} \delta_{M_J, M_{J'}} \\ & \times \sum_{J^+, J^{+'}, \Omega^+, \Omega^{+'}} (-1)^{-l-\lambda} C_{l-\lambda}^{J^+ \Omega^+} (-1)^{-l'-\lambda'} C_{l'-\lambda'}^{J^{+'} \Omega^{+'}} \left\langle \begin{matrix} \kappa^+ & J^+ & l \\ & & M_J \end{matrix} \middle| \mathcal{T}^{(p)} \middle| \begin{matrix} \kappa^{+'} & J^{+'} & l' \\ & & M_{J'} \end{matrix} \right\rangle \\ & = (-1)^{l+\lambda+l'+\lambda'} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{\kappa} T_{p, \kappa} \mathfrak{S}_2, \end{aligned} \quad (\text{Б.18})$$

где

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_2 & = \sum_{J^+, J^{+'}, \Omega^+, \Omega^{+'}} (-1)^{J^+ + J^{+'} - J^+ \Omega^+} \sqrt{(2J^+ + 1)(2J^{+'} + 1)} \\ & \times \begin{pmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -\Omega^+ & \kappa & \Omega^{+'} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ l' & J & l \end{Bmatrix} C_{l-\lambda}^{J^+ \Omega^+} C_{l'-\lambda'}^{J^{+'} \Omega^{+'}}. \end{aligned} \quad (\text{Б.19})$$

Пользуясь симметрией $6j$ -символа и переставляя в (Б.19) первый и второй столбец $3j$ -символа с последующим выражением его через коэффициент Клебша–Гордана согласно (Б.7):

$$\begin{pmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ -\Omega^+ & \kappa & \Omega^{+'} \end{pmatrix} = (-1)^{J^+ + J^{+'} + p} \begin{pmatrix} J^+ & p & J^{+'} \\ \Omega^+ & -\kappa & -\Omega^{+'} \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{J^+ + J^{+'} + p} C_{J^+ \Omega^+}^{J^{+'} \Omega^{+'} p - \kappa}}{(-1)^{p - J^+ - \Omega^{+'}} \sqrt{2J^{+'} + 1}}, \quad (\text{Б.20})$$

запишем (Б.19) в виде

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_2 &= \sum_{J^+, J^+, \Omega^+, \Omega^+} (-1)^{-J^+ - J^+ + J - \Omega^+} \sqrt{(2J^+ + 1)} (-1)^{2J^+ + J^+ + \Omega^+} C_{J^+ \Omega^+}^{J^+ \Omega^+} C_{J^+ \Omega^+}^{p - \kappa}, \\ &\times \left\{ \begin{array}{ccc} J^+ & l & J \\ l & J^+ & p \end{array} \right\} C_{l - \lambda}^{J^+ \Omega^+} C_{l' - \lambda'}^{J^+ \Omega^+}. \end{aligned} \quad (\text{Б.21})$$

Сумму по J^+, Ω^+ вычислим с помощью формулы [559, (8.8.5.33)]

$$\sum_{c\gamma} (-1)^{2e - d + \alpha + \varphi} \sqrt{(2a + 1)(2e + 1)} C_{f - \varphi}^{c\gamma} C_{b\beta}^{c\gamma} C_{e\varepsilon}^{a - \alpha} \left\{ \begin{array}{ccc} c & f & b \\ d & e & a \end{array} \right\} = C_{b\beta}^{e\varepsilon} C_{d\delta}^{a\alpha} C_{f\varphi}^{c\gamma}, \quad (\text{Б.22})$$

полагая в ней $\{a, \alpha\} = \{p, \kappa\}$, $\{b, \beta\} = \{J, \Omega\}$, $\{c, \gamma\} = \{J^+, \Omega^+\}$, $\{d, \delta\} = \{l, -\lambda\}$, $\{e, \varepsilon\} = \{J^+, \Omega^+\}$, $\{f, \varphi\} = \{l', \lambda'\}$:

$$\begin{aligned} &(-1)^{2J^+ - l + \lambda' + \kappa} \sqrt{(2p + 1)(2J^+ + 1)} \sum_{J^+, \Omega^+} C_{l' - \lambda'}^{J^+ \Omega^+} C_{J^+ \Omega^+}^{J^+ \Omega^+} C_{J^+ \Omega^+}^{p - \kappa} \left\{ \begin{array}{ccc} J^+ & l & J \\ l & J^+ & p \end{array} \right\} \\ &= C_{J\Omega}^{J^+ \Omega^+} C_{l' \lambda' l - \lambda}^{p \kappa}. \end{aligned} \quad (\text{Б.23})$$

С учётом $\Omega^+ - \Omega^+ = \kappa$, соотношения (Б.23) и перестановочных свойств коэффициентов Клебша–Гордана выражение (Б.21) примет вид

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2p + 1}} \sum_{J^+, \Omega^+} \frac{(-1)^{J^+ + J + \Omega^+ - \Omega^+}}{(-1)^{2J^+ - l + \lambda' + \kappa}} C_{l - \lambda}^{J^+ \Omega^+} C_{J\Omega}^{J^+ \Omega^+} C_{l' \lambda' l - \lambda}^{p \kappa} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2p + 1}} \sum_{J^+, \Omega^+} (-1)^{J - J^+ + l - \lambda'} C_{l - \lambda}^{J^+ \Omega^+} (-1)^{J^+ - J - l} C_{l - \lambda}^{J^+ \Omega^+} \\ &\times (-1)^{l' - l + \kappa} \sqrt{2p + 1} \begin{pmatrix} l' & l & p \\ \lambda' & -\lambda & \kappa \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{l' - l - \lambda' + \kappa} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -\lambda & \kappa & \lambda' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{Б.24})$$

С учётом целости l' окончательно получаем из (Б.18) и (Б.24):

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} \kappa^+ & l & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \middle| \mathcal{T}^{(p)} \middle| \begin{matrix} \kappa^{+'} & l' & [J] \\ \lambda' & \Omega' & M_{J'} \end{matrix} \right\rangle = \delta_{\kappa^+, \kappa^{+'}} \delta_{\Omega, \Omega'} \delta_{M_J, M_{J'}} \\ & \times (-1)^\lambda \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & p & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{\kappa} T_{p, \kappa} (-1)^\kappa \begin{pmatrix} l & p & l' \\ -\lambda & \kappa & \lambda' \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{Б.25})$$

Результат (Б.25), разумеется, может немедленно быть получен в связанной с остовом системе (ξ, η, ζ) , в которой

$$\mathcal{T}^{(p)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2p+1}} \sum_{\kappa} (-1)^\kappa T_{p, \kappa} Y_{p, -\kappa}(\vartheta, \varphi), \quad (\text{Б.26})$$

если использовать в этой системе для РВОА-состояний $\left| \begin{matrix} \kappa^+ & l & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \right\rangle$ выражение (1.26с) вместо (Б.17) и заметить, что матричный элемент от $\mathcal{T}^{(p)}$ диагонален по остовным квантовым числам κ^+ и проекциям M_J, Ω всей молекулы в целом, а его зависимость от λ, l, λ', l' определяется формулой (Б.9).

Вычислим теперь частные случаи матричных элементов (Б.25) и (Б.16) для дипольного ($p = 1$) и квадрупольного дипольного ($p = 2$) операторов. Будем считать остов симметрическим волчком, для которого выполняются соотношения (Б.4).

Диагональный по κ^+, M_J, Ω матричный элемент (Б.25) для $p = 1$ отличен от нуля лишь при $l' = l \pm 1$:

$$\left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \middle| P_1(\cos \vartheta) \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda & \Omega & M_J \end{matrix} \right\rangle = \begin{cases} \sqrt{\frac{l^2 - \lambda^2}{(2l-1)(2l+1)}}, & l' = l - 1, \\ \sqrt{\frac{(l+1)^2 - \lambda^2}{(2l+1)(2l+3)}}, & l' = l + 1; \end{cases} \quad (\text{Б.27})$$

а для $p = 2$ принимает значения

$$\left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \middle| P_2(\cos \vartheta) \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = \begin{cases} \frac{3 \sqrt{(l+1)^2 - \lambda^2} \sqrt{(l+2)^2 - \lambda^2}}{2(2l+3) \sqrt{(2l+5)(2l+1)}}, & l' = l+2, \\ \frac{l(l+1) - 3\lambda^2}{(2l-1)(2l+3)}, & l' = l, \\ \frac{3 \sqrt{l^2 - \lambda^2} \sqrt{(l-1)^2 - \lambda^2}}{2(2l-1) \sqrt{(2l+1)(2l-3)}}, & l' = l-2; \end{cases} \quad (\text{Б.28})$$

Вычислим отдельно матричный элемент (Б.16), диагональный по κ^+, Ω^+, J^+ .

С учётом явного выражения для $3j$ -символа

$$\begin{pmatrix} J^+ & 1 & J^+ \\ -\Omega^+ & 0 & \Omega^+ \end{pmatrix} = \frac{\Omega^+ (-1)^{J^+ - \Omega^+}}{\sqrt{J^+(J^+ + 1)(2J^+ + 1)}} \quad (\text{Б.29})$$

получим

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} \kappa^+ J^+ l & [J] \\ M_J \end{matrix} \middle| \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3} \middle| \begin{matrix} \kappa^+ J^+ l' & [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \\ &= \frac{d \overline{\Omega^+} (-1)^{-J^+ - J}}{r^2 \sqrt{J^+(J^+ + 1)}} \sqrt{(2J^+ + 1)(2l + 1)(2l' + 1)} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J^+ & 1 & J^+ \\ l' & J & l \end{Bmatrix} \\ &= \begin{cases} \frac{d \overline{\Omega^+}}{2r^2} \frac{\sqrt{l^2 - (J - J^+)^2} \sqrt{(J + J^+ + 1)^2 - l^2}}{J^+(J^+ + 1) \sqrt{(2l-1)(2l+1)}}, & l' = l-1, \\ \frac{d \overline{\Omega^+}}{2r^2} \frac{\sqrt{(l+1)^2 - (J - J^+)^2} \sqrt{(J + J^+ + 1)^2 - (l+1)^2}}{J^+(J^+ + 1) \sqrt{(2l+1)(2l+3)}}, & l' = l+1 \end{cases} \quad (\text{Б.30}) \end{aligned}$$

$$= \frac{\overline{\Omega^+} d \sqrt{(2J^+ + 1)(2l + 1)}}{r^2 \sqrt{J^+(J^+ + 1)}} C_{10\ 10}^{l'0} W(J^+ 1 J l; J^+ l'), \quad (\text{Б.31})$$

где величина $\overline{\Omega^+}$ определяется формулой (1.99), а вариант (Б.31) дан для сравнения с [91, (27)].

Приложение В

Новая формула суммирования коэффициентов Клебша–Гордана

Докажем формулу суммирования для коэффициентов Клебша–Гордана

$$\sum_{k\kappa} k(k+1) \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2 = j_1(j_1+1) - 2\omega_1\omega_1 + j_2(j_2+1), \quad (\text{B.1})$$

которая не встречается в литературе.

Воспользовавшись формулой [559, (8.8.5.34)]

$$\sum_{c\gamma} (-1)^{c+d-\beta-\varphi} (2d+1) C_{a\alpha b\beta}^{c\gamma} C_{f-\varphi e\epsilon}^{c\gamma} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & f & d \end{Bmatrix} = C_{a\alpha f\varphi}^{d\delta} C_{b-\beta e\epsilon}^{d\delta}, \quad (\text{B.2})$$

положим в ней $\{a, \alpha\} = \{j_1, -\omega_1\}$, $\{b, \beta\} = \{j_2, \omega_2\}$, $\{c, \gamma\} = \{k, \kappa\}$, $\{d, \delta\} = \{1, 0\}$, $\{e, \epsilon\} = \{j_2, \omega_2\}$, $\{f, \varphi\} = \{j_1, \omega_1\}$:

$$3 \sum_{k\kappa} (-1)^{k+1-\omega_2-\omega_1} \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2 \begin{Bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 1 & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} = C_{j_1-\omega_1 j_1\omega_1}^{10} C_{j_2-\omega_2 j_2\omega_2}^{10}. \quad (\text{B.3})$$

Пользуясь явными выражениями

$$C_{j-\omega j\omega}^{10} = \sqrt{3} \begin{pmatrix} j & j & 1 \\ -\omega & \omega & 0 \end{pmatrix} = \frac{\omega(-1)^{1-j-\omega}}{\mathfrak{G}(j)}, \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{Bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 1 & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} = (-1)^{1+k+j_1+j_2} \frac{j_1(j_1+1) + j_2(j_2+1) - k(k+1)}{2\mathfrak{G}(j_1)\mathfrak{G}(j_2)} \quad (\text{B.5})$$

$$\mathfrak{G}(j) = \sqrt{j(j+1)(2j+1)}, \quad (\text{B.6})$$

перепишем (B.3) в виде

$$\begin{aligned} \frac{\omega_1\omega_2}{\mathfrak{G}(j_1)\mathfrak{G}(j_2)} &= \sum_{k\kappa} (-1)^{1+k+j_1+j_2} \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2 \begin{Bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 1 & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} \\ &= \frac{j_1(j_1+1) \sum_{k\kappa} \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2 + j_2(j_2+1) \sum_{k\kappa} \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2 - \sum_{k\kappa} k(k+1) \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\kappa} \right]^2}{2\mathfrak{G}(j_1)\mathfrak{G}(j_2)}, \end{aligned}$$

откуда, в силу соотношения ортогональности $\sum_{k\lambda} \left[C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\lambda} \right]^2 = 1$, непосредственно получаем требуемое равенство (B.1)

Приложение Г

Задача на собственные значения бесконечной трёхдиагональной матрицы

Г.1. Постановка задачи

Рассмотрим трёхчленное рекуррентное соотношение

$$Q_l^- a_{n,l-1} + \gamma_l a_{n,l} + Q_{l+1}^+ a_{n,l+1} = \mathfrak{h}_n a_{n,l}, \quad (\text{Г.1a})$$

которое при наложении краевых условий

$$a_{n,l=|\lambda|-1} = a_{n,l=+\infty} = 0 \quad (\text{Г.1b})$$

можно трактовать как задачу на собственные значения

$$\mathfrak{Q} \mathbf{a}_n = \sum_{l'=|\lambda|}^{\infty} \mathfrak{Q}_{ll'} a_{n,l'} = \mathfrak{h}_n \mathbf{a}_n, \quad \mathbf{a}_n = \{a_{n,l}\}, \quad l = |\lambda|, |\lambda| + 1, \dots \quad (\text{Г.2})$$

для бесконечномерной трёхдиагональной матрицы

$$\mathfrak{Q}_{ll'} = Q_l^- \delta_{l-1,l'} + \gamma_l \delta_{l,l'} + Q_{l+1}^+ \delta_{l+1,l'}. \quad (\text{Г.3})$$

Индекс $n \geq |\lambda|$ нумерует собственные значения \mathfrak{h}_n в порядке возрастания (на языке квантовой механики l является индексом представления, а n — индексом состояния).

Для удобства будем в дальнейшем рассматривать соотношение

$$\mathfrak{h}_n a_{n,l} = -2\mathfrak{d}\beta_l a_{n,l-1} + \gamma_l a_{n,l} - 2\mathfrak{d}\alpha_{l+1} a_{n,l+1}, \quad (\text{Г.4})$$

получающееся из (Г.1a), если в коэффициентах Q^\pm ввести явную зависимость от параметра \mathfrak{d} , который при получении многих результатов этого раздела будет считаться малым (условия этой малости обсуждаются ниже):

$$Q_l^- = -2\mathfrak{d}\beta_l, \quad Q_{l+1}^+ = -2\mathfrak{d}\alpha_{l+1}. \quad (\text{Г.5})$$

Выбор коэффициента -2 в (Г.5), как и выбор нумерации начиная с $l = |\lambda|$ в (Г.2) связан с приложением к диполь-сферическим функциям (1.40b), когда элементы матрицы (Г.3) имеют вид

$$\alpha_l = \beta_l = \left[\frac{l^2 - \lambda^2}{4l^2 - 1} \right]^{1/2}, \quad \gamma_l = l(l+1); \quad n = \{\ell, \lambda\}. \quad (\text{Г.6})$$

В молекулярной физике соотношения, подобные (Д.1a), возникают, например, при анализе спектра асимметричного волчка [560, §18] или симметричного волчка во внешнем поле [22]. В последнем случае рассматривалась трёхдиагональная матрица с постоянными (не зависящими от индекса представления l) элементами, а в первом случае — матрица со слабо зависящими от l элементами, что соответствует квазиклассическому приближению в l -представлении. Однако, такое приближение оправдано лишь для больших l , когда (Г.6) упрощается до

$$\alpha_l = \beta_l = \frac{1}{2}, \quad \gamma_l = l^2. \quad (\text{Г.7})$$

Известно [561], что всякое трёхчленное рекуррентное соотношение (Г.4) допускает решение в виде некоторого семейства ортогональных полиномов, через корни которых выражаются собственные значения \mathfrak{h}_n . Однако (Г.4) ни в квазиклассическом случае (Г.7), ни, тем более, в исходном случае (Г.6) не сводится к известным рекуррентным соотношениям для классических ортогональных полиномов ни непрерывной, ни дискретной переменной [562, Табл.3–5]. Квазиклассический случай (Г.7) близок к рекуррентному соотношению для коэффициентов Фурье-разложения функций Матье [563, Гл.16.2].

Следует заметить, что квазиклассическое приближение представляется недостаточным для приложений к диполь-сферическим функциям. Во-первых, зачастую интерес представляют состояния с относительно невысокими ℓ , для которых определяющий вклад даётся невысокими же значениями l . Во-вторых, в квазиклассическом приближении (Г.7) полностью теряется информация

о проекции λ , существенно влияющей на $\alpha_{\ell\lambda,l}$ при невысоких l .

В пределе малых δ , когда недиагональные элементы матрицы (Г.3) много меньше диагональных,

$$\left| \frac{2\delta\alpha_{l+1}}{\eta_n - \gamma_l} \right| \ll 1, \quad n \neq l; \quad (\text{Г.8a})$$

$$\left| \frac{2\delta\beta_l}{\eta_n - \gamma_l} \right| \ll 1, \quad n \neq l; \quad (\text{Г.8b})$$

решение задачи (Г.4) тривиально:

$$\eta_n(\delta \rightarrow 0) \rightarrow \gamma_n, \quad (\text{Г.9a})$$

$$\alpha_{n,l}(\delta \rightarrow 0) \rightarrow \delta_{n,l}. \quad (\text{Г.9b})$$

Заметим, что условие (Г.8) предполагает ограниченность последовательностей, стоящих в левых частях неравенств:

$$\frac{\alpha_{l+1}}{\eta - \gamma_l}, \frac{\beta_l}{\eta - \gamma_l} \sim O(1), \quad l \rightarrow \infty \quad \forall \eta. \quad (\text{Г.10})$$

В последующих разделах данного Приложения исследуются некоторые общие свойства решения задачи (Г.4) на собственные векторы и собственные значения: условие ортонормируемости решений, симметрия по отношению к замене $\delta \rightarrow -\delta$, представление собственных значений в виде цепных дробей. Основной же задачей данного Приложения является получение приближенных аналитических выражений для собственных векторов и собственных значений бесконечномерных трёхдиагональных матриц (Г.4) в случае малости параметра δ , понимаемой в смысле условий (Г.8).

Для простоты также будем считать спектр невозмущённой задачи (Г.9a) невырожденным, что эквивалентно требованию попарной различности всех диагональных элементов матрицы \mathcal{Q} :

$$\gamma_{l'} \neq \gamma_{l''} \quad \text{при} \quad l' \neq l''. \quad (\text{Г.11})$$

Г.2. Условие ортонормируемости решений

В случае произвольных \mathfrak{d} будем рассматривать матрицы \mathfrak{Q} , для которых собственные векторы могут быть выбраны ортонормированными:

$$(\mathbf{a}_n \cdot \mathbf{a}_{n'}) = \sum_l a_{n,l}^* a_{n',l} = \delta_{n,n'}. \quad (\text{Г.12})$$

Свойство (Г.12) выполняется, если матрица \mathfrak{Q} нормальна, т.е. коммутирует со своей эрмитово-сопряженной матрицей \mathfrak{Q}^\dagger :

$$\mathfrak{Q}\mathfrak{Q}^\dagger = \mathfrak{Q}^\dagger\mathfrak{Q}, \quad \text{т.е.} \quad \sum_k \mathfrak{Q}_{ik} \mathfrak{Q}_{kj}^\dagger = \sum_k \mathfrak{Q}_{ik}^\dagger \mathfrak{Q}_{kj}. \quad (\text{Г.13})$$

Пользуясь (Г.3) и (Г.5), выпишем матричные элементы \mathfrak{Q} и \mathfrak{Q}^\dagger :

$$\mathfrak{Q}_{ij} = -2\mathfrak{d}\beta_i\delta_{i-1,j} - 2\mathfrak{d}\alpha_{i+1}\delta_{i+1,j} + \gamma_i\delta_{i,j} \quad (\text{Г.14a})$$

$$\mathfrak{Q}_{ij}^\dagger = -2\mathfrak{d}^*\beta_j^*\delta_{j-1,i} - 2\mathfrak{d}^*\alpha_{j+1}^*\delta_{j+1,i} + \gamma_j^*\delta_{j,i}. \quad (\text{Г.14b})$$

Подставляя (Г.14a) в левую и правую части (Г.13), соответственно имеем

$$\begin{aligned} \sum_k \mathfrak{Q}_{ik} \mathfrak{Q}_{kj}^\dagger &= \sum_k (-2\mathfrak{d}\beta_i\delta_{i-1,k} && - 2\mathfrak{d}\alpha_{i+1}\delta_{i+1,k} && + \gamma_i\delta_{i,k}) \\ &\times (-2\mathfrak{d}^*\beta_j^*\delta_{j-1,k} && - 2\mathfrak{d}^*\alpha_{j+1}^*\delta_{j+1,k} && + \gamma_j^*\delta_{j,k}) \\ &= 4|\mathfrak{d}|^2\beta_i\beta_j^*\delta_{i,j} && + 4|\mathfrak{d}|^2\beta_i\alpha_{j+1}^*\delta_{i-2,j} && - 2\mathfrak{d}\beta_i\gamma_j^*\delta_{i-1,j} \\ &\quad + 4|\mathfrak{d}|^2\alpha_{i+1}\beta_j^*\delta_{i+2,j} && + 4|\mathfrak{d}|^2\alpha_{i+1}\alpha_{j+1}^*\delta_{i,j} && - 2\mathfrak{d}\alpha_{i+1}\gamma_j^*\delta_{i+1,j} \\ &\quad - 2\mathfrak{d}^*\gamma_i\beta_j^*\delta_{i+1,j} && - 2\mathfrak{d}^*\gamma_i\alpha_{j+1}^*\delta_{i-1,j} && + \gamma_i\gamma_j^*\delta_{i,j} \end{aligned} \quad (\text{Г.15a})$$

$$\begin{aligned} \sum_k \mathfrak{Q}_{ik}^\dagger \mathfrak{Q}_{kj} &= \sum_k (-2\mathfrak{d}^*\beta_k^*\delta_{k-1,i} && - 2\mathfrak{d}^*\alpha_{k+1}^*\delta_{k+1,i} && + \gamma_k^*\delta_{k,i}) \\ &\times (-2\mathfrak{d}\beta_k\delta_{k-1,j} && - 2\mathfrak{d}\alpha_{k+1}\delta_{k+1,j} && + \gamma_k\delta_{k,j}) \\ &= 4|\mathfrak{d}|^2\beta_{i+1}^*\beta_{j+1}\delta_{i,j} && + 4|\mathfrak{d}|^2\beta_{i+1}^*\alpha_j\delta_{i+2,j} && - 2\mathfrak{d}^*\beta_{i+1}^*\gamma_j\delta_{i+1,j} \\ &\quad + 4|\mathfrak{d}|^2\alpha_i^*\beta_{j+1}\delta_{i-2,j} && + 4|\mathfrak{d}|^2\alpha_i^*\alpha_j\delta_{i,j} && - 2\mathfrak{d}^*\alpha_i^*\gamma_j\delta_{i-1,j} \\ &\quad - 2\mathfrak{d}\gamma_i^*\beta_{j+1}\delta_{i-1,j} && - 2\mathfrak{d}\gamma_i^*\alpha_j\delta_{i+1,j} && + \gamma_i^*\gamma_j\delta_{i,j} \end{aligned} \quad (\text{Г.15b})$$

Подставляя (Г.15) в (Г.13) и приравнивая коэффициенты при соответствующих δ -символах Кронекера, получаем следующую систему уравнений для элементов матрицы:

$$\text{при } \delta_{i-2,j} : \quad 4|\mathfrak{d}|^2 \beta_i \alpha_{i-1}^* = 4|\mathfrak{d}|^2 \beta_{i-1} \alpha_i^* \quad (\text{Г.16a})$$

$$\text{при } \delta_{i-1,j} : \quad -2\mathfrak{d} \beta_i \gamma_{i-1}^* - 2\mathfrak{d}^* \gamma_i \alpha_i^* = -2\mathfrak{d} \beta_i \gamma_i^* - 2\mathfrak{d}^* \gamma_{i-1} \alpha_i^* \quad (\text{Г.16b})$$

$$\text{при } \delta_{i,j} : \quad 4|\mathfrak{d}|^2 |\beta_i|^2 + 4|\mathfrak{d}|^2 |\alpha_{i+1}|^2 + |\gamma_i|^2 = 4|\mathfrak{d}|^2 |\beta_{i+1}|^2 + 4|\mathfrak{d}|^2 |\alpha_i|^2 + |\gamma_i|^2 \quad (\text{Г.16c})$$

$$\text{при } \delta_{i+1,j} : \quad -2\mathfrak{d} \alpha_{i+1} \gamma_{i+1}^* - 2\mathfrak{d}^* \gamma_i \beta_{i+1}^* = -2\mathfrak{d} \alpha_{i+1} \gamma_i^* - 2\mathfrak{d}^* \gamma_{i+1} \beta_{i+1}^* \quad (\text{Г.16d})$$

$$\text{при } \delta_{i+2,j} : \quad 4|\mathfrak{d}|^2 \alpha_{i+1} \beta_{i+2}^* = 4|\mathfrak{d}|^2 \alpha_{i+2} \beta_{i+1}^* \quad (\text{Г.16e})$$

Не все уравнения (Г.16) являются независимыми. Уравнение (Г.16e) получается из уравнения (Г.16a) заменой $i \rightarrow i + 2$, поэтому оба эти уравнения можно заменить одним (Г.17b). Уравнение (Г.16d) получается из уравнения (Г.16b) заменой $i \rightarrow i + 1$ и комплексным сопряжением, поэтому оба эти уравнения также можно заменить одним (Г.17c). Таким образом условия нормальности матрицы \mathfrak{Q} могут быть записаны в виде системы

$$|\beta_i|^2 + |\alpha_{i+1}|^2 = |\beta_{i+1}|^2 + |\alpha_i|^2 \quad (\text{Г.17a})$$

$$\alpha_i \beta_{i+1}^* = \alpha_{i+1} \beta_i^* \quad (\text{Г.17b})$$

$$\mathfrak{d} \beta_i (\gamma_{i-1}^* - \gamma_i^*) = \mathfrak{d}^* \alpha_i^* (\gamma_{i-1} - \gamma_i) \quad (\text{Г.17c})$$

Предположим, что все разности последовательных диагональных элементов \mathfrak{Q} отличны от нуля:

$$\gamma_{i-1} - \gamma_i \neq 0 \quad \forall i = |\lambda|, |\lambda| + 1, \dots \quad (\text{Г.18})$$

Тогда из (Г.17c) видно, что симметричные относительно главной диагонали элементы α_i и β_i одновременно либо равны нулю, либо отличны от нуля, при-

чем в последнем случае выполняются соотношения

$$\arg \beta_i + \arg \alpha_i + 2 \arg \delta = \arg Q_i^+ + \arg Q_i^+ = 2 \arg(\gamma_{i-1} - \gamma_i) \quad (\text{Г.19a})$$

$$|\beta_i| = |\alpha_i|. \quad (\text{Г.19b})$$

Если при этом элементы α_{i+1} и β_{i+1} одновременно равны нулю, то условие (Г.17b) выполняется автоматически. Для не равных нулю α_{i+1} и β_{i+1} оно (с учётом Г.19) сводится к

$$\arg \beta_{i+1} + \arg \alpha_{i+1} = \arg \beta_i + \arg \alpha_i \quad (\text{Г.20a})$$

$$|\beta_{i+1}| = |\alpha_{i+1}|. \quad (\text{Г.20b})$$

Таким образом, условие (Г.13) нормальности матрицы \mathfrak{Q} может быть записано в виде следующей альтернативы, которая должна выполняться для всех $i = |\lambda|, |\lambda| + 1, \dots$:

$$(\text{Г.13}) \Leftrightarrow \begin{cases} \text{либо} & \alpha_i = \beta_i = 0 \\ \text{либо} & (\text{Г.19}), \quad \alpha_i, \beta_i \neq 0 \quad \text{и} \quad \alpha_{i+1} = \beta_{i+1} = 0 \\ \text{либо} & (\text{Г.19}) \text{ и } (\text{Г.20}), \quad \alpha_i, \beta_i \neq 0 \quad \text{и} \quad \alpha_{i+1}, \beta_{i+1} \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Г.21})$$

Нетрудно видеть, что для трёхдиагональных матриц, у которых разности между последовательными диагональными элементами вещественны, т.е.

$$\gamma_{i-1} - \gamma_i \in \mathbb{R}, \quad (\text{Г.22})$$

условие (Г.21) нормальности эквивалентно условию самосопряжённости

$$\alpha_i = \beta_i^* \quad \text{т.е.} \quad Q_i^- = Q_i^{+*}. \quad (\text{Г.23})$$

Г.3. Поведение решения при замене $\delta \rightarrow -\delta$

Выясним поведение решения задачи (Г.4) при изменении знака недиагональных элементов, т.е. при замене $\delta \rightarrow -\delta$. Рассмотрим главный характери-

стический минор матрицы \mathfrak{Q} , заканчивающийся строкой с номером $l = i + 1$:

$$\Delta_{i+1} = \begin{vmatrix} (\gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h}) & \mathcal{Q}_{|\lambda|+1}^+ & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathcal{Q}_{|\lambda|+1}^- & (\gamma_{|\lambda|+1} - \mathfrak{h}) & \mathcal{Q}_{|\lambda|+2}^+ & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & \mathcal{Q}_{i-1}^- & (\gamma_{i-1} - \mathfrak{h}) & \mathcal{Q}_i^+ & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \mathcal{Q}_i^- & (\gamma_i - \mathfrak{h}) & \mathcal{Q}_{i+1}^+ \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & \mathcal{Q}_{i+1}^- & (\gamma_{i+1} - \mathfrak{h}) \end{vmatrix} \quad (\text{Г.24})$$

Разлагая Δ_{i+1} по последней ($i + 1$ -й) строке, получим

$$\begin{aligned} \Delta_{i+1} &= (\gamma_{i+1} - \mathfrak{h}) \begin{vmatrix} \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \mathcal{Q}_{i-1}^- & (\gamma_{i-1} - \mathfrak{h}) & \mathcal{Q}_i^+ \\ \cdots & 0 & \mathcal{Q}_i^- & (\gamma_i - \mathfrak{h}) \end{vmatrix} \\ &+ \mathcal{Q}_{i+1}^- \begin{vmatrix} \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \cdots & \mathcal{Q}_{i-1}^- & (\gamma_{i-1} - \mathfrak{h}) & 0 \\ \cdots & 0 & \mathcal{Q}_i^- & \mathcal{Q}_{i+1}^+ \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{Г.25})$$

что приводит к рекуррентному соотношению (ср. [564], формула (13.2)):

$$\Delta_{i+1} = (\gamma_{i+1} - \mathfrak{h})\Delta_i - \mathcal{Q}_{i+1}^- \mathcal{Q}_{i+1}^+ \Delta_{i-1} = (\gamma_{i+1} - \mathfrak{h})\Delta_i - \mathfrak{d}^2 \alpha_{i+1} \beta_{i+1} \Delta_{i-1}. \quad (\text{Г.26a})$$

Вместе с начальными условиями

$$\Delta_{|\lambda|-1} = 0, \quad \Delta_{|\lambda|} = \gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h} \quad (\text{Г.26b})$$

разностная задача (Г.26) определяет Δ_i для произвольного $i \geq |\lambda|$. В свою очередь, спектр собственных значений \mathfrak{h}_n задачи (Г.4) есть множество корней детерминантного уравнения

$$\Delta_\infty(\mathfrak{h}) = 0 \quad (\text{Г.27})$$

(предполагаются, что выполнены соответствующие условия сходимости). Поскольку задача (Г.26) не меняется при замене $\mathfrak{d} \rightarrow -\mathfrak{d}$, то не меняется и спектр

матрицы \mathcal{Q} :

$$\mathfrak{h}_n(\mathfrak{d}) = \mathfrak{h}_n(-\mathfrak{d}). \quad (\text{Г.28})$$

Таким образом, собственные значения $\mathfrak{h}_n(\mathfrak{d})$ задачи (Г.4) суть чётные функции параметра \mathfrak{d} .

Исследуем теперь подведение собственных векторов $\alpha_{n,l}(\mathfrak{d})$ задачи (Г.4) при замене $\mathfrak{d} \rightarrow -\mathfrak{d}$. В силу нормировки собственных векторов, их компоненты при такой замене могут лишь измениться на фазовый множитель:

$$\alpha_{n,l}(-\mathfrak{d}) = e^{i\Xi_{n,l}} \alpha_{n,l}(\mathfrak{d}). \quad (\text{Г.29})$$

Подставляя (Г.29) в (Г.4) с $\mathfrak{d} \rightarrow -\mathfrak{d}$ и учитывая (Г.28), получим

$$-e^{i\Xi_{n,l-1}} = -e^{i\Xi_{n,l+1}} = e^{i\Xi_{n,l}}. \quad (\text{Г.30})$$

Опуская произвольное чётное слагаемое, можно написать решение (Г.30) в виде

$$\Xi_{n,l} = \Xi_{n,0} + l, \quad (\text{Г.31})$$

где $\Xi_{0,l}$ можно определить из условия непрерывного сшивания $\alpha_{n,l}(\pm\mathfrak{d})$ при $\mathfrak{d} = 0$ и $l = n$ (Г.9b):

$$e^{\Xi_{n,0}+n} = 1, \quad (\text{Г.32})$$

откуда, снова опуская произвольное чётное слагаемое, получаем $\Xi_{n,0} = -n$, т.е.

$$\alpha_{n,l}(-\mathfrak{d}) = (-1)^{n-l} \alpha_{n,l}(\mathfrak{d}). \quad (\text{Г.33})$$

Г.4. Представления в виде непрерывных дробей

Считая все недиагональные элементы α_l, β_l отличными от нуля, запишем (Г.4) в виде

$$\frac{a_{n,l}}{a_{n,l+1}} = \frac{2\delta\alpha_{l+1}}{\gamma_l - \mathfrak{h}_n - 2\delta\beta_l \frac{a_{n,l-1}}{a_{n,l}}}, \quad (\text{Г.34a})$$

$$\frac{a_{n,l}}{a_{n,l-1}} = \frac{2\delta\beta_l}{\gamma_l - \mathfrak{h}_n - 2\delta\alpha_{l+1} \frac{a_{n,l+1}}{a_{n,l}}}. \quad (\text{Г.34b})$$

Для начального $l = |\lambda|$ в (Г.34a) следует положить $a_{n,|\lambda|-1} = 0$ и/или $\beta_l = 0$:

$$\frac{a_{n,|\lambda|}}{a_{n,|\lambda|+1}} = \frac{2\delta\alpha_{|\lambda|+1}}{\gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h}_n} \Rightarrow \gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h}_n = 2\delta\alpha_{|\lambda|+1} \frac{a_{n,|\lambda|+1}}{a_{n,|\lambda|}}. \quad (\text{Г.35})$$

Последовательно применяя (Г.34b), запишем (Г.35) в виде непрерывной дроби:

$$\gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h} = \frac{(2\delta)^2 \alpha_{|\lambda|+1} \beta_{|\lambda|+1}}{\gamma_{|\lambda|+1} - \mathfrak{h} - \frac{(2\delta)^2 \alpha_{|\lambda|+2} \beta_{|\lambda|+2}}{\gamma_{|\lambda|+2} - \mathfrak{h} - \dots \frac{(2\delta)^2 \alpha_n \beta_n}{\gamma_{n-1} - \mathfrak{h} - \dots}}$$

или $\prod_{l=|\lambda|}^{\infty} \left(-(2\delta)^2 \alpha_{l+1} \beta_{l+1} / \gamma_l - \mathfrak{h} \right) = 0. \quad (\text{Г.36})$

Разложение (Г.36) можно рассматривать как уравнение для нахождения собственных значений \mathfrak{h} . Точно такое же уравнение на \mathfrak{h} может быть получено из рекуррентного соотношения (Г.26a), если записать его в виде

$$\frac{\Delta_i}{\Delta_{i-1}} = \frac{\delta^2 \alpha_{i+1} \beta_{i+1}}{\gamma_{i+1} - \mathfrak{h} - \frac{\Delta_{i+1}}{\Delta_i}} \quad (\text{Г.37a})$$

$$\frac{\Delta_{i+1}}{\Delta_i} = \gamma_{i+1} - \mathfrak{h} - \frac{\delta^2 \alpha_{i+1} \beta_{i+1}}{\frac{\Delta_i}{\Delta_{i-1}}} \quad (\text{Г.37b})$$

и применять (Г.37a) последовательно начиная с (Г.26b):

$$\gamma_{|\lambda|} - \mathfrak{h} = \frac{\Delta_{|\lambda|}}{\Delta_{|\lambda|-1}}. \quad (\text{Г.37c})$$

Тот факт, что параметр δ входит в (Г.36) квадратично, ещё раз подтверждает чётность (Г.28) собственных значений $h(\delta)$ как функций δ .

Г.5. Теория возмущений

Будем искать решение (Г.4) в виде разложение по параметру δ , который будем считать малым:

$$h_n = \sum_{k \geq 0} \delta^k h_n^{(k)}, \quad (\text{Г.38a})$$

$$a_{n,l} = \sum_{k \geq 0} \delta^k a_{n,l}^{(k)}. \quad (\text{Г.38b})$$

Подставляя (Г.38) в (Г.4) и приравнивая члены одинакового порядка k , в нулевом ($k = 0$) порядке получаем в соответствии с (Г.9)

$$h_n^{(0)} = \gamma_n, \quad a_{n,l}^{(0)} = \delta_{n,l}. \quad (\text{Г.39})$$

Приравнивая члены первого ($k = 1$) порядка, получаем

$$\begin{aligned} & \gamma_l (a_{n,l}^{(0)} + \delta a_{n,l}^{(1)}) - 2\delta\beta_l (a_{n,l-1}^{(0)} + \delta a_{n,l-1}^{(1)}) - 2\delta\alpha_{l+1} (a_{n,l+1}^{(0)} + \delta a_{n,l+1}^{(1)}) \\ & = (h_n^{(0)} + \delta h_n^{(1)}) (a_{n,l}^{(0)} + \delta a_{n,l}^{(1)}), \end{aligned} \quad (\text{Г.40a})$$

что с помощью (Г.39) даёт:

$$\gamma_n a_{n,l}^{(1)} + \delta_{n,l} h_n^{(1)} = -2\delta\beta_l \delta_{n,l-1} - 2\delta\alpha_{l+1} \delta_{n,l+1} + \gamma_l a_{n,l}^{(1)}. \quad (\text{Г.40b})$$

При $n \neq l$ член с $\delta_{n,l} h_n^{(1)}$ в (Г.40b) отсутствует и $a_{n,l}^{(1)}$ можно выразить, разделив обе части равенства на $\gamma_n - \gamma_l \neq 0$. При $n = l$ из (Г.40b) получаем $h_n^{(1)} = 0$ в соответствии с ранее установленной (Г.28) чётностью собственных значений $h(\delta)$ как функций δ . С учётом этого получаем в первом ($k = 1$) порядке:

$$h_n^{(1)} = 0, \quad a_{n,l}^{(1)} = -\frac{2\beta_l}{\gamma_n - \gamma_l} \delta_{n+1,l} - \frac{2\alpha_{l+1}}{\gamma_n - \gamma_l} \delta_{n-1,l}. \quad (\text{Г.41})$$

Действуя аналогичным образом, получаем уравнение для определения поправок второго порядка:

$$2\beta_l \left(\frac{2\beta_{l-1}\delta_{n+1,l-1}}{\gamma_{l-2} - \gamma_{l-1}} + \frac{2\alpha_l\delta_{n-1,l-1}}{\gamma_l - \gamma_{l-1}} \right) + 2\alpha_{l+1} \left(\frac{2\beta_{l+1}\delta_{n+1,l+1}}{\gamma_l - \gamma_{l+1}} + \frac{2\alpha_{l+2}\delta_{n-1,l+1}}{\gamma_{l+2} - \gamma_{l+1}} \right) + \gamma_l \alpha_{n,l}^{(2)} = \gamma_n \alpha_{n,l}^{(2)} + \delta_{n,l} \mathfrak{h}_n^{(2)}. \quad (\text{Г.42})$$

Полагая в (Г.42) последовательно $n = l$ и $n \neq l$, получаем во втором ($k = 2$) порядке:

$$\mathfrak{h}_n^{(2)} = \frac{4\alpha_n\beta_n}{\gamma_n - \gamma_{n-1}} + \frac{4\alpha_{n+1}\beta_{n+1}}{\gamma_n - \gamma_{n+1}} \quad (\text{Г.43a})$$

$$\alpha_{n,l}^{(2)} = \frac{2\beta_l}{\gamma_n - \gamma_l} \cdot \frac{2\beta_{l-1}}{\gamma_n - \gamma_{l-1}} \delta_{n+2,l} + \frac{2\alpha_{l+1}}{\gamma_n - \gamma_l} \cdot \frac{2\alpha_{l+2}}{\gamma_n - \gamma_{l+1}} \delta_{n-2,l}. \quad (\text{Г.43b})$$

Объединяя (Г.39), (Г.41) и (Г.43), запишем разложение (Г.38) с точностью до второго порядка ($k \leq 2$):

$$\mathfrak{h}_n = \gamma_n + \frac{4\mathfrak{d}^2\alpha_n\beta_n}{\gamma_n - \gamma_{n-1}} + \frac{4\mathfrak{d}^2\alpha_{n+1}\beta_{n+1}}{\gamma_n - \gamma_{n+1}} + O(\mathfrak{d}^4), \quad (\text{Г.44a})$$

$$\alpha_{n,l} = \delta_{n,l} - \frac{2\mathfrak{d}\beta_l}{\gamma_n - \gamma_l} \delta_{n+1,l} - \frac{2\mathfrak{d}\alpha_{l+1}}{\gamma_n - \gamma_l} \delta_{n-1,l} + \frac{4\mathfrak{d}^2\beta_l\beta_{l-1}\delta_{n+2,l}}{(\gamma_n - \gamma_l)(\gamma_n - \gamma_{l-1})} + \frac{4\mathfrak{d}^2\alpha_{l+1}\alpha_{l+2}\delta_{n-2,l}}{(\gamma_n - \gamma_l)(\gamma_n - \gamma_{l+1})} + O(\mathfrak{d}^3). \quad (\text{Г.44b})$$

Следует иметь в виду, что в формулах (Г.44) должны быть опущены члены, содержащие α_l , β_l или γ_l с $l < |l|$.

Построение высших порядков разложения (Г.38) довольно громоздко. Далее излагается упрощенный вариант теории возмущений, позволяющий получить в произвольном порядке аналитические результаты, достаточно хорошо согласующиеся с результатами численного счёта.

Общий характер зависимости $\alpha_{n,l}(\mathfrak{d})$ при $\mathfrak{d} \rightarrow 0$ легко усматривается из формулы (Г.44b): поправка порядка \mathfrak{d}^k для $\alpha_{n,l}$ возникает при $l = n \pm k$, так что

$$\frac{\alpha_{n,l+1}}{\alpha_{n,l}} = o(\mathfrak{d}) \quad l \geq n, \quad (\text{Г.45a})$$

$$\frac{\alpha_{n,l-1}}{\alpha_{n,l}} = o(\mathfrak{d}) \quad l \leq n. \quad (\text{Г.45b})$$

Ввиду (Г.45) можно пренебречь последними слагаемыми в знаменателях выражений (Г.34) и записать их в приближенном виде (будем обозначать такое приближение как РТ):

$$\alpha_{n,l}^{(\text{PT})} = \frac{2\mathfrak{d}\alpha_{l+1}}{\gamma_l - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,l+1}^{(\text{PT})}, \quad |\lambda| \leq l \leq n, \quad (\text{Г.46a})$$

$$\alpha_{n,l}^{(\text{PT})} = \frac{2\mathfrak{d}\beta_l}{\gamma_l - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,l-1}^{(\text{PT})}, \quad l \geq \max(n, |\lambda| + 1). \quad (\text{Г.46b})$$

Применяя (Г.46a) последовательно для $l = n - 1, n - 2, \dots, n - k$, получим:

$$\begin{aligned} l = n - 1 : \quad \alpha_{n,n-1}^{(\text{PT})} &= \frac{2\mathfrak{d}\alpha_n}{\gamma_{n-1} - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \\ l = n - 2 : \quad \alpha_{n,n-2}^{(\text{PT})} &= \frac{2\mathfrak{d}\alpha_{n-1}}{\gamma_{n-2} - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,n-1}^{(\text{PT})} = \frac{(2\mathfrak{d})^2 \alpha_{n-1} \alpha_n}{(\gamma_{n-2} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n-1} - \mathfrak{h}_n)} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \\ \dots \quad \dots \quad \vdots \quad \dots & \\ l = n - k : \quad \alpha_{n,n-k}^{(\text{PT})} &= \frac{(2\mathfrak{d})^k \alpha_{n-k+1} \alpha_{n-k+2} \cdots \alpha_{n-1} \alpha_n}{(\gamma_{n-k} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n-k+1} - \mathfrak{h}_n) \cdots (\gamma_{n-2} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n-1} - \mathfrak{h}_n)} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \\ & \quad 0 \leq k \leq n - |\lambda| \end{aligned} \quad (\text{Г.47a})$$

Применяя (Г.46b) последовательно для $l = n + 1, n + 2, \dots, n + k$, получим:

$$\begin{aligned} l = n + 1 : \quad \alpha_{n,n+1}^{(\text{PT})} &= \frac{2\mathfrak{d}\beta_{n+1}}{\gamma_{n+1} - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \\ l = n + 2 : \quad \alpha_{n,n+2}^{(\text{PT})} &= \frac{2\mathfrak{d}\beta_{n+2}}{\gamma_{n+2} - \mathfrak{h}_n} \alpha_{n,n+1}^{(\text{PT})} = \frac{(2\mathfrak{d})^2 \beta_{n+2} \beta_{n+1}}{(\gamma_{n+2} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n+1} - \mathfrak{h}_n)} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \\ \dots \quad \dots \quad \vdots \quad \dots & \\ l = n + k : \quad \alpha_{n,n+k}^{(\text{PT})} &= \frac{(2\mathfrak{d})^k \beta_{n+k} \beta_{n+k-1} \cdots \beta_{n+2} \beta_{n+1}}{(\gamma_{n+k} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n+k-1} - \mathfrak{h}_n) \cdots (\gamma_{n+2} - \mathfrak{h}_n)(\gamma_{n+1} - \mathfrak{h}_n)} \alpha_{n,n}^{(\text{PT})}, \quad k \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{Г.47b})$$

Окончательно имеем для собственных векторов в РТ-приближении ($k \geq 0$):

$$\alpha_{n,l \leq n}^{(\text{PT})} = \alpha_{n,n-k}^{(\text{PT})} = \frac{\alpha_{n,n}^{(\text{PT})} (2\mathfrak{d})^k \prod_{s=n-k+1}^n \alpha_s}{\prod_{s=n-k}^{n-1} (\gamma_s - \mathfrak{h}_n)} = \frac{\alpha_{n,n}^{(\text{PT})} (2\mathfrak{d})^{n-l} \prod_{s=l+1}^n \alpha_s}{\prod_{s=l}^{n-1} (\gamma_s - \mathfrak{h}_n)}, \quad (\text{Г.48a})$$

$$\alpha_{n,l \geq n}^{(\text{PT})} = \alpha_{n,n+k}^{(\text{PT})} = \frac{\alpha_{n,n}^{(\text{PT})} (2\mathfrak{d})^k \prod_{s=n+1}^{n+k} \beta_s}{\prod_{s=n+1}^{n+k} (\gamma_s - \mathfrak{h}_n)} = \frac{\alpha_{n,n}^{(\text{PT})} (2\mathfrak{d})^{l-n} \prod_{s=n+1}^l \beta_s}{\prod_{s=n+1}^l (\gamma_s - \mathfrak{h}_n)}. \quad (\text{Г.48b})$$

Исходя из (Г.39), будем предполагать, что

$$\alpha_{n,n}^{(\text{PT})} = 1. \quad (\text{Г.48c})$$

Как обычно, все произведения в (Г.48) обращаются в единицу, когда нижний предел умножения больше верхнего. Отметим также, что выражения (Г.48) удовлетворяют закону преобразования (Г.33).

Нетрудно видеть, что выражения (Г.44b), полученные ранее в 1-м и 2-м порядках теории возмущений, являются частным случаем формул (Г.49), которые получаются из формул (Г.48), если в них положить $\mathfrak{h}_n = \gamma_n$ (будем обозначать такое приближение как PT0):

$$\alpha_{n,l \leq n}^{(\text{PT0})} = \alpha_{n,n-k}^{(\text{PT0})} = \frac{(2\mathfrak{d})^k \prod_{s=n-k+1}^n \alpha_s}{\prod_{s=n-k}^{n-1} (\gamma_s - \gamma_n)} = \frac{(2\mathfrak{d})^{n-l} \prod_{s=l+1}^n \alpha_s}{\prod_{s=l}^{n-1} (\gamma_s - \gamma_n)}, \quad (\text{Г.49a})$$

$$\alpha_{n,l \geq n}^{(\text{PT0})} = \alpha_{n,n+k}^{(\text{PT0})} = \frac{(2\mathfrak{d})^k \prod_{s=n+1}^{n+k} \beta_s}{\prod_{s=n+1}^{n+k} (\gamma_s - \gamma_n)} = \frac{(2\mathfrak{d})^{l-n} \prod_{s=n+1}^l \beta_s}{\prod_{s=n+1}^l (\gamma_s - \gamma_n)}. \quad (\text{Г.49b})$$

Вычисленные с помощью (Г.48) и (Г.49) коэффициенты удовлетворяют соотношениям ортогональности (1.25) лишь приближённо:

$$\sum_l \alpha_{n',l}^{(\text{PT})} \alpha_{n'',l}^{(\text{PT})*} = O(\mathfrak{d}^{|n'-n''|}) + O(\mathfrak{d}^{|n'-n''|+2}). \quad (\text{Г.50})$$

Поскольку, как это видно из (Г.48) и (Г.49), параметром малости построенной здесь теории возмущений является не просто параметр \mathfrak{d} , но величины (Г.8), можно сказать, что соотношение (Г.50) носит лишь чисто асимптотический характер при $\mathfrak{d} \rightarrow 0$; численные же значения коэффициентов при $O(\mathfrak{d}^{|n'-n''|})$,

$O(d^{|n'-n''|+2})$ зависят от n' , n'' и других параметров, от которых могут зависеть α и β .

Теперь построим аналогичную теорию возмущений для собственных значений \mathfrak{h}_n . Умножая рекуррентное соотношение (Г.4) на $a_{n,l}^*$ и суммируя по l , пользуясь условием нормировки

$$\sum_{l=|\lambda|}^{\infty} |a_{n,l}|^2 = 1, \quad (\text{Г.51})$$

получаем

$$\begin{aligned} \mathfrak{h}_n &= \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \mathfrak{h}_n |a_{n,l}|^2 \\ &= -2\mathfrak{d} \sum_{l=|\lambda|+1}^{\infty} \beta_l a_{n,l-1} a_{n,l}^* - 2\mathfrak{d} \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \alpha_{l+1} a_{n,l+1} a_{n,l}^* + \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \gamma_l |a_{n,l}|^2 \\ &= -2\mathfrak{d} \sum_{l=|\lambda|+1}^n \beta_l a_{n,l-1} a_{n,l}^* - 2\mathfrak{d} \sum_{l=|\lambda|+1}^n \alpha_l a_{n,l} a_{n,l-1}^* \end{aligned} \quad (\text{Г.52a})$$

$$- 2\mathfrak{d} \sum_{l=n+1}^{\infty} \beta_l a_{n,l-1} a_{n,l}^* - 2\mathfrak{d} \sum_{l=n+1}^{\infty} \alpha_l a_{n,l} a_{n,l-1}^* + \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \gamma_l |a_{n,l}|^2. \quad (\text{Г.52b})$$

В РТ-приближении (Г.46) имеем

$$\begin{aligned} \mathfrak{h}_n &= (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=|\lambda|+1}^n \frac{\alpha_l \beta_l |a_{n,l}^{(\text{PT})}|^2}{\mathfrak{h}_n - \gamma_{l-1}} + \sum_{l=|\lambda|+1}^n (\mathfrak{h}_n - \gamma_{l-1}) |a_{n,l-1}^{(\text{PT})}|^2 \\ &+ \sum_{l=n+1}^{\infty} (\mathfrak{h}_n - \gamma_l) |a_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 + (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=n+1}^{\infty} \frac{\alpha_l \beta_l |a_{n,l-1}^{(\text{PT})}|^2}{\mathfrak{h}_n - \gamma_l} + \sum_{l=|\lambda|}^{\infty} \gamma_l |a_{n,l}|^2. \end{aligned} \quad (\text{Г.52c})$$

Вводя

$$\mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) = (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=|\lambda|+1}^n \frac{\alpha_l \beta_l |a_{n,l}^{(\text{PT})}|^2}{\mathfrak{h}_n - \gamma_{l-1}} \quad (\text{Г.53a})$$

$$\equiv 0, \quad n = |\lambda|, \quad (\text{Г.53b})$$

$$\mathfrak{S}_+^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) = (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=n}^{\infty} \frac{\alpha_{l+1} \beta_{l+1} |a_{n,l}^{(\text{PT})}|^2}{\mathfrak{h}_n - \gamma_{l+1}}, \quad (\text{Г.53c})$$

перепишем (Г.52с) в виде

$$\begin{aligned}
\mathfrak{h}_n &= \mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \mathfrak{S}_+^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \sum_{l=|n|}^{n-1} (\mathfrak{h}_n - \gamma_l) |\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 + \sum_{l=n+1}^{\infty} (\mathfrak{h}_n - \gamma_l) |\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 \\
&+ (\mathfrak{h}_n - \gamma_n) |\alpha_{n,n}^{(\text{PT})}|^2 - (\mathfrak{h}_n - \gamma_n) |\alpha_{n,n}^{(\text{PT})}|^2 + \sum_{l=|n|}^{\infty} \gamma_l |\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 \\
&= \mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \mathfrak{S}_+^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \sum_{l=|n|}^{\infty} (\mathfrak{h}_n - \gamma_l) |\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 + \sum_{l=|n|}^{\infty} \gamma_l |\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}|^2 - (\mathfrak{h}_n - \gamma_n) \\
&= \mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \mathfrak{S}_+^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n) + \gamma_n.
\end{aligned} \tag{Г.54}$$

В последних двух уравнениях (Г.54) мы пренебрегли отличием $\alpha_{n,l}$ от $\alpha_{n,l}^{(\text{PT})}$ и использовали (Г.51) и (Г.48с).

Соотношение (Г.54) имеет вид неявного уравнения на \mathfrak{h}_n . Запишем явные выражения для \mathfrak{h}_n в РТ0- и РТ-приближениях. Вводя

$$\mathfrak{S}_-^{(\text{PT0})} = (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=|n|}^n \frac{\alpha_l \beta_l |\alpha_{n,l}^{(\text{PT0})}|^2}{\gamma_n - \gamma_{l-1}}, \tag{Г.55a}$$

$$\mathfrak{S}_+^{(\text{PT0})} = (2\mathfrak{d})^2 \sum_{l=n}^{\infty} \frac{\alpha_{l+1} \beta_{l+1} |\alpha_{n,l}^{(\text{PT0})}|^2}{\gamma_n - \gamma_{l+1}}, \tag{Г.55b}$$

имеем

$$\mathfrak{h}_n^{(\text{PT0})} = \gamma_n + \mathfrak{S}_-^{(\text{PT0})} + \mathfrak{S}_+^{(\text{PT0})} \tag{Г.56a}$$

$$\mathfrak{h}_n^{(\text{PT})} = \gamma_n + \mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n^{(\text{PT0})}) + \mathfrak{S}_+^{(\text{PT})}(\mathfrak{h}_n^{(\text{PT0})}). \tag{Г.56b}$$

Приложение Д

Свойства квантовых чисел и коэффициентов l -перемешивания в РВОА

Д.1. Приближённые выражения для собственных чисел и коэффициентов l - перемешивания

В этом разделе на основе результатов Приложения Г будут получены аналитические приближения для фигурирующих в (1.40) коэффициентов l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}$ и величин $\eta_{\ell\lambda}$, удовлетворяющих трёхчленному рекуррентному соотношению

$$-2d(\beta_l a_{\ell\lambda,l-1} + \alpha_{l+1} a_{\ell\lambda,l+1}) = (\eta_{\ell\lambda} - \gamma_l) a_{\ell\lambda,l}, \quad (\text{Д.1a})$$

$$\alpha_l = \beta_l = \left[\frac{l^2 - \lambda^2}{4l^2 - 1} \right]^{1/2}, \quad \gamma_l = l(l+1), \quad (\text{Д.1b})$$

и краевым условиям

$$a_{\ell\lambda,l=|\lambda|-1} = a_{\ell\lambda,l=+\infty} = 0, \quad (\text{Д.1c})$$

т.е. являющихся собственными векторами бесконечной трёхдиагональной матрицы соответствующими собственным значениям $\eta_{\ell\lambda}$ (т.е. решениями задачи (1.40) на собственные значения).

Д.1.1. Теория возмущения для коэффициентов l -перемешивания

Д.1.1.1. Коэффициенты $a_{\ell\lambda,l}(d)$ в РТ-приближении

Получим приближённые выражения для коэффициентов l -перемешивания в РТ-приближении из (Г.48) для РВОА (1.41):

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{РТ})}(d) = \frac{[P_{\ell\lambda,l}^{\pm}]^{\frac{1}{2}}}{\Pi_{\ell\lambda,l}^{(\text{РТ})\pm}(d)} (2d)^{|\ell-l|}, \quad l = \ell \pm k, \quad k \geq 0; \quad (\text{Д.2a})$$

$$P_{\ell\lambda,l}^+ = \prod_{s=\ell+1}^l \frac{(s-\lambda)(s+\lambda)}{(2s-1)(2s+1)}, \quad (\text{Д.2b})$$

$$\Pi_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})+}(d) = \prod_{s=\ell+1}^l [s(s+1) - \eta_{\ell\lambda}], \quad (\text{Д.2c})$$

$$P_{\ell\lambda,l}^- = \prod_{s=\ell+1}^{\ell} \frac{(s-\lambda)(s+\lambda)}{(2s-1)(2s+1)}, \quad (\text{Д.2d})$$

$$\Pi_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})-}(d) = \prod_{s=l}^{\ell-1} [s(s+1) - \eta_{\ell\lambda}]. \quad (\text{Д.2e})$$

Зависимость $\Pi_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})\pm}(d)$ от дипольного момента выразим через квазиорбитальное квантовое число с помощью (1.44):

$$s(s+1) - \eta_{\ell\lambda} = (s - \tilde{\ell})(s + \tilde{\ell} + 1). \quad (\text{Д.3})$$

Ниже будут использоваться определение и некоторые свойства символа Похгаммера:

$$(c)_p = c(c+1)\cdots(c+p-1) = \frac{\Gamma(c+p)}{\Gamma(c)}, \quad p \in \mathbb{N}, \quad -c \notin \mathbb{N}; \quad (\text{Д.4})$$

$$(c)_{p+1} = c(c+1)_p, \quad (\text{Д.5})$$

$$(1)_p = p! \quad (\text{Д.6})$$

Вычислим сначала (Д.2a) при $l = \ell + k$, когда $l \geq \ell$. С помощью (Д.2c), (Д.4) и (Д.3) имеем

$$\prod_{s=\ell+1}^{\ell+k} (s - \tilde{\ell}) = (\ell - \tilde{\ell} + 1)_k = \frac{\Gamma(\ell - \tilde{\ell} + k + 1)}{\Gamma(\ell - \tilde{\ell} + 1)} \quad (\text{Д.7a})$$

$$\prod_{s=\ell+1}^{\ell+k} (s + \tilde{\ell} + 1) = (\ell + \tilde{\ell} + 2)_k = \frac{\Gamma(\ell + \tilde{\ell} + k + 2)}{\Gamma(\ell + \tilde{\ell} + 2)} \quad (\text{Д.7b})$$

$$\prod_{s=\ell+1}^{\ell+k} (s \pm \lambda) = (\ell \pm \lambda + 1)_k = \frac{(\ell + k \pm \lambda)!}{(\ell \pm \lambda)!} \quad (\text{Д.7c})$$

$$\prod_{s=\ell+1}^{\ell+k} (2s - 1) = \frac{(2\ell + 2k - 1)!!}{(2\ell - 1)!!}$$

$$= 2^k(\ell + \frac{1}{2})(\ell + \frac{3}{2}) \cdots (\ell + k - \frac{1}{2}) = 2^k(\ell + \frac{1}{2})_k \quad (\text{Д.7д})$$

$$\prod_{s=\ell+1}^{\ell+k} (2s+1) = \frac{(2\ell+2k+1)!!}{(2\ell+1)!!}$$

$$= 2^k(\ell + \frac{3}{2})(\ell + \frac{5}{2}) \cdots (\ell + k + \frac{1}{2}) = 2^k(\ell + \frac{3}{2})_k \quad (\text{Д.7е})$$

Таким образом из (Д.2) и (Д.7) получаем при $k \geq 0$:

$$a_{\ell\lambda, \ell+k}^{(\text{PT})}(d) = \frac{(2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell+k}^+]^{\frac{1}{2}}}{(\ell - \tilde{\ell} + 1)_k (\ell + \tilde{\ell} + 2)_k} \quad (\text{Д.8а})$$

$$= (2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell+k}^+]^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(\ell - \tilde{\ell} + 1) \Gamma(\ell + \tilde{\ell} + 2)}{\Gamma(\ell - \tilde{\ell} + k + 1) \Gamma(\ell + \tilde{\ell} + k + 2)}, \quad (\text{Д.8б})$$

$$P_{\ell\lambda, \ell+k}^+ = \frac{(\ell + \lambda + 1)_k (\ell - \lambda + 1)_k}{4^k (\ell + \frac{1}{2})_k (\ell + \frac{3}{2})_k} \quad (\text{Д.8с})$$

$$= \frac{(\ell + k + \lambda)! (\ell + k - \lambda)! (2\ell - 1)!! (2\ell + 1)!!}{(\ell + \lambda)! (\ell - \lambda)! (2\ell + 2k - 1)!! (2\ell + 2k + 1)!!}. \quad (\text{Д.8д})$$

Вычислим теперь (Д.2а) при $l = \ell - k$, когда $|\lambda| \leq l \leq \ell$, т.е. $k = 0, 1, \dots, \ell - |\lambda|$.

С помощью (Д.2е), (Д.4) и (Д.3) имеем

$$\prod_{s=\ell-k}^{\ell-1} (s - \tilde{\ell}) = (\ell - \tilde{\ell} - k)(\ell - \tilde{\ell} - k + 1) \cdots (\ell - \tilde{\ell} - 2)(\ell - \tilde{\ell} - 1)$$

$$= (-1)^k (\tilde{\ell} - \ell + k)(\tilde{\ell} - \ell + k - 1) \cdots (\tilde{\ell} - \ell + 2)(\tilde{\ell} - \ell + 1)$$

$$= (-1)^k (\tilde{\ell} - \ell + 1)_k = (-1)^k \frac{\Gamma(\tilde{\ell} - \ell + k + 1)}{\Gamma(\tilde{\ell} - \ell + 1)} \quad (\text{Д.9а})$$

$$\prod_{s=\ell-k}^{\ell-1} (s + \tilde{\ell} + 1) = (-1)^k (-\tilde{\ell} - \ell)_k$$

$$= (\ell + \tilde{\ell} + 1 - k)(\ell + \tilde{\ell} + 2 - k) \cdots (\ell + \tilde{\ell} - 1)(\ell + \tilde{\ell})$$

$$= \frac{\Gamma(\ell + \tilde{\ell} + 1)}{\Gamma(\ell - k + \tilde{\ell} + 1)} \quad (\text{Д.9б})$$

$$\prod_{s=\ell-k+1}^{\ell} (s \pm \lambda) = (\ell - k + 1 \pm \lambda)(\ell - k + 2 \pm \lambda) \cdots (\ell - 1 \pm \lambda)(\ell \pm \lambda)$$

$$= \frac{(\ell \pm \lambda)!}{(\ell - k \pm \lambda)!}$$

$$= (-1)^k (\mp \lambda - \ell + k - 1)(\mp \lambda - \ell + k - 2) \cdots (\mp \lambda - \ell - 1)(\mp \lambda - \ell)$$

$$= (-1)^k (\mp \lambda - \ell)_k \quad (\text{Д.9с})$$

$$\begin{aligned}
\prod_{s=\ell-k+1}^{\ell} (2s-1) &= (2\ell-2k+1)(2\ell-2k+3)\cdots(2\ell-3)(2\ell-1) \\
&= \frac{(2\ell-1)!!}{(2\ell-2k-1)!!} \\
&= (-2)^k(k-\ell-\frac{1}{2})(k-\ell-\frac{3}{2})\cdots(\frac{3}{2}-\ell)(\frac{1}{2}-\ell) \\
&= (-2)^k(\frac{1}{2}-\ell)_k
\end{aligned} \tag{Д.9d}$$

$$\begin{aligned}
\prod_{s=\ell-k+1}^{\ell} (2s+1) &= (2\ell-2k+3)(2\ell-2k+5)\cdots(2\ell-1)(2\ell+1) \\
&= \frac{(2\ell+1)!!}{(2\ell-2k+1)!!} \\
&= (-2)^k(k-\ell-\frac{3}{2})(k-\ell-\frac{5}{2})\cdots(\frac{1}{2}-\ell)(-\frac{1}{2}-\ell) \\
&= (-2)^k(-\frac{1}{2}-\ell)_k
\end{aligned} \tag{Д.9e}$$

Таким образом из (Д.2) и (Д.9) получаем при $0 \leq k \leq \ell - |\lambda|$:

$$a_{\ell\lambda, \ell-k}^{(\text{PT})}(d) = \frac{(2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell-k}^-]^{1/2}}{(\tilde{\ell} - \ell + 1)_k (-\tilde{\ell} - \ell)_k} \tag{Д.10a}$$

$$= (-2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell-k}^-]^{1/2} \frac{\Gamma(\tilde{\ell} - \ell + 1) \Gamma(\tilde{\ell} + \ell - k + 1)}{\Gamma(\tilde{\ell} - \ell + k + 1) \Gamma(\tilde{\ell} + \ell + 1)}, \tag{Д.10b}$$

$$P_{\ell\lambda, \ell-k}^- = \frac{(\lambda - \ell)_k (-\lambda - \ell)_k}{4^k (\frac{1}{2} - \ell)_k (-\frac{1}{2} - \ell)_k} \tag{Д.10c}$$

$$= \frac{(\ell + \lambda)! (\ell - \lambda)! (2\ell - 2k - 1)!! (2\ell - 2k + 1)!!}{(\ell - k + \lambda)! (\ell - k - \lambda)! (2\ell - 1)!! (2\ell + 1)!!}. \tag{Д.10d}$$

Д.1.1.2. Коэффициенты $a_{\ell\lambda, \ell}(d)$ в РТ0-приближении

В соответствии с (Г.49), переход от РТ-приближения к РТ0-приближению будет осуществляться предельным переходом $d \rightarrow 0$ в $\eta_{\ell\lambda}$, т.е. путём замены

$$\tilde{\ell} \rightarrow \ell. \tag{Д.11}$$

Проводя такую замену в (Д.8) и (Д.10), получим

$$a_{\ell\lambda, \ell+k}^{(\text{РТ0})}(d) = \frac{(2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell+k}^+]^{1/2}}{(1)_k (2\ell + 2)_k} = \frac{(2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell+k}^+]^{1/2} (2\ell + 1)!}{k! (2\ell + k + 1)!}, \quad k \geq 0; \tag{Д.12a}$$

$$a_{\ell\lambda, \ell-k}^{(\text{PT0})}(d) = \frac{(2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell-k}^-]^{\frac{1}{2}}}{(1)_k (-2\ell)_k} = \frac{(-2d)^k [P_{\ell\lambda, \ell-k}^-]^{\frac{1}{2}} (2\ell - k)!}{k! (2\ell)!}, \quad 0 \leq k \leq \ell - |\lambda|. \quad (\text{Д.12b})$$

Величины $P_{\ell\lambda, \ell\pm k}^\pm$, входящие в (Д.12), определяются теми же формулами, что и в (Д.8) и (Д.10), поскольку эти величины не затрагиваются заменой (Д.11).

Следует отметить, что символ Похгаммера $(-2\ell)_k$ в знаменателе (Д.12b) обращается в ноль при $k = 2\ell + 1, 2\ell + 2, \dots$. Однако уже при меньших $k = \ell - |\lambda|, \ell - |\lambda| + 1 \dots$ величины $a_{\ell\lambda, \ell-k}^{(\text{PT0})}(d)$ обращаются в нуль из-за наличия множителя $(\ell - k + |\lambda|)! (\ell - k - |\lambda|)!$ в знаменателе (Д.10d), ибо факториал стремится к бесконечности при стремлении своего аргумента к отрицательному целому числу. Выражения (Д.10a) и (Д.12b) используются лишь при $0 \leq k \leq \ell - |\lambda|$.

Д.1.2. Асимптотика $l \rightarrow \infty$ для коэффициентов l -перемешивания

Исследуем выражения (1.49) и (1.51) для коэффициентов l -перемешивания при больших $l \rightarrow \infty$. Для этого заменим входящие в них факториалы и гамма-функции асимптотическими выражениями, получаемыми по формуле Стирлинга [463]

$$\ln \Gamma(z + \alpha) = (z + \alpha - \frac{1}{2}) \ln z - z + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + O(\frac{1}{z}), \quad (\text{Д.13})$$

где значения z и α будем выбирать так, чтобы обеспечить условие $z \geq 1$, когда асимптотическая аппроксимация (Д.13) даёт погрешность не более 8%.

Сначала запишем асимптотику величины

$$P_{\ell\lambda, l} = \frac{(l + \lambda)! (l - \lambda)!}{(\ell + \lambda)! (\ell - \lambda)!} \frac{2l + 1}{2\ell + 1} \left[\frac{(2\ell + 1)!!}{(2l + 1)!!} \right]^2, \quad (\text{Д.14})$$

входящей как в (1.49), так и в (1.51). Пользуясь формулой Стирлинга (Д.13) с $\alpha = 0$, $z = p + \frac{3}{2}$, $p = l$ или ℓ , запишем

$$(2p + 1)!! = \frac{2^{p+1}}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(p + \frac{3}{2}\right) \sim 2^{p+\frac{3}{2}} \left(p + \frac{3}{2}\right)^{p+1} e^{-(p+\frac{3}{2})}. \quad (\text{Д.15})$$

Аналогично, при $\alpha = 0$, $z = 1 + p \pm \lambda$, $p = l$ или ℓ , запишем

$$(p \pm \lambda)! = \Gamma(1 + p \pm \lambda) \sim \sqrt{2\pi} e^{-(1+p\pm\lambda)} \left(1 + p \pm \lambda\right)^{\frac{1}{2}+p\pm\lambda}. \quad (\text{Д.16})$$

Подставляя (Д.15) и (Д.16) в (Д.14), получаем асимптотику

$$P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})} = 2^{2(\ell-l)} \frac{2l+1}{2\ell+1} \frac{(1+l+\lambda)^{\frac{1}{2}+l+\lambda} (1+l-\lambda)^{\frac{1}{2}+l-\lambda} \left(\ell + \frac{3}{2}\right)^{2\ell+2}}{(1+\ell+\lambda)^{\frac{1}{2}+\ell+\lambda} (1+\ell-\lambda)^{\frac{1}{2}+\ell-\lambda} \left(l + \frac{3}{2}\right)^{2l+2}}, \quad (\text{Д.17})$$

Теперь запишем асимптотику величин $T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})\pm}(d)$, входящих в (1.49). Применяем для (1.50) формулу Стирлинга (Д.13) с $z = 1 + p \pm \tilde{\ell}$, $p = l$ или ℓ , причём $\alpha = 1$ для $\Gamma(2 + p + \tilde{\ell})$ и $\alpha = 0$ в остальных случаях:

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})+}(d) = \frac{(1+\ell-\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}+\ell-\tilde{\ell}} (1+\ell+\tilde{\ell})^{\frac{3}{2}+\ell+\tilde{\ell}}}{(1+l-\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}+l-\tilde{\ell}} (1+l+\tilde{\ell})^{\frac{3}{2}+l+\tilde{\ell}}} \exp[2(l-\ell)], \quad l \geq \ell \quad (\text{Д.18a})$$

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})-}(d) = \frac{(1-\ell+\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}-\ell+\tilde{\ell}} (1+l+\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}+l+\tilde{\ell}}}{(1+\ell+\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}+\ell+\tilde{\ell}} (1-l+\tilde{\ell})^{\frac{1}{2}-l+\tilde{\ell}}} \exp[2(\ell-l)], \quad |\lambda| \leq l \leq \ell \quad (\text{Д.18b})$$

Здесь введено обозначение AS для асимптотики величин $T_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d)$ в PT-приближении. По аналогии, переход от AS-приближения к AS0-приближению будет осуществляться так же, как и переход от PT-приближения к PT0-приближению, т.е. путём замены $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ (или, что то же, $d \rightarrow 0$) в величинах $T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}(d)$:

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})+} = \frac{(2\ell+1)^{2\ell+\frac{3}{2}} \exp[2(l-\ell)]}{(1+l-\ell)^{\frac{1}{2}+l-\ell} (1+l+\ell)^{\frac{3}{2}+l+\ell}}, \quad l \geq \ell \quad (\text{Д.19a})$$

$$T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})-} = \frac{\exp[2(\ell-l)] (1+l+\ell)^{\frac{1}{2}+l+\ell}}{(2\ell+1)^{2\ell+\frac{1}{2}} (1-l+\ell)^{\frac{1}{2}-l+\ell}}, \quad |\lambda| \leq l \leq \ell \quad (\text{Д.19b})$$

Через полученные выше формулы (Д.17), (Д.18) и (Д.19) записываются асимптотики коэффициентов l -перемешивания в PT-приближении:

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})+}(d), & l \geq \ell \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{-\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})-}(d), & |\lambda| \leq l \leq \ell \end{cases} \quad (\text{Д.20a})$$

$$(\text{Д.20b})$$

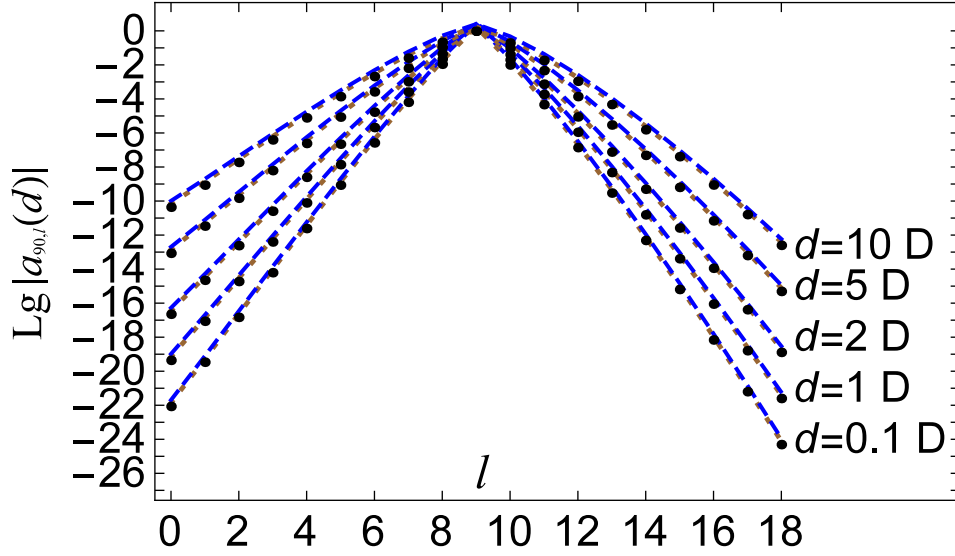


Рис. Д.1. Коэффициенты $a_{\ell\lambda,l}(d)$, рассчитанные в асимптотическом AS0-приближении (формулы (Д.21), точечная кривая) и в асимптотическом AS-приближении (формулы (Д.20), штриховая кривая). Жирные точки — результаты численного решения задачи (1.40)

и в РТ0-приближении:

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})+}, & l \geq \ell. \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{-\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})-}, & |\lambda| \leq l \leq \ell. \end{cases} \quad (\text{Д.21a})$$

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})+}, & l \geq \ell. \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS})}]^{-\frac{1}{2}} T_{\ell\lambda,l}^{(\text{AS0})-}, & |\lambda| \leq l \leq \ell. \end{cases} \quad (\text{Д.21b})$$

В простейшем частном случае $\ell = \lambda = 0$ с помощью (Д.17) и (Д.19а) имеем

$$P_{00,l}^{\text{AS}} = 4^{-l} \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{(2l+1)(1+l)^{2l+2}}{\left(l+\frac{3}{2}\right)^{2l+2}} \sim \frac{9}{2e} 4^{-l};$$

$$a_{00,l}^{(\text{AS0})}(d) = \frac{3(de^2)^l}{\sqrt{2e}(l+1)^{2l+2}} \quad (\text{Д.22})$$

Асимптотическое поведение коэффициентов $a_{\ell\lambda,l}(d)$ лучше всего иллюстрируется для достаточно больших ℓ , когда в РТ0- и в РТ-приближении получаются практически одинаковые результаты. Они показаны на рисунке Д.1 для $\ell = 9$, $\lambda = 0$ соответственно точечными и пунктирными линиями; жирными точками показаны результаты численного решения задачи (1.40).

Д.1.3. Теория возмущения для собственных чисел

В соответствии с (Г.56) и (Г.54) построение теории возмущений для собственных чисел сводится к вычислению сумм $\mathfrak{S}_{\pm}^{(\text{PT})}$.

Вычислим $\mathfrak{S}_{+}^{(\text{PT})}$ по формуле (Г.53с). Подставляя в неё $l = \ell + k$, а также выражения (1.41) и (Д.3), (Д.8а) и (Д.8с), имеем

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{S}_{+}^{(\text{PT})} &= \sum_{l=\ell}^{\infty} \frac{(2d)^2 \alpha_{l+1}^2 |a_{\ell\lambda, l}^{(\text{PT})}(d)|^2}{(\tilde{\ell} - l - 1)(\tilde{\ell} + l + 2)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2d)^2 \alpha_{\ell+k+1}^2 |a_{\ell\lambda, \ell+k}^{(\text{PT})}(d)|^2}{(\tilde{\ell} - \ell - k - 1)(\tilde{\ell} + \ell + k + 2)} \\
 &= - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2d)^2 (\ell + k + 1 - \lambda)(\ell + k + 1 + \lambda)}{2(\ell + k + \frac{1}{2}) \cdot 2(\ell + k + \frac{3}{2})(\ell - \tilde{\ell} + k + 1)(\ell + \tilde{\ell} + k + 2)} \\
 &\quad \times \left[\frac{d^k}{(\ell - \tilde{\ell} + 1)_k (\ell + \tilde{\ell} + 2)_k} \right]^2 \frac{(1 + \ell + \lambda)_k (1 + \ell - \lambda)_k}{(\ell + \frac{1}{2})_k (\ell + \frac{3}{2})_k} \\
 &= - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\ell + 1 + \lambda)_{k+1} (\ell + 1 - \lambda)_{k+1}}{(\ell + \frac{1}{2})_{k+1} (\ell + \frac{3}{2})_{k+1}} \\
 &\quad \times \frac{d^{2k+2}}{(\ell - \tilde{\ell} + 1)_{k+1} (\ell - \tilde{\ell} + 1)_k (\ell + \tilde{\ell} + 2)_{k+1} (\ell + \tilde{\ell} + 2)_k} \\
 &= - \frac{(\ell + 1 + \lambda)(\ell + 1 - \lambda)d^2}{(\ell + \frac{1}{2})(\ell + \frac{3}{2})(\ell - \tilde{\ell} + 1)(\ell + \tilde{\ell} + 2)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1)_k}{(k)!} d^{2k} \\
 &\quad \times \frac{(\ell + 2 + \lambda)_k (\ell + 2 - \lambda)_k}{(\ell + \frac{3}{2})_k (\ell + \frac{5}{2})_k (\ell - \tilde{\ell} + 2)_k (\ell - \tilde{\ell} + 1)_k (\ell + \tilde{\ell} + 2)_k (\ell + \tilde{\ell} + 3)_k}
 \end{aligned} \tag{Д.23}$$

Сумму (Д.23) можно записать через обобщённую гипергеометрическую функцию:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{S}_{+}^{(\text{PT})} &= \frac{[\lambda^2 - (\ell + 1)^2](2d)^2}{(2\ell + 1)(2\ell + 3)(\ell - \tilde{\ell} + 1)(\tilde{\ell} + \ell + 2)} \\
 &\quad \times {}_3F_6 \left(\begin{matrix} 1, & 2 + \ell - \lambda, & 2 + \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} + \ell, & \frac{5}{2} + \ell, & 2 - \tilde{\ell} + \ell, & 1 - \tilde{\ell} + \ell, & 2 + \tilde{\ell} + \ell, & 3 + \tilde{\ell} + \ell \end{matrix} \middle| d^2 \right)
 \end{aligned} \tag{Д.24}$$

Для перехода к (РТ0)-приближению нужно положить $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ в формулах (Д.23) и (Д.24). Сокращая $(1)_k = (\ell - \tilde{\ell} + 1)_k$ в (Д.23) при $\tilde{\ell} = \ell$, получаем

$$\mathfrak{S}_{-}^{(\text{PT0})} = \frac{[\lambda^2 - (\ell + 1)^2](2d)^2}{(2\ell + 1)(2\ell + 2)(2\ell + 3)} {}_2F_5 \left(\begin{matrix} 2 + \ell - \lambda, & 2 + \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} + \ell, & \frac{5}{2} + \ell, & 2, & 2\ell + 3, & 2\ell + 2 \end{matrix} \middle| d^2 \right)$$

Вычислим теперь $\mathfrak{S}_-^{(\text{PT})}$ по формуле (Г.53а). Подставляя в неё $l = \ell - k$, а также выражения (1.41) и (Д.3), (Д.10а) и (Д.10с), имеем

$$\begin{aligned}
\mathfrak{S}_-^{(\text{PT})} &= \sum_{l=|\lambda|+1}^{\ell} \frac{(2d)^2 \alpha_l^2 |a_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d)|^2}{(\tilde{\ell} - l + 1)(\tilde{\ell} + l)} = \sum_{k=0}^{\ell-|\lambda|-1} \frac{(2d)^2 \alpha_{\ell-k}^2 |a_{\ell\lambda,\ell-k}^{(\text{PT})}(d)|^2}{(\tilde{\ell} - \ell + k + 1)(\tilde{\ell} + \ell - k)} \\
&= \sum_{k=0}^{\ell-|\lambda|-1} \frac{(2d)^2 (\ell - k - \lambda)(\ell - k + \lambda)}{(2\ell - 2k - 1)(2\ell - 2k + 1)(\tilde{\ell} - \ell + k + 1)(\tilde{\ell} + \ell - k)} \\
&\quad \times \left[\frac{d^k}{(\tilde{\ell} - \ell + 1)_k (-\tilde{\ell} - \ell)_k} \right]^2 \frac{(\lambda - \ell)_k (-\lambda - \ell)_k}{(\frac{1}{2} - \ell)_k (-\frac{1}{2} - \ell)_k} \\
&= - \sum_{k=0}^{\ell-|\lambda|-1} \frac{(\lambda - \ell + k)(\lambda - \ell)_k (-\lambda - \ell + k)(-\lambda - \ell)_k}{(\frac{1}{2} - \ell + k)(\frac{1}{2} - \ell)_k (-\frac{1}{2} - \ell + k)(-\frac{1}{2} - \ell)_k} \\
&\quad \times \frac{d^{2k+2}}{(\tilde{\ell} - \ell + k + 1)[(\tilde{\ell} - \ell + 1)_k]^2 (-\tilde{\ell} - \ell + k)[(-\tilde{\ell} - \ell)_k]^2} \\
&= - \sum_{k=0}^{\ell-|\lambda|-1} \frac{(\lambda - \ell)_{k+1} (-\lambda - \ell)_{k+1}}{(\frac{1}{2} - \ell)_{k+1} (-\frac{1}{2} - \ell)_{k+1}} \\
&\quad \times \frac{d^{2k+2}}{(\tilde{\ell} - \ell + 1)_{k+1} (\tilde{\ell} - \ell + 1)_k (-\tilde{\ell} - \ell)_{k+1} (-\tilde{\ell} - \ell)_k} \\
&= - \frac{(\lambda - \ell)(-\lambda - \ell)d^2}{(\frac{1}{2} - \ell)(-\frac{1}{2} - \ell)(\tilde{\ell} - \ell + 1)(-\tilde{\ell} - \ell)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1)_k d^{2k}}{(k)!} \\
&\quad \times \frac{(1 + \lambda - \ell)_k (1 - \lambda - \ell)_k}{(\frac{3}{2} - \ell)_k (\frac{1}{2} - \ell)_k (2 + \tilde{\ell} - \ell)_k (1 - \tilde{\ell} - \ell)_k (1 + \tilde{\ell} - \ell)_k (-\tilde{\ell} - \ell)_k} \tag{Д.25}
\end{aligned}$$

В двух последних равенствах (Д.25) использованы соотношения (Д.5) и (Д.6). Бесконечный верхний предел суммирования в (Д.25) формален, поскольку при $k \geq \ell - |\lambda|$ (или, что то же, $l \geq |\lambda|$) произведение $(1 + \lambda - \ell)_k (1 - \lambda - \ell)_k$ обращается в ноль в силу (Д.4).

Сумму (Д.25) можно записать через обобщённую гипергеометрическую функцию:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{S}_-^{(\text{PT})} &= \frac{(\ell^2 - \lambda^2)(2d)^2}{(2\ell - 1)(2\ell + 1)(\tilde{\ell} - \ell + 1)(\tilde{\ell} + \ell)} \\
&\quad \times {}_3F_6 \left(\begin{matrix} 1, & 1 - \ell - \lambda, & 1 - \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} - \ell, & \frac{1}{2} - \ell, & 2 + \tilde{\ell} - \ell, & 1 - \tilde{\ell} - \ell, & 1 + \tilde{\ell} - \ell, & -\tilde{\ell} - \ell \end{matrix} \middle| d^2 \right) \tag{Д.26}
\end{aligned}$$

Для перехода к (PT0)-приближению нужно положить $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ в формулах (Д.25) и (Д.26). При этом знаменатель в сумме (Д.25) будет обращаться в ноль при $k \geq 2\ell$, каковые значения k лежат за пределами интервала суммирования $0 \leq k\ell - |\lambda| - 1$, лишь формально продлённого в (Д.25) до бесконечности для получения компактной записи (Д.26). Сокращая $(1)_k = (l - \tilde{\ell} + 1)_k$ в (Д.25) при $\tilde{\ell} = \ell$, получаем

$$\mathfrak{S}_-^{(PT0)} = \frac{(1 - \delta_{\ell,0})(\ell^2 - \lambda^2)(2d)^2}{(2\ell - 1)(2\ell)(2\ell + 1)} {}_2F_5 \left(\begin{matrix} 1 - \ell - \lambda, & 1 - \ell + \lambda \\ \frac{3}{2} - \ell, & \frac{1}{2} - \ell, & 2, & 1 - 2\ell, & -2\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right).$$

Здесь множитель $(1 - \delta_{\ell,0})$ указывает на то, что при $\ell = 0$ следует полагать $\mathfrak{S}_-^{(PT0)} = 0$ в соответствии с (Г.53b).

Д.2. Графики собственных чисел и коэффициентов

l-перемешивания

В данном разделе приводится графическое сравнение различных способов вычисления собственных чисел $\eta_{\ell\lambda}(d)$ для различных ℓ, λ как функций дипольного момента d , а также коэффициентов *l*-перемешивания $a_{\ell\lambda,l}$ как функций дипольного момента d и индекса представления l для различных состояний, обозначаемых индексами ℓ, λ . Представлены следующие способы расчёта:

- сплошные линии или отдельные жирные точки соответствуют численному решению задачи (1.40);
- точечные линии соответствуют PT0-варианту теории возмущений (формулы (1.54) для собственных чисел и (1.51) для коэффициентов перемешивания), а также асимптотическому AS0-приближению (Д.21) для коэффициентов перемешивания;

- пунктирные линии соответствуют РТ-варианту теории возмущений (формулы (1.56) для собственных чисел и (1.49) для коэффициентов перемешивания), а также асимптотическому AS-приближению (Д.20) для коэффициентов перемешивания.

Для каждой пары значений индексов состояния $\ell\lambda$ приводятся по три графика коэффициентов $a_{\ell\lambda,l}(d)$. На первом из коэффициенты для разных l представлены как функции дипольного момента d для небольших l в обычном масштабе, на втором — для более высоких l , когда двойной логарифмический масштаб хорошо демонстрирует степенную зависимость от дипольного момента d . На третьем из графиков коэффициенты представлены для разных d в простом логарифмическом масштабе как функции l . Результаты численного решения задачи (1.40) на этом графике представлены жирными точками и даны в сравнении с расчётами в асимптотическом AS0-приближении (формулы (Д.21), точечная кривая) и в асимптотическом AS-приближении (формулы (Д.20), штриховая кривая). Указанные формулы формально позволяют для удобства сравнения представить асимптотические результаты в виде кривых, хотя изображаемая на этих графиках величина является функцией дискретной переменной l .

Приведённые графики демонстрируют достаточно хорошую точность вышеуказанных аналитических приближений. В соответствии с условиями (1.42), согласие аналитических приближений улучшается с уменьшением d при фиксированных l, ℓ, λ , а также с ростом l, ℓ при фиксированном дипольном моменте d . При одинаковых l, ℓ и d погрешность аналитических приближений увеличивается с уменьшением λ , что связано с увеличением знаменателя в формулах (1.42). Как и следовало ожидать, РТ-вариант теории возмущений даёт лучшую точность, чем РТ0-вариант практически для всех ℓ, λ , за исключением случая $a_{10,l}$ с $l = 2, 3$.

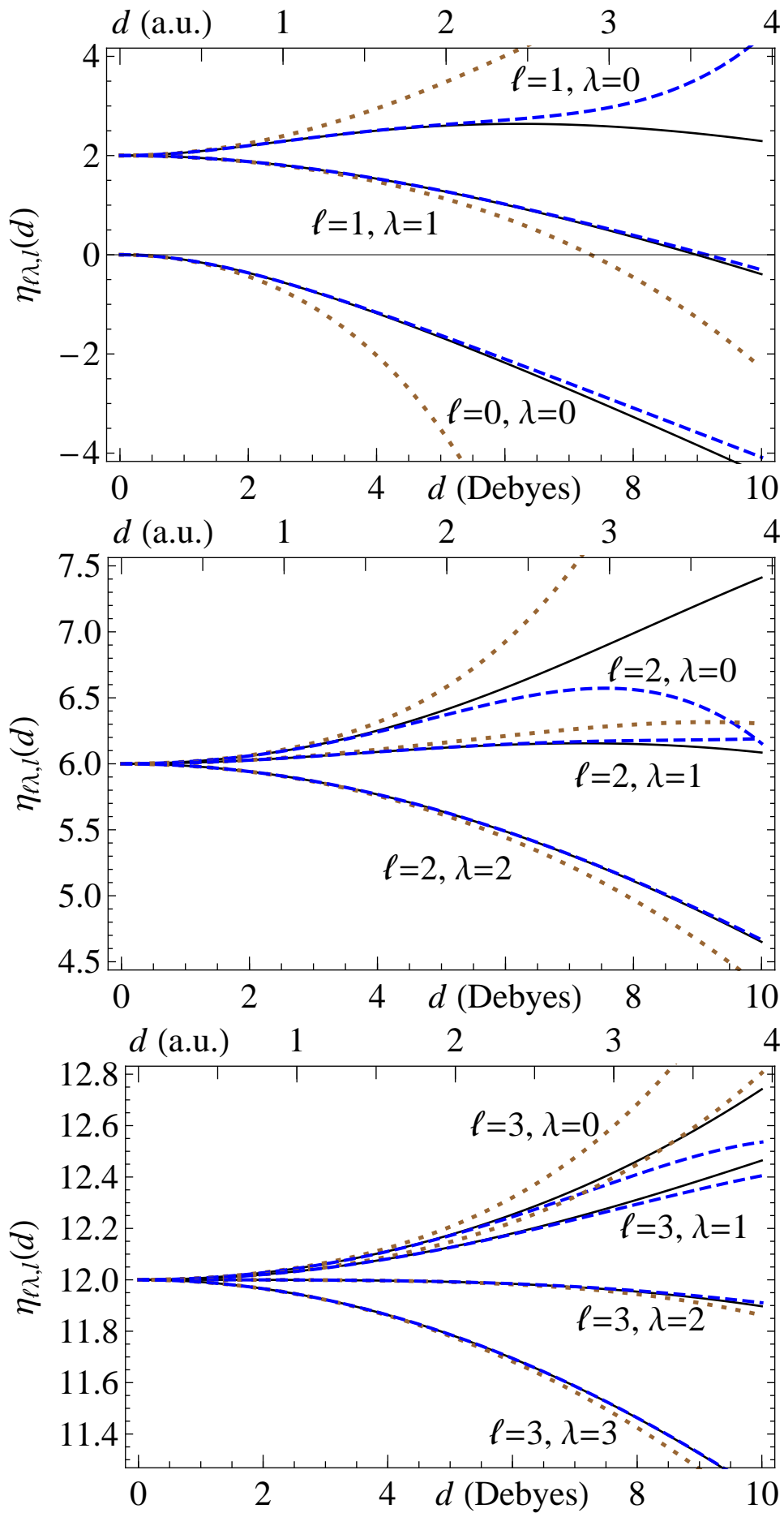


Рис. Д.2. Собственные числа $\eta_{\ell\lambda}(d)$ для различных $\ell\lambda$.

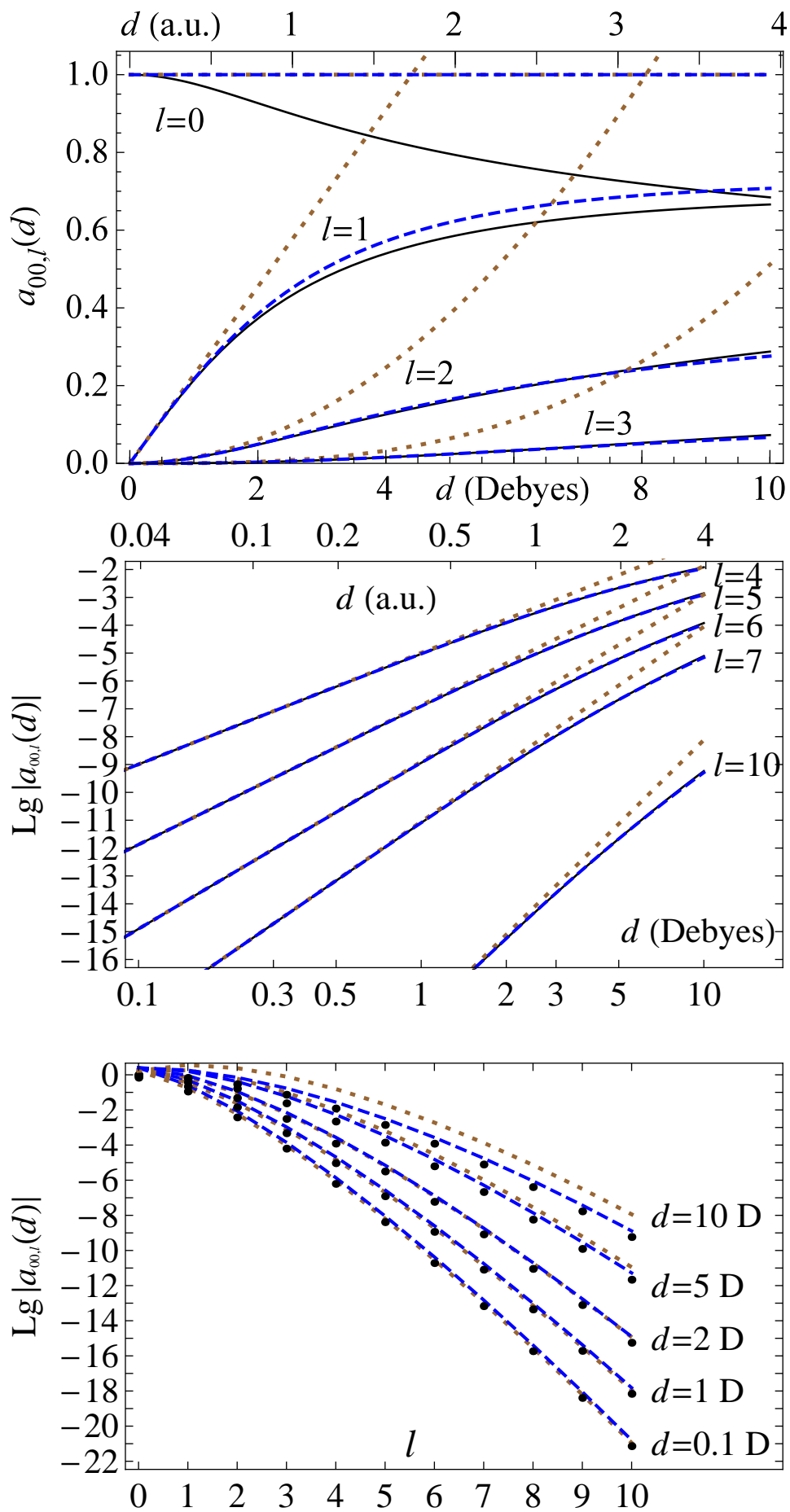


Рис. Д.3. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 0, \lambda = 0$

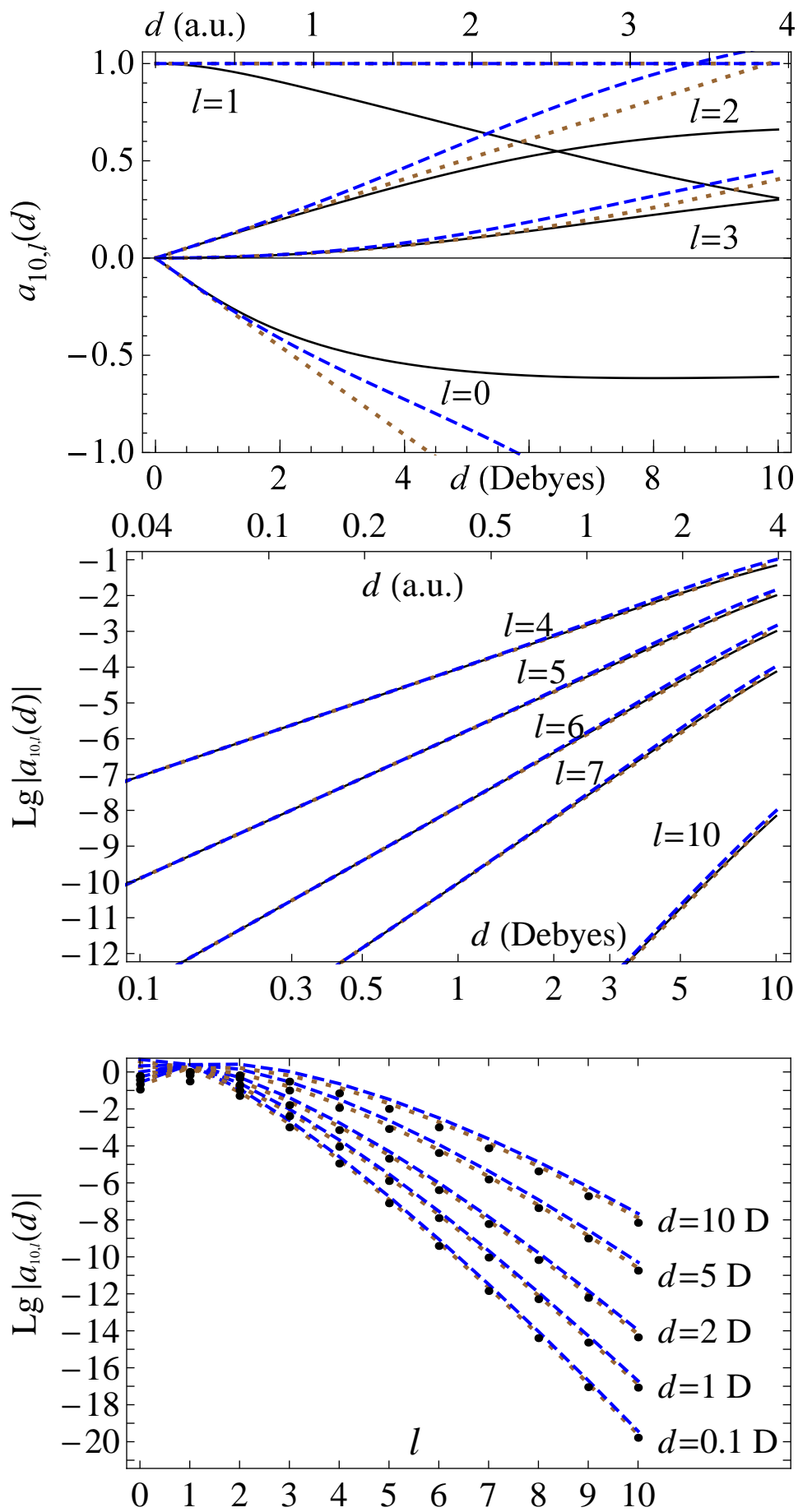
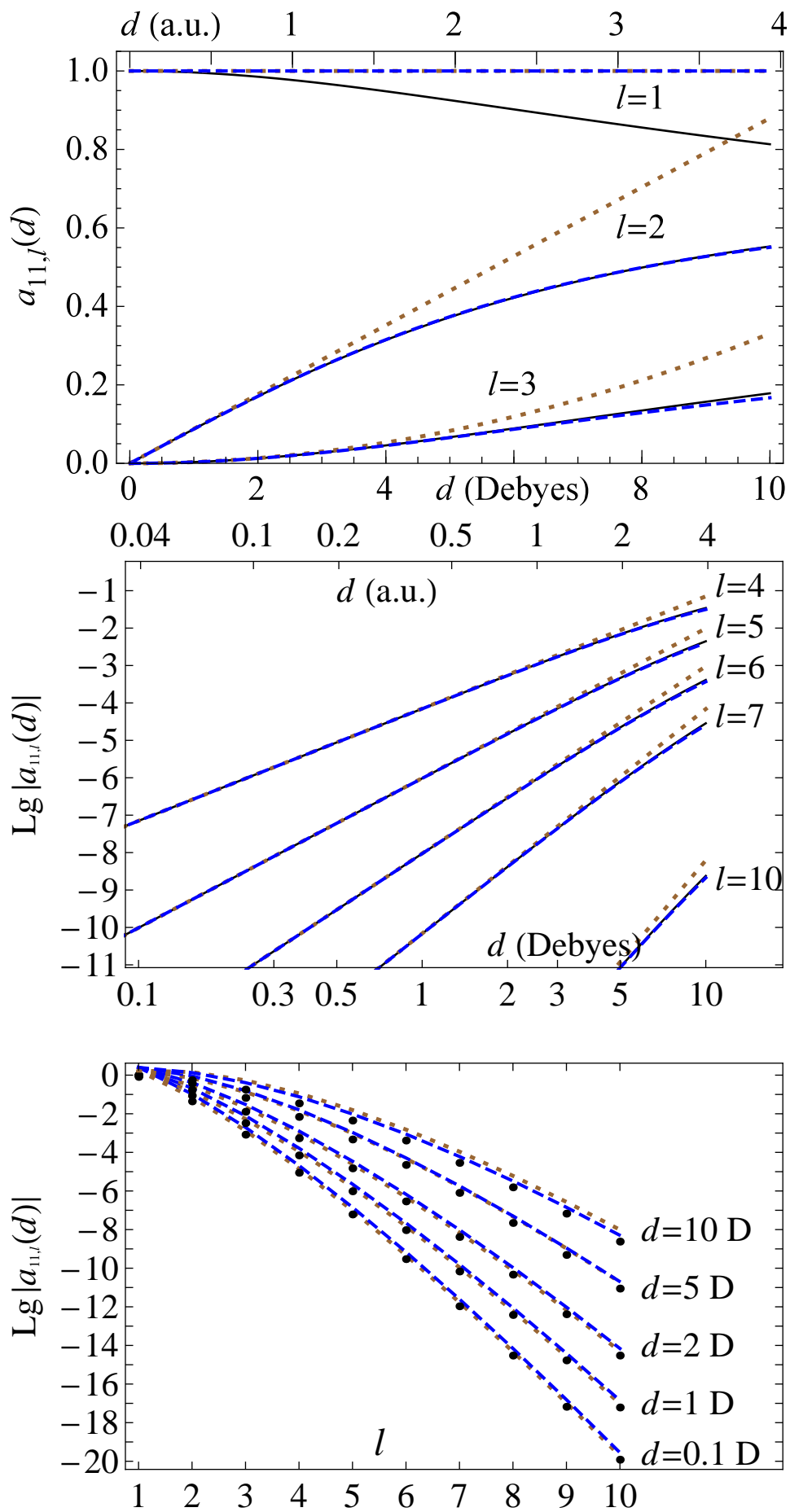


Рис. Д.4. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 1, \lambda = 0$

Рис. Д.5. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 1, \lambda = 1$

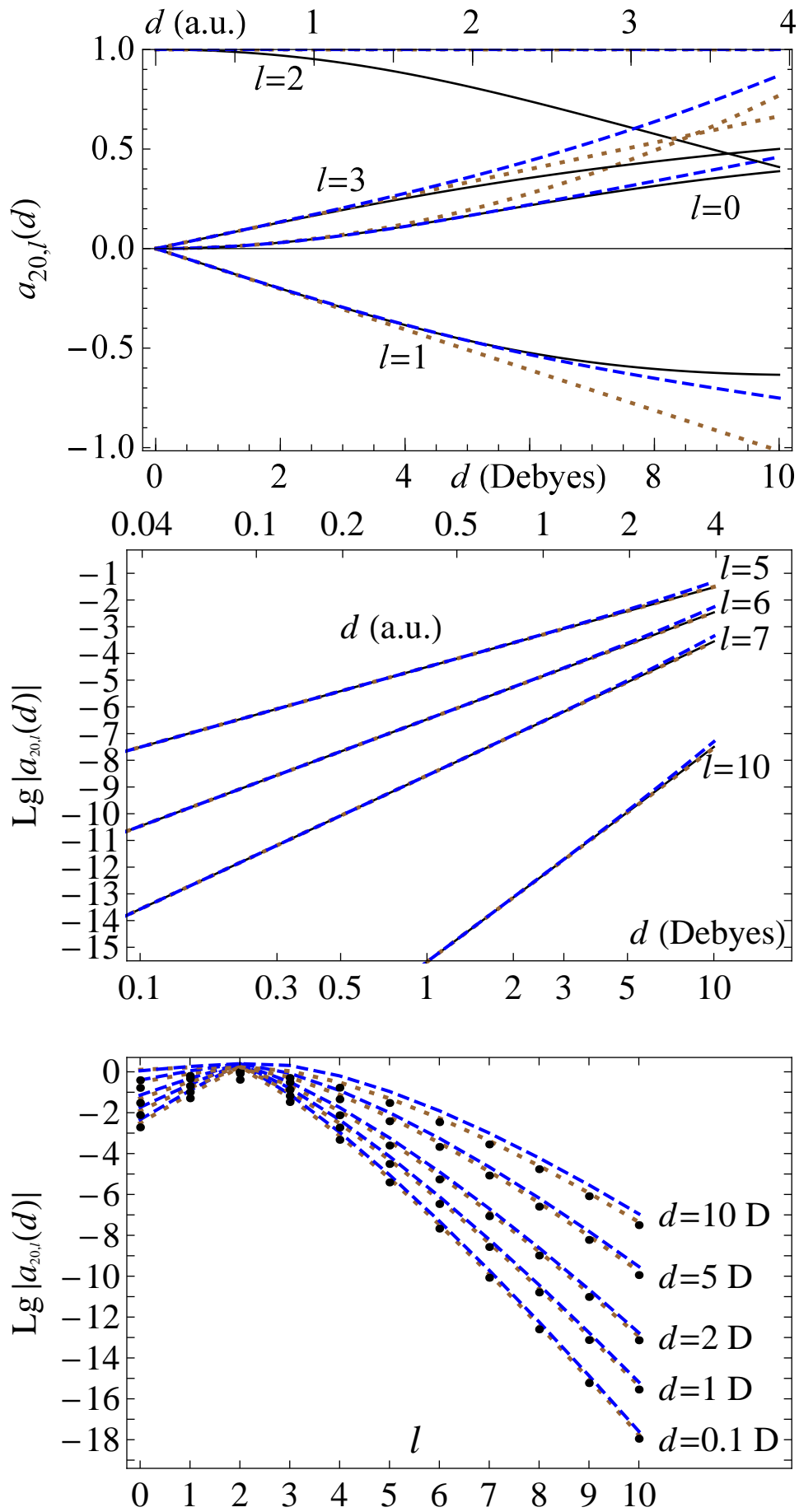


Рис. Д.6. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 2, \lambda = 0$

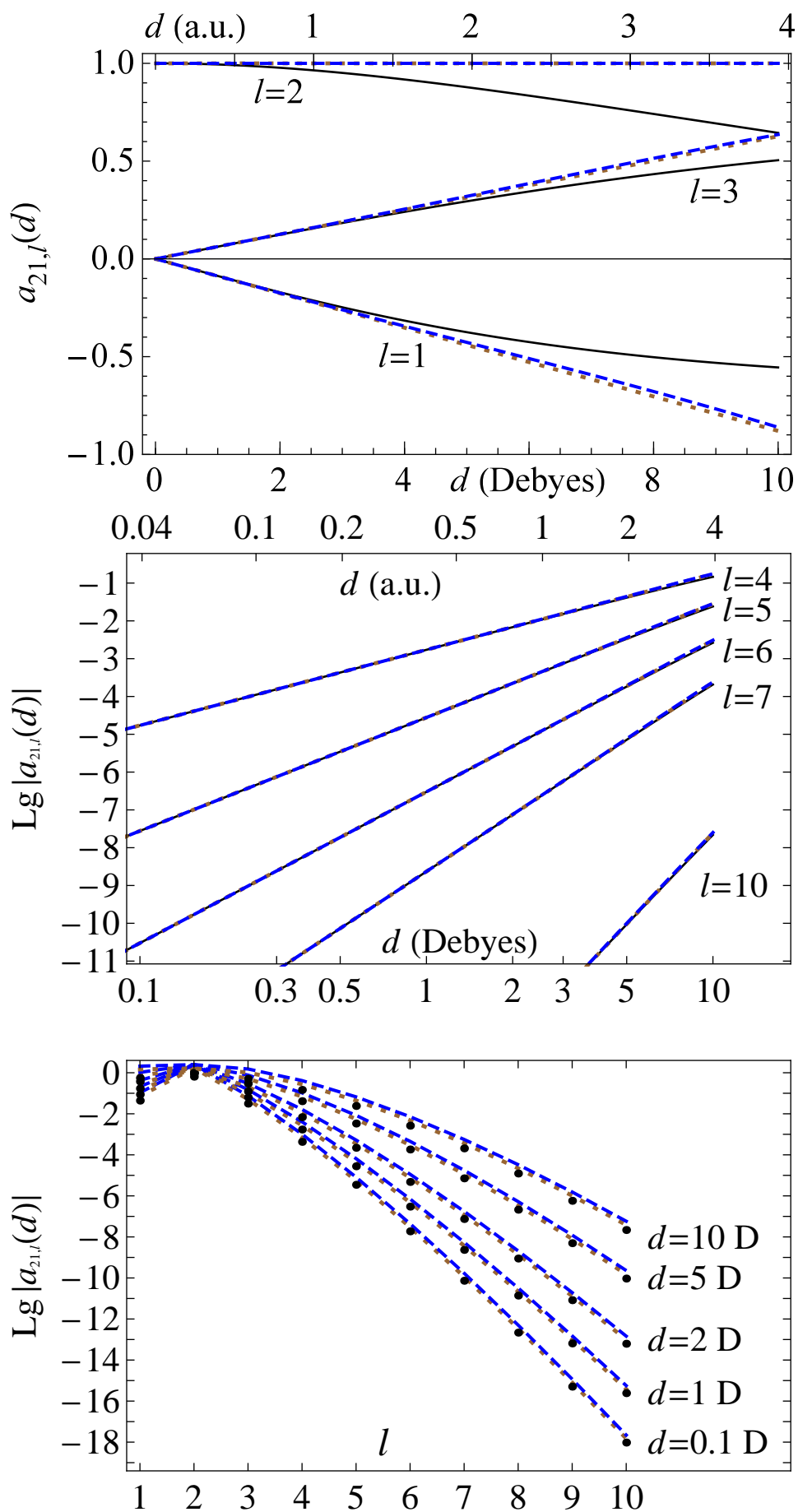


Рис. Д.7. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 2, \lambda = 1$

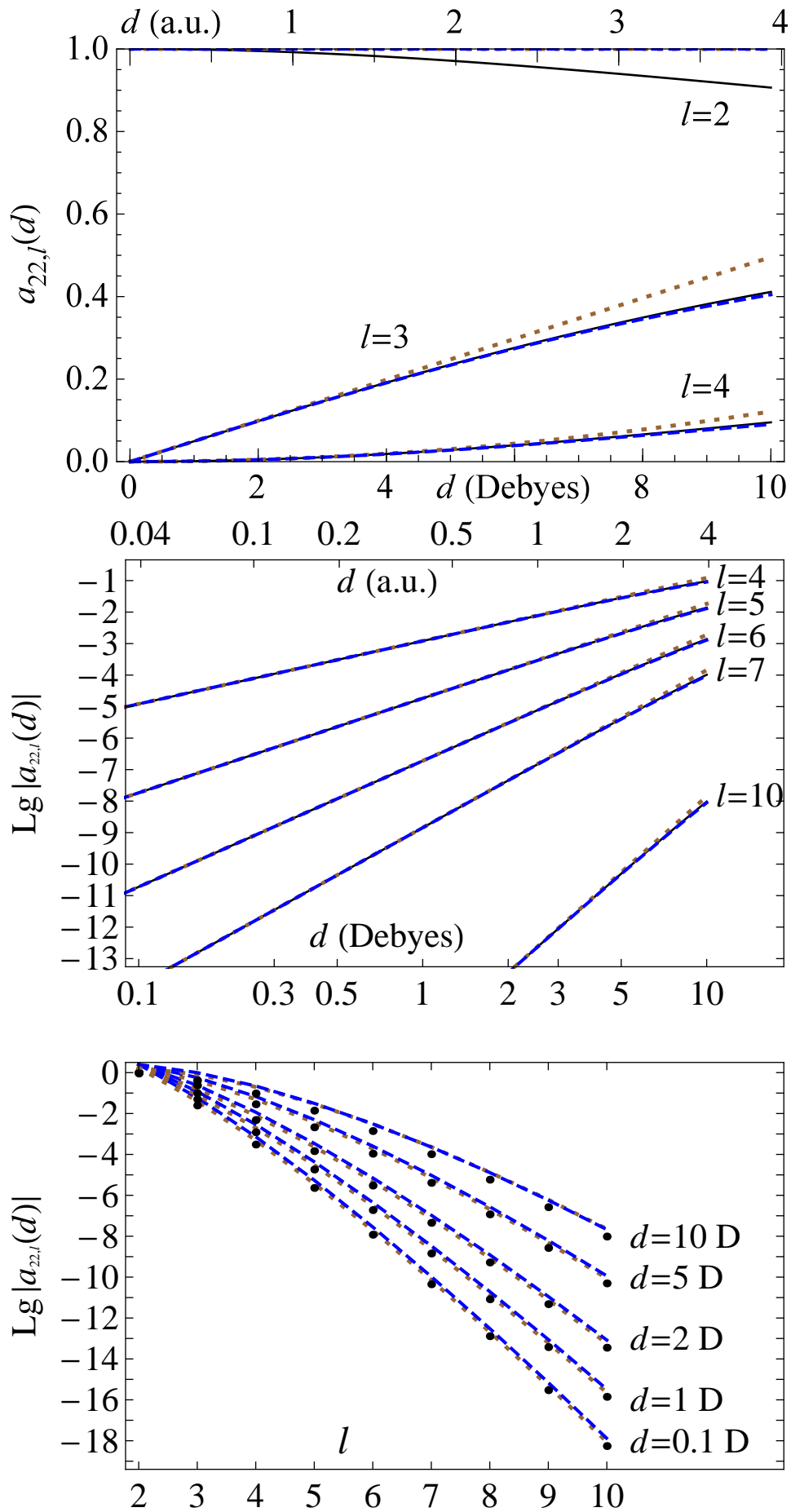


Рис. Д.8. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 2, \lambda = 2$

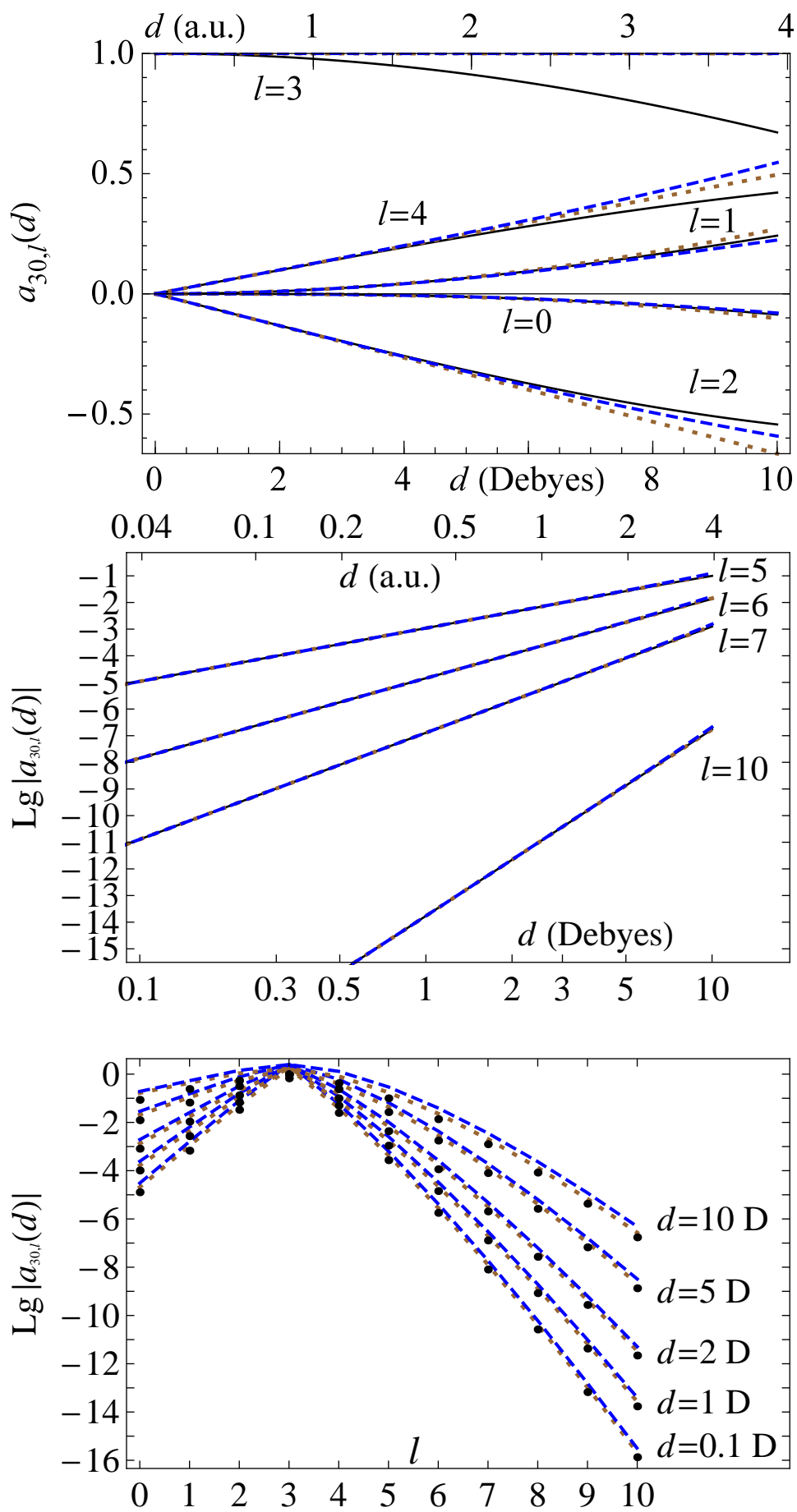


Рис. Д.9. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 3, \lambda = 0$

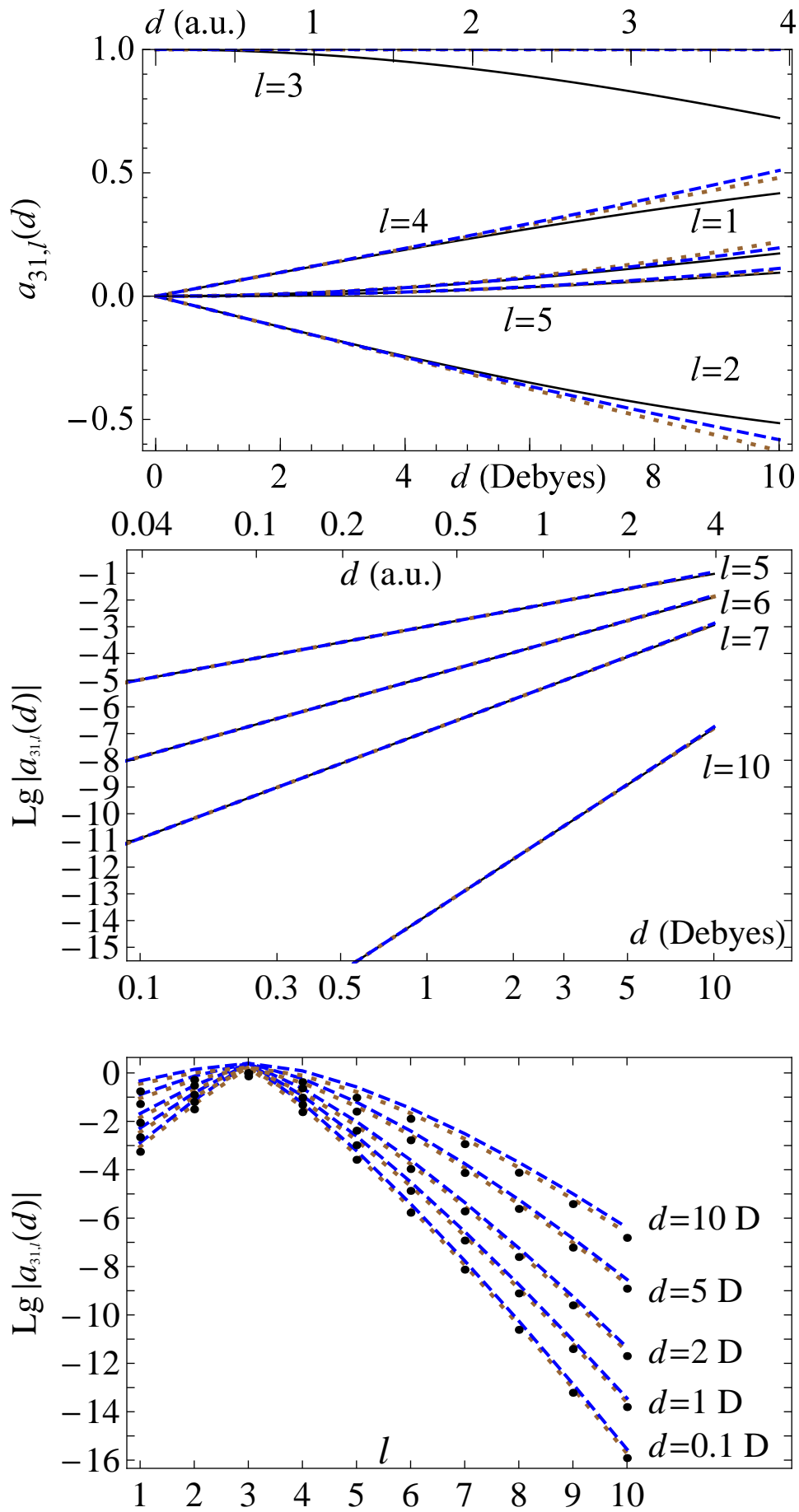


Рис. Д.10. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 3, \lambda = 1$

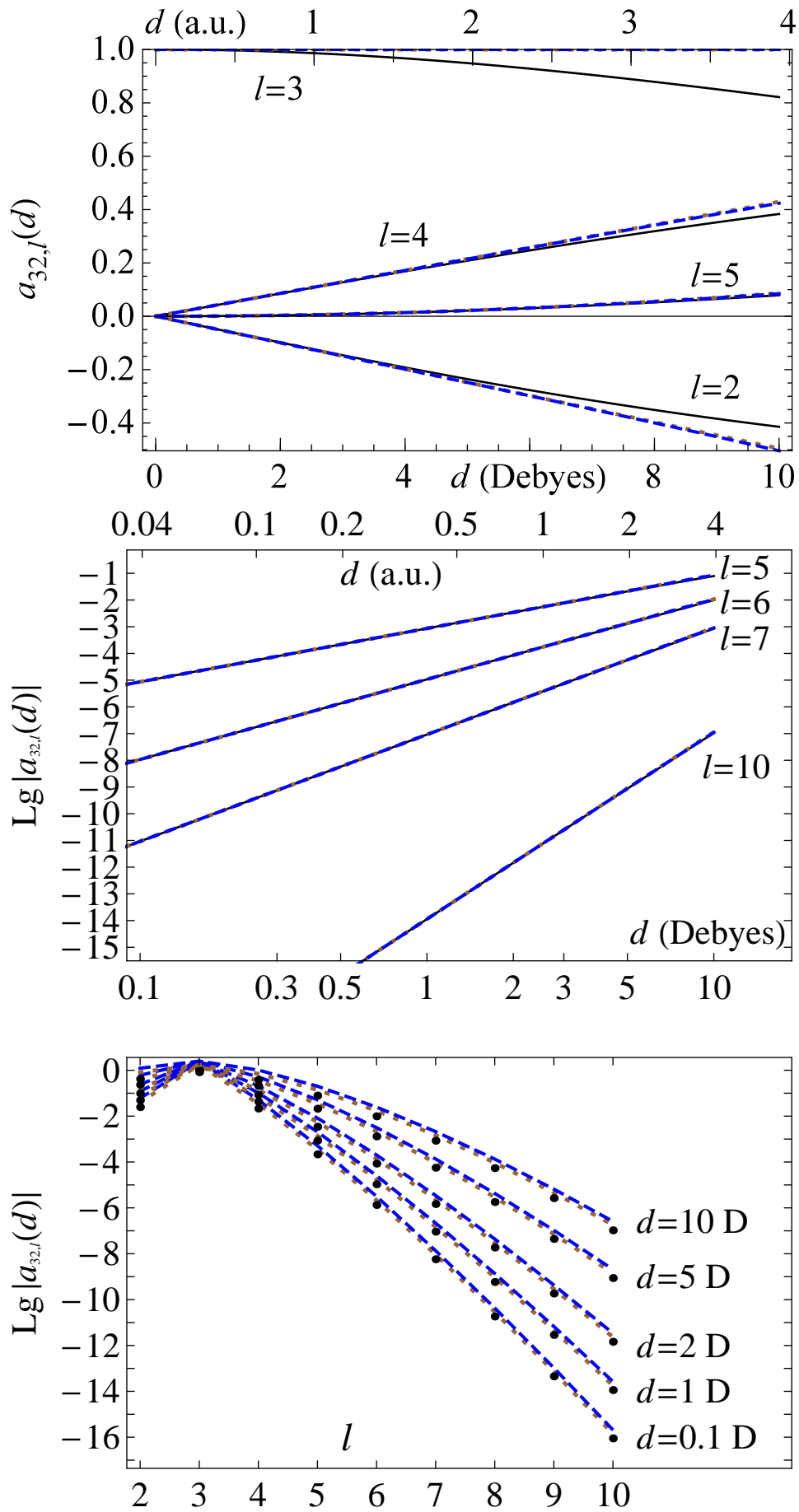


Рис. Д.11. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 3, \lambda = 2$

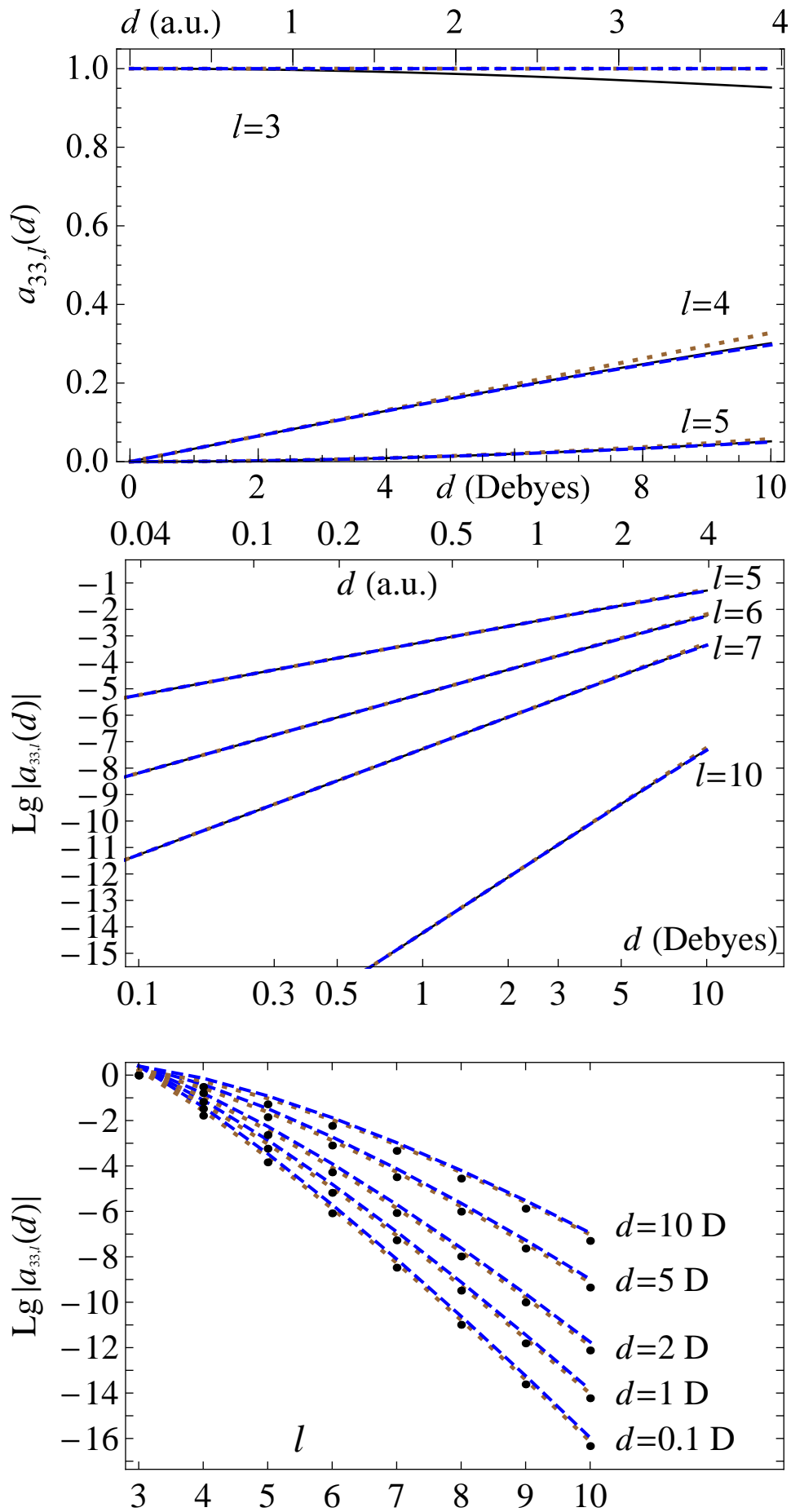


Рис. Д.12. Коэффициенты l -перемешивания $a_{\ell\lambda,l}(d)$ для $\ell = 3, \lambda = 3$

Д.3. Графики диполь-сферических функций $Z_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)$

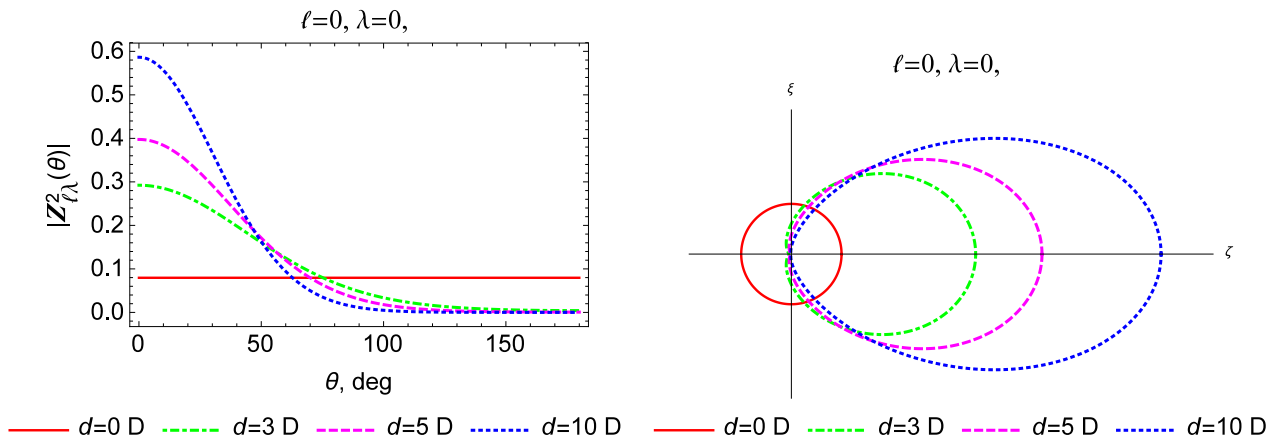


Рис. Д.13. Диполь-сферические функции $|Z_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 0, \lambda = 0$

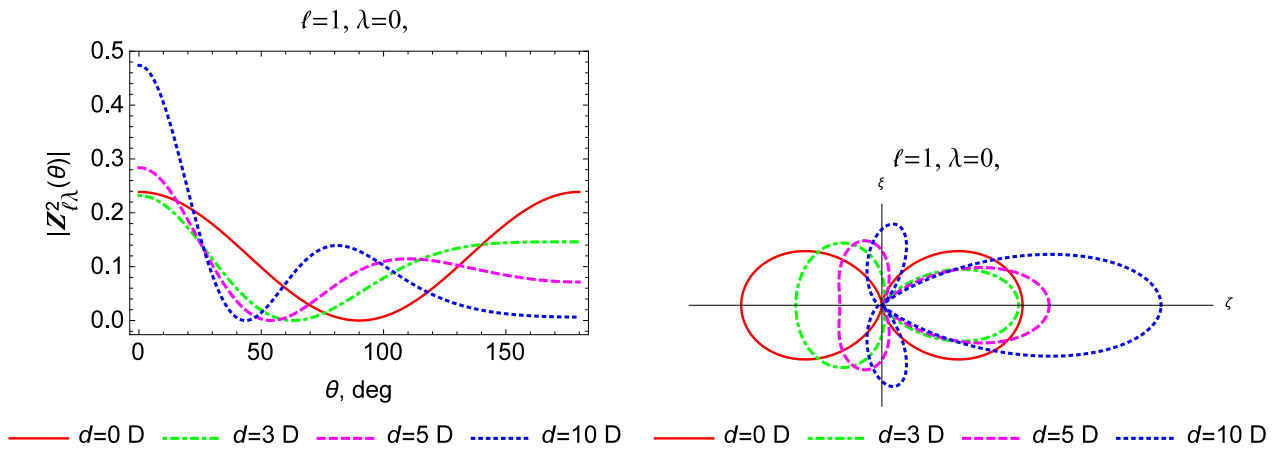


Рис. Д.14. Диполь-сферические функции $|Z_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 1, \lambda = 0$

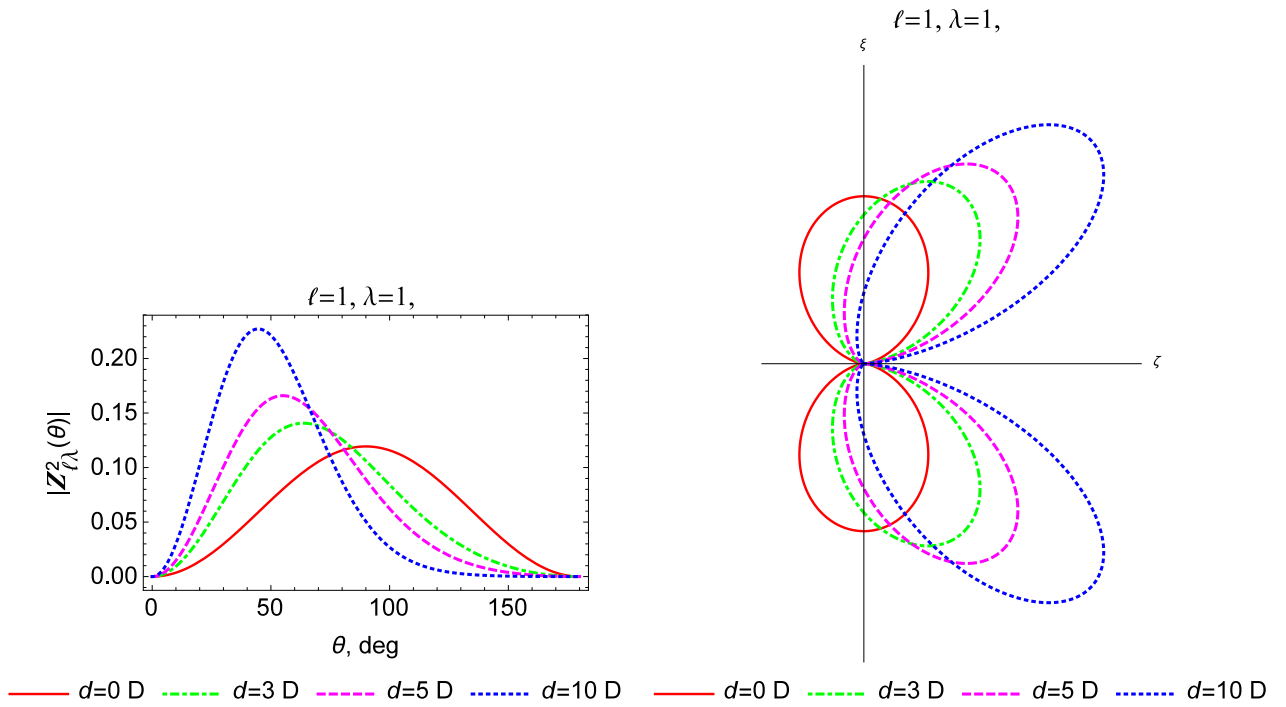


Рис. Д.15. Диполь-сферические функции $|Z_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 1, \lambda = 1$

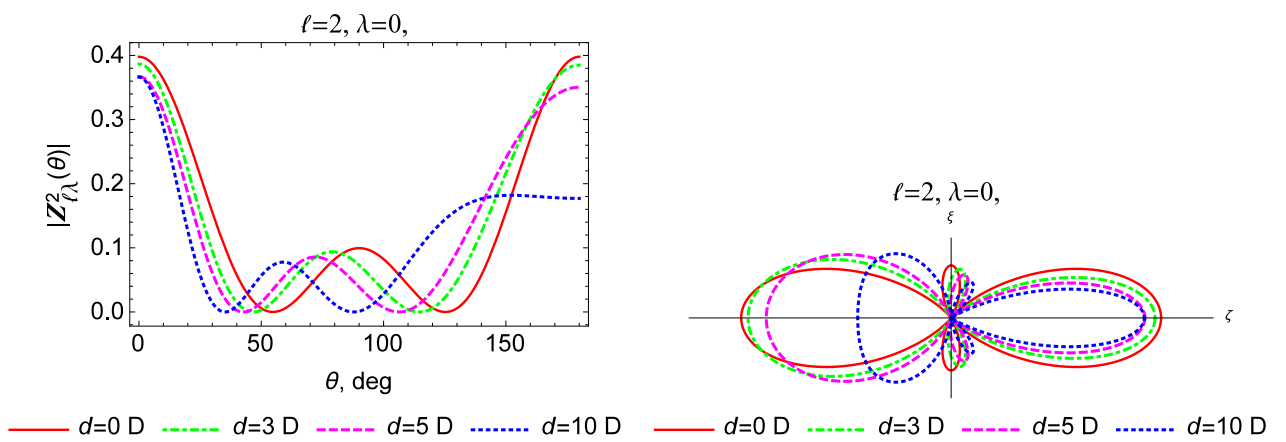


Рис. Д.16. Диполь-сферические функции $|Z_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 2, \lambda = 0$

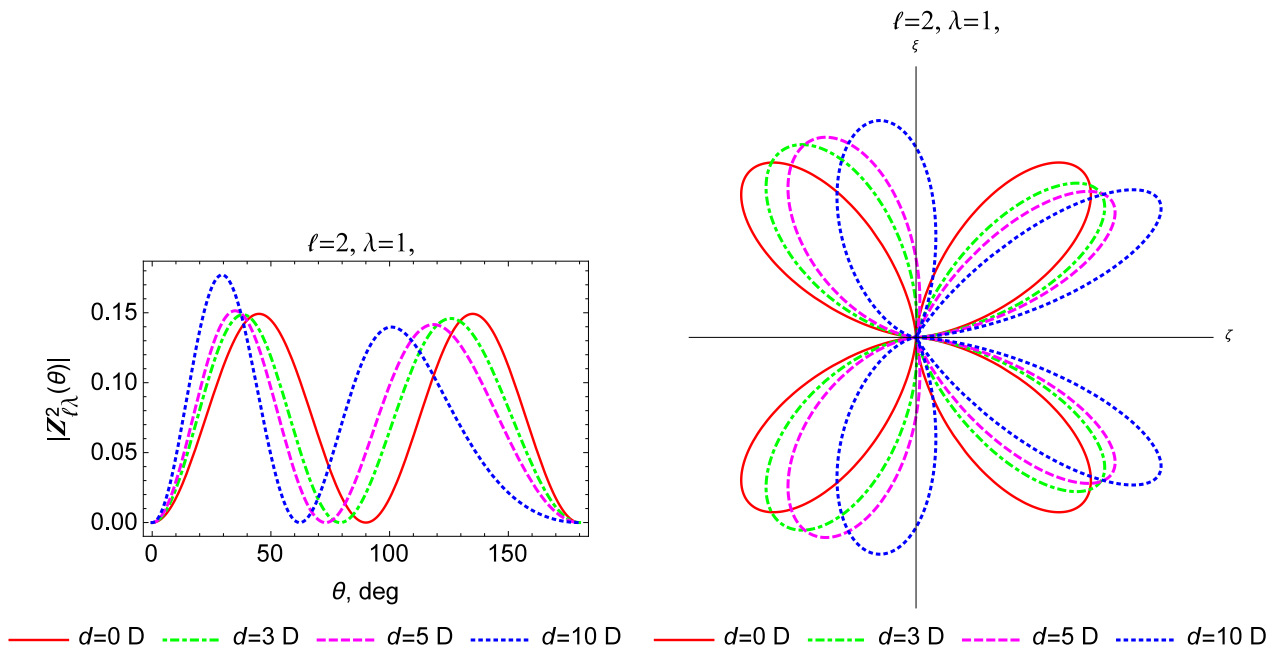


Рис. Д.17. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 2, \lambda = 1$

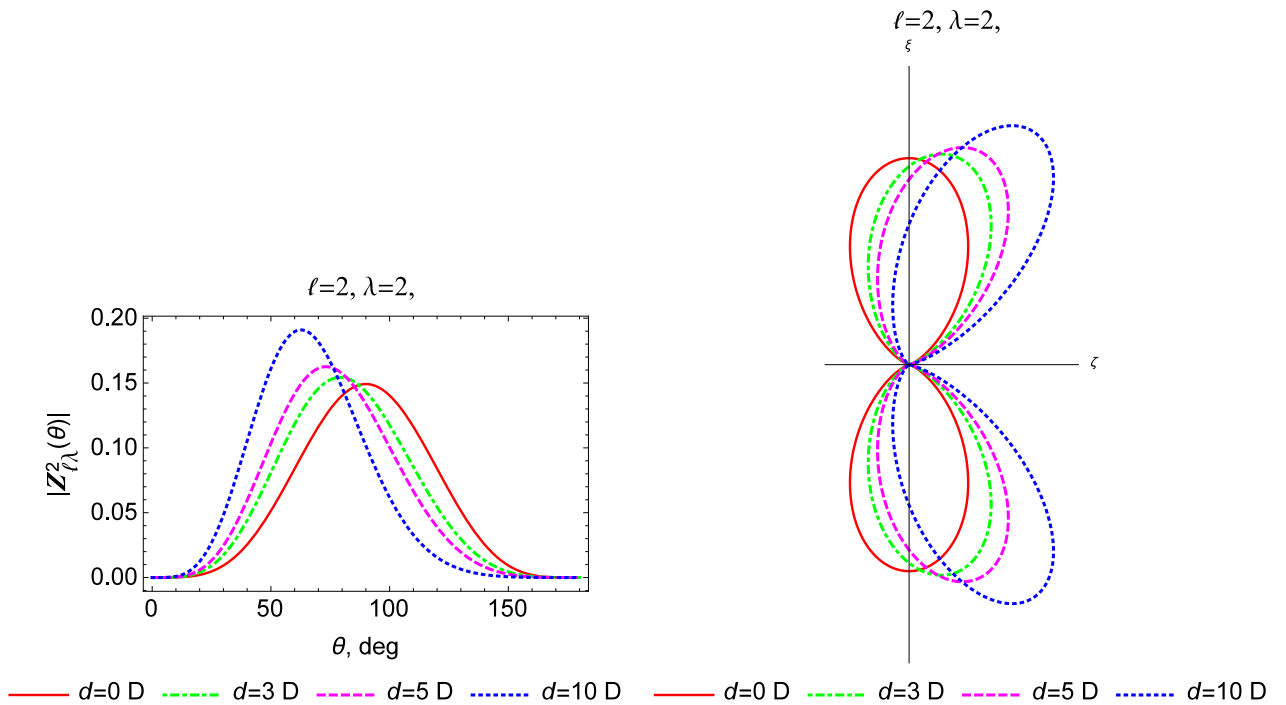


Рис. Д.18. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 2, \lambda = 2$

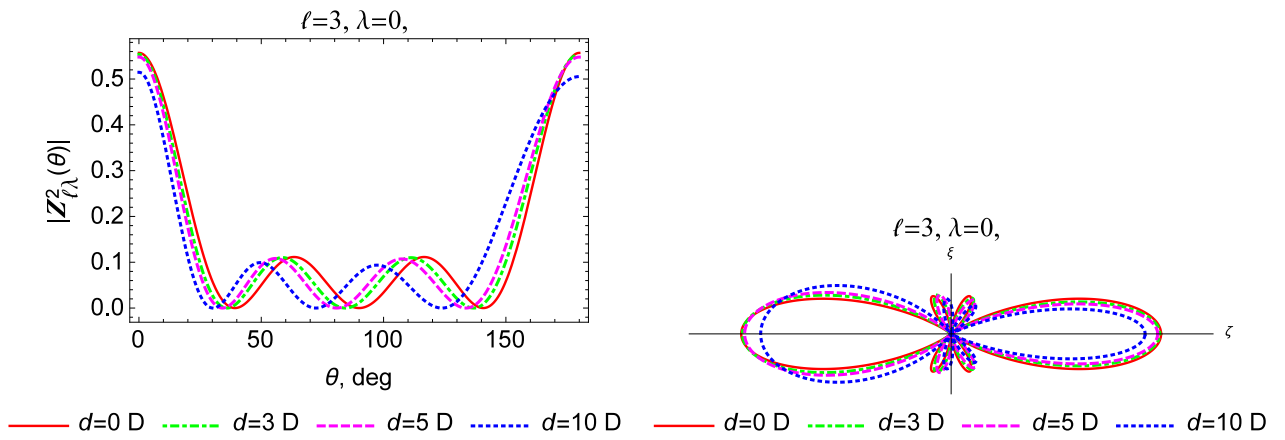


Рис. Д.19. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 3, \lambda = 0$

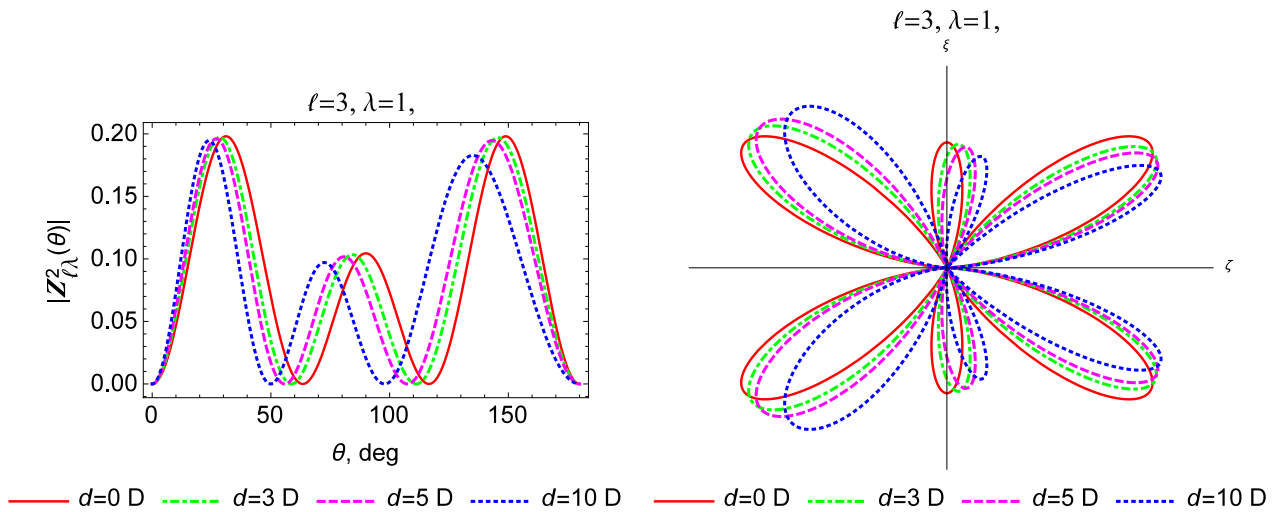


Рис. Д.20. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 3, \lambda = 1$

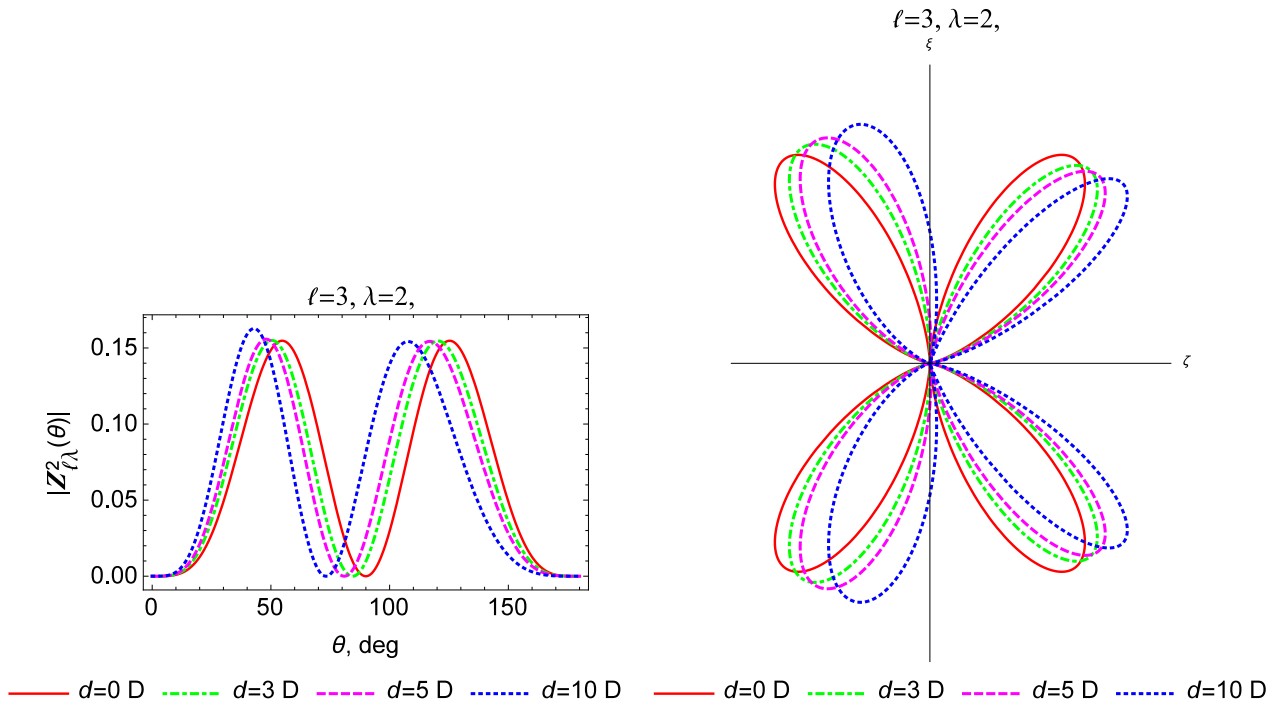


Рис. Д.21. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 3, \lambda = 2$

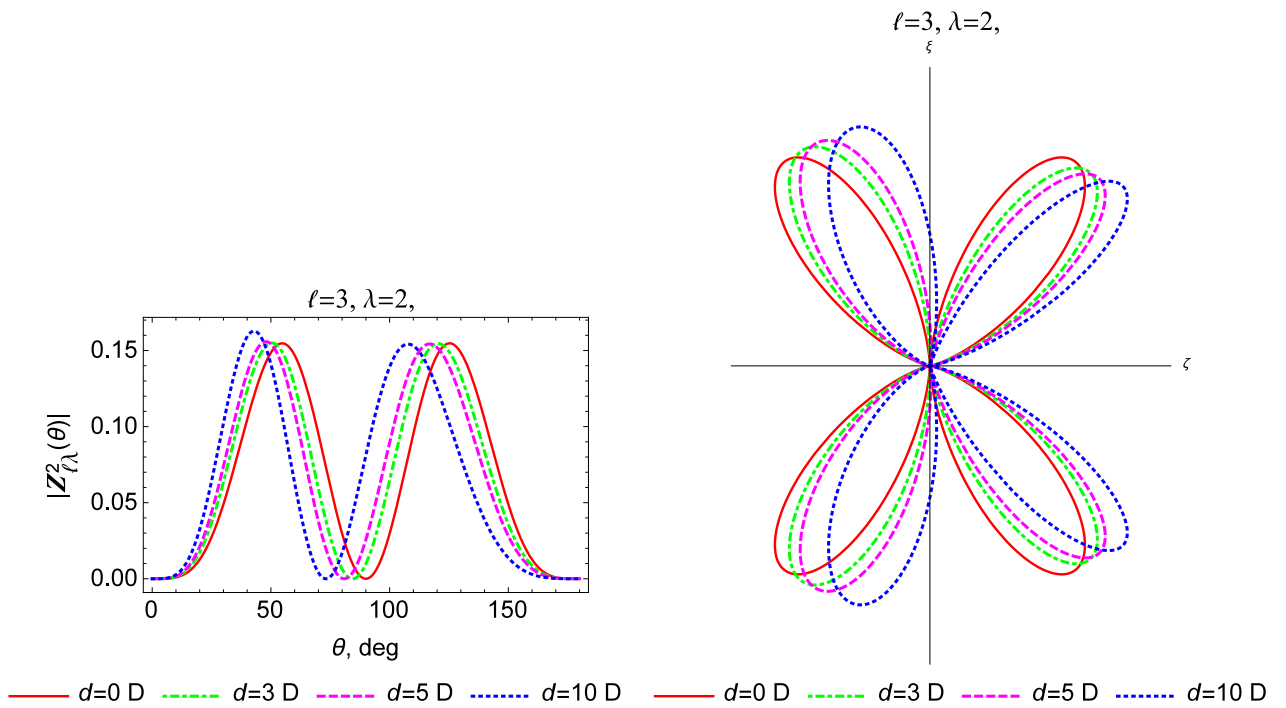


Рис. Д.22. Диполь-сферические функции $|\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi = 0)|^2$ для $\ell = 3, \lambda = 3$

Приложение E

Матричные элементы в кулоноподобном приближении

Как хорошо известно, радиальное движение электрона в чисто-кулоновском (или водородоподобном) потенциале описывается уравнением Шрёдингера

$$\hat{H}^C R^C(r) = \varepsilon_n^C R^C(r), \quad (\text{E.1})$$

$$\hat{H}^C = -\frac{\hbar^2}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}, \quad 0 < r < \infty, \quad (\text{E.2})$$

собственные значения которого выражаются формулой Ридберга (1.2):

$$\varepsilon_n^C = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \text{где} \quad (\text{E.3})$$

$$n = n_r + l + 1 \quad (\text{E.4})$$

— эффективное главное квантовое число электрона, n_r — радиальное квантовое число, равное количеству узлов волновой функции $R^C(r)$ на полуоси $0 < r < \infty$.

В этом разделе будет рассматриваться аналитическая модель для радиальных функций электрона, которую, в отличие от чисто-кулоновской (E.2) будем называть квазикулоновской или кулоноподобной; часто употребляются термины “модельный потенциал” Саймонса [205], Фьюса [565] или Кратцера [566]). В качестве радиальных функций в этой квазикулоновской модели принимаются решения задачи

$$\hat{H}_{\text{C-like}} R(r) = \varepsilon R(r), \quad (\text{E.5})$$

$$\hat{H}_{\text{C-like}} = -\frac{\hbar^2}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\ell^*(\ell^* + 1)}{2r^2}, \quad 0 < r < \infty \quad (\text{E.6})$$

с квазикулоновским гамильтонианом (E.6), отличающимся от чисто-кулоновского (E.2) добавкой $\frac{B_l}{2r^2}$:

$$\hat{H}_{\text{C-like}} = \hat{H}^{\text{C}} + \frac{B_l}{2r^2}. \quad (\text{E.7})$$

Для дальнейшего удобства в (E.6) введено нецелое эффективное орбитальное число ℓ^* , определённое согласно

$$\ell^*(\ell^* + 1) = B_l + l(l + 1). \quad (\text{E.8})$$

При этом будем предполагать отсутствие “падения на центр”, что эквивалентно $B_l + l(l + 1) > -\frac{1}{4}$ [88]. Для “не падающих на центр” состояний эффективное орбитальное число положительно и

$$\ell^* > -\frac{1}{2}. \quad (\text{E.9})$$

Собственные значения ε квазикулоновского гамильтониана выражаются той же формулой Ридберга:

$$\varepsilon_{n_r \ell^*} = -\frac{1}{2\nu_{n_r \ell^*}^2} = -\frac{Z^2}{2(n_{n_r \ell^*}^*)^2} = -\frac{Z^2}{2(n - \mu_l)^2}, \quad (\text{E.10})$$

где, в отличие от чисто-кулоновского случая (E.3), эффективное главное квантовое число

$$n_{n_r \ell^*}^* = Z\nu_{n_r \ell^*} = n_r + \ell^* + 1 \quad (\text{E.11})$$

нецелое, но радиальное квантовое число n_r по-прежнему равно количеству узлов собственной функции $R(r)$ на полуоси $0 < r < \infty$. Отметим, что входящий в формулу Ридберга (1.2) и (E.10) квантовый дефект

$$\mu_l = n_{n_r \ell^*}^* - n = l - \ell^* \quad (\text{E.12})$$

определяется дробной частью эффективного главного (и орбитального) квантового числа.

Несмотря на отсутствие ясного физического смысла потенциального слагаемого вида $\frac{B_l}{2r^2}$ для атомов, оно в определённой степени учитывает отличия реального потенциала от кулоновского (например, многочастичные эффекты), и “модельный потенциал” (E.6) успешно используется в атомно-молекулярных расчётах в течение уже почти столетия [205, 206, 371, 373, 565–571]. Главным достоинством этой модели является тот факт, что квазикулоновская волновая функция может быть выражена аналитически через полиномы Лагерра, вырожденную гипергеометрическую функцию ${}_1F_1$ или функцию Уиттекера M от переменной $z = \frac{2r}{v_{n_r, \ell^*}}$ [267]:

$$R_{n_r, \ell^*}(r) = \frac{2z^{\ell^*} e^{-z/2}}{Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r, \ell^*}^2} \sqrt{\frac{n_r!}{\Gamma(n_r + 2\ell^* + 2)}} L_{n_r}^{2\ell^*+1}(z); \quad (\text{E.13a})$$

$$= \frac{2z^{\ell^*} e^{-z/2}}{Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r, \ell^*}^2 \Gamma(2\ell^* + 2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n_r + 2\ell^* + 2)}{n_r!}} {}_1F_1 \left(\begin{matrix} -n_r \\ 2\ell^* + 2 \end{matrix} \middle| z \right) \quad (\text{E.13b})$$

$$= \frac{2}{z Z^{\frac{1}{2}} v_{n_r, \ell^*}^2 \Gamma(2\ell^* + 2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n_r + 2\ell^* + 2)}{n_r!}} M_{Zv_{n_r, \ell^*}, \ell^* + \frac{1}{2}}(z). \quad (\text{E.13c})$$

Выражения (E.13) отличаются от соответствующих чисто-кулоновских функций [37] лишь нецелым значением параметра ℓ^* .

В этом разделе будут использоваться гипергеометрические функции разных порядков, поэтому дадим выражение для обобщённой гипергеометрической функции (см. также определение (D.4) символа Похгаммера)

$${}_pF_q \left(\begin{matrix} a_1, \dots, a_p \\ b_1, \dots, b_q \end{matrix} \middle| z \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a_1)_k \dots (a_p)_k}{(b_1)_k \dots (b_q)_k} \frac{z^k}{k!}. \quad (\text{E.14})$$

Обратим внимание, что выражение (E.14) не меняется при любых перестановках внутри списков параметров $\{a_1, \dots, a_p\}$ и $\{b_1, \dots, b_q\}$. Пользуясь определением вырожденной гипергеометрической функции

$${}_1F_1 \left(\begin{matrix} a \\ b \end{matrix} \middle| z \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(b)_k} \frac{z^k}{k!} \quad (\text{E.15})$$

как частного случая (E.14) при $p = q = 1$, вычислим на функциях (E.13b) матричные элементы от степени r^s :

$$\langle n_{r1}\ell_1^* | r^s | n_{r1}\ell_2^* \rangle = \int_0^\infty dr r^{s+2} R_{n_{r1}\ell_1^*}(r) R_{n_{r2}\ell_2^*}(r) \quad (\text{E.16})$$

$$= \frac{1}{4(Z_1 Z_2)^{\frac{1}{2}}} \frac{(2/\nu_1)^{\ell_1^*+2}}{\Gamma(2\ell_1^*+2)} \frac{(2/\nu_2)^{\ell_2^*+2}}{\Gamma(2\ell_2^*+2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n_{r1}+2\ell_1^*+2)\Gamma(n_{r2}+2\ell_2^*+2)}{n_{r1}! n_{r2}!}} \quad (\text{E.17})$$

$$\times \sum_{k_1, k_2=0}^\infty \frac{(-n_{r1})_{k_1} (2/\nu_1)^{k_1}}{k_1! (2\ell_1^*+2)_{k_1}} \frac{(-n_{r2})_{k_2} (2/\nu_2)^{k_2}}{k_2! (2\ell_2^*+2)_{k_2}} \int_0^\infty dr r^{\ell_1^*+\ell_2^*+s+2+k_1+k_2} \exp\left(-\frac{r}{\nu_1} - \frac{r}{\nu_2}\right).$$

Здесь и далее величины $\nu_{1,2}$ определяются формулой (E.11). Вычисляя интеграл по r

$$\int_0^\infty dr r^{\ell_1^*+\ell_2^*+s+2+k_1+k_2} \exp\left(-\frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1 \nu_2} r\right)$$

$$= \left(\frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}\right)^{\ell_1^*+\ell_2^*+s+3+k_1+k_2} \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + k_1 + k_2)$$

$$= \left(\frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}\right)^{\ell_1^*+\ell_2^*+s+3+k_1+k_2} (\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)_{k_1+k_2} \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3) \quad (\text{E.18})$$

и пользуясь выражением двойного гипергеометрического ряда

$$F_2\left(\begin{matrix} a; b_1, b_2 \\ c_1, c_2 \end{matrix} \middle| x_1, x_2\right) = \sum_{k_1, k_2=0}^\infty (a)_{k_1+k_2} \frac{(b_1)_{k_1}}{k_1! (c_1)_{k_1}} \frac{(b_2)_{k_2}}{k_2! (c_2)_{k_2}} x_1^{k_1} x_2^{k_2} \quad (\text{E.19})$$

через гипергеометрическую функцию Аппеля [288, (5.7.1.7)], получим

$$\langle Z_1 \nu_1 n_{r1} \ell_1^* | r^s | Z_2 \nu_2 n_{r2} \ell_2^* \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2}\right)^{s-1} \left(\frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}\right)^{\ell_2^*+2} \left(\frac{2\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}\right)^{\ell_1^*+2}$$

$$\times \sqrt{\frac{\Gamma(n_{r1}+2\ell_1^*+2)\Gamma(n_{r2}+2\ell_2^*+2)}{n_{r1}! n_{r2}! Z_1 Z_2} \frac{\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)}{\Gamma(2\ell_1^*+2)\Gamma(2\ell_2^*+2)}}$$

$$\times F_2\left(\begin{matrix} \ell_1^* + \ell_2^* + s + 3; -n_{r1}, -n_{r2} \\ 2\ell_1^* + 2, 2\ell_2^* + 2 \end{matrix} \middle| \frac{2\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}, \frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}\right). \quad (\text{E.20})$$

В силу соотношения (E.11), из пары параметров $\{Z, \nu\}$ в обкладках матричного элемента (E.20) лишь один является независимым.

Вычислим матричные элементы (E.20), диагональные по $\nu_1 = \nu_2 = \nu$. Как нетрудно видеть, в этом случае оба аргумента функции Аппеля равны единице, что позволяет записать её в виде однократной суммы произведений гамма-функций. Для этого воспользуемся выражением [572, (6.7.2.1)] функции Аппеля через гипергеометрические функции Гаусса ${}_2F_1$:

$$F_2 \left(\begin{matrix} a; b_1, b_2 \\ c_1, c_2 \end{matrix} \middle| x_1, x_2 \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k (b_1)_k (b_2)_k}{k! (c_1)_k (c_2)_k} x_1^k x_2^k \times {}_2F_1 \left(\begin{matrix} a+k, b_1+k \\ c_1+k \end{matrix} \middle| x_1 \right) {}_2F_1 \left(\begin{matrix} a+k, b_2+k \\ c_2+k \end{matrix} \middle| x_2 \right). \quad (\text{E.21})$$

Полагая $x_1 = x_2 = 1$ в (E.21) с учётом выражения [572, (7.3.5.4)] для гипергеометрической функции Гаусса от единичного аргумента

$${}_2F_1 \left(\begin{matrix} a, -n_r \\ c \end{matrix} \middle| 1 \right) = \frac{(c-a)_{n_r}}{(c)_{n_r}}, \quad n_r \in \mathbb{N} \quad (\text{E.22})$$

имеем

$$\begin{aligned} F_2 \left(\begin{matrix} a; -n_{r1}, -n_{r2} \\ c_1, c_2 \end{matrix} \middle| 1, 1 \right) &= \sum_{k=0}^{\min(n_{r1}, n_{r2})} \frac{(a)_k (-n_{r1})_k (-n_{r2})_k (c_1 - a)_{n_{r1}-k} (c_2 - a)_{n_{r2}-k}}{k! (c_1)_k (c_2)_k (c_1 + k)_{n_{r1}-k} (c_2 + k)_{n_{r2}-k}} \\ &= \sum_{k=0}^{\min(n_{r1}, n_{r2})} \frac{\Gamma(a+k) \Gamma(c_1) \Gamma(c_2) (-n_{r1})_k (-n_{r2})_k}{k! \Gamma(a) \Gamma(c_1 + k) \Gamma(c_2 + k)} \\ &\times \frac{\Gamma(c_1 - a + n_{r1} - k) \Gamma(c_1 + k) \Gamma(c_2 - a + n_{r2} - k) \Gamma(c_2 + k)}{\Gamma(c_1 + n_{r1}) \Gamma(c_1 - a) \Gamma(c_2 + n_{r2}) \Gamma(c_2 - a)}. \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

Дальнейшие преобразования проводятся с помощью формулы [288, (1.2.4)] (см. такж. [573, Приложение I.2])

$$\frac{\Gamma(b+m)}{\Gamma(b)} = (-1)^m \frac{\Gamma(1-b)}{\Gamma(1-b-m)}, \quad m \in \mathbb{N}, \quad (\text{E.24})$$

которая легко выводится из свойства дополненности гамма-функции

$$\Gamma(b) = \frac{\pi}{\Gamma(1-b) \sin \pi b}. \quad (\text{E.25})$$

Полагая в (E.24) сначала $m = k - n_{r1,2}$ и $b = c_{1,2} - a$, а затем $m = k$ и $b = -n_{r1,2}$, получим:

$$\frac{\Gamma(c_{1,2} - a + n_{r1,2} - k)}{\Gamma(c_{1,2} - a)} = (-1)^{k-n_{r1,2}} \frac{\Gamma(a - c_{1,2} + 1)}{\Gamma(a - c_{1,2} + 1 - n_{r1,2} + k)}, \quad (\text{E.26a})$$

$$(-n_{r1,2})_k = \frac{\Gamma(k - n_{r1,2})}{\Gamma(-n_{r1,2})} = (-1)^k \frac{\Gamma(1 + n_{r1,2})}{\Gamma(1 + n_{r1,2} - k)} = (-1)^k \frac{n_{r1,2}!}{(n_{r1,2} - k)!}. \quad (\text{E.26b})$$

Подстановка соотношений (E.26) в (E.23) даёт

$$\begin{aligned} & F_2(a; -n_{r1}, -n_{r2}; c_1, c_2; 1, 1) \\ &= \frac{(-1)^{n_{r1}+n_{r2}} \Gamma(c_1) n_{r1}! \Gamma(c_2) n_{r2}!}{\Gamma(a) \Gamma(c_1 + n_{r1}) \Gamma(c_2 + n_{r2})} \Gamma(a - c_1 + 1) \Gamma(a - c_2 + 1) \quad (\text{E.27}) \\ &\times \sum_{k=0}^{\min(n_{r1}, n_{r2})} \frac{\Gamma(a + k)}{k!(n_{r1} - k)!(n_{r2} - k)! \Gamma(a - c_1 + 1 - n_{r1} + k) \Gamma(a - c_2 + 1 - n_{r2} + k)}. \end{aligned}$$

Полагая в (E.27) $a = s + \ell_1^* + \ell_2^* + 3$ и $c_{1,2} = 2\ell_{1,2}^* + 2$, получаем из общей формулы (E.20) выражение для диагональных по $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ матричных элементов:

$$\langle Z_1 \nu n_{r1} \ell_1^* | r^s | Z_2 \nu n_{r2} \ell_2^* \rangle = \frac{(-1)^{n_{r1}+n_{r2}} (\nu/2)^{s-1} \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3) \sqrt{n_{r1}! n_{r2}!}}{4 \sqrt{Z_1 Z_2} \sqrt{\Gamma(n_{r1} + 2\ell_1^* + 2) \Gamma(n_{r2} + 2\ell_2^* + 2)}} \mathfrak{S}(s) \quad (\text{E.28a})$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}(s) &= \sum_{k=0}^{\min(n_{r1}, n_{r2})} \frac{\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + k)}{k!(n_{r1} - k)!(n_{r2} - k)! \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)} \quad (\text{E.28b}) \\ &\times \frac{\Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2) \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2)}{\Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2 + k - n_{r1}) \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 + k - n_{r2})}. \end{aligned}$$

Заметим, что выражение (E.28) можно также получить, вычисляя интегралы в диагональных по $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ матричных элементах (E.16) на функциях Уиттекера (E.13с) с помощью формулы [572, (2.19.23.6)]

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty x^{\alpha-1} M_{\nu+m+\frac{1}{2}, \nu}(cx) M_{\sigma+n+\frac{1}{2}, \sigma}(cx) dx = \frac{(-1)^{n+m} m! \Gamma(\alpha + \nu - \sigma + 1)}{c^\alpha (2\nu + 1)_m (2\sigma + 1)_n} \quad (\text{E.29}) \\ & \times \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \binom{\alpha - \nu + \sigma}{m - k} \frac{\Gamma(\alpha + \nu + \sigma + k + 1)}{\Gamma(\alpha + \nu - \sigma - n + k + 1)}, \quad \text{Re } c < 0, \text{Re}(\alpha + \nu + \sigma) > -1, \end{aligned}$$

в которой следует положить $x = r$, $c = 2/\nu$, $\alpha = s + 1$, $n = n_{r1} \leq m = n_{r2}$, $\sigma = \ell_1^* + \frac{1}{2}$, $\nu = \ell_2^* + \frac{1}{2}$ и воспользоваться определением биномиального коэффициента:

$$\binom{a}{k} = \frac{a(a-1)\cdots(a-k+1)}{k!} = (-1)^k \frac{(-a)_k}{k!} = \frac{\Gamma(a+1)}{k!\Gamma(a-k+1)} \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{E.30})$$

С помощью (E.30) и формулы

$$(n_r - k)! = (-1)^k \frac{n_r!}{(-n_r)_k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, n_r \quad (\text{E.31})$$

сумму (E.28b) можно записать в виде

$$\mathfrak{S} = \sum_{k=0}^{\min(n_{r1}, n_{r2})} \binom{\ell_1^* + \ell_2^* + s + 2 + k}{k} \binom{\ell_2^* - \ell_1^* + s + 1}{n_{r1} - k} \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - k} \quad (\text{E.32a})$$

$$= \binom{\ell_2^* - \ell_1^* + s + 1}{n_{r1}} \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2}} {}_3F_2 \left(\begin{matrix} \ell_1^* + \ell_2^* + s + 3, -n_{r1}, -n_{r2} \\ \ell_2^* - \ell_1^* + s + 2 - n_{r1}, \ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2} \end{matrix} \middle| 1 \right). \quad (\text{E.32b})$$

Как нетрудно видеть, при одинаковых эффективных зарядах $Z_1 = Z_2 = Z$ и эффективных главных квантовых числах $Z\nu = n^* = n_{r1} + \ell_1^* + 1 = n_{r2} + \ell_2^* + 1$ имеем

$$n_{r2} - n_{r1} = \ell_1^* - \ell_2^* = \Delta \in \mathbb{Z}, \quad (\text{E.33})$$

причем указанные разности являются целочисленными. При целых отрицательных s это может привести к тому, что гамма-функции в знаменателе (E.28b) будут обращаться в бесконечность при всех k в силу целых неположительных значений своих аргументов. Если при этом гамма-функции в числителе (E.28b) в бесконечность обращаться не будут, то соответствующий матричный элемент обратится в ноль.

Сразу укажем, что необращение в бесконечность $\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + k)$ к рассматриваемой ситуации отношения не имеет; оно является лишь условием сходимости интеграла (E.16):

$$\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 > 0. \quad (\text{E.34})$$

Исследуем подробнее некоторые достаточные условия для вышеупомянутого обращения матричного элемента (E.28) в ноль. Для этого без ограничения общности полагаем $n_{r_2} \geq n_{r_1}$ и соответственно $|\ell_1^* - \ell_2^*| = \ell_1^* - \ell_2^* = \Delta \geq 0$, так что сумма в (E.28b) распространяется на $0 \leq k \leq n_{r_1}$. Запишем с учётом (E.33) ту часть общего члена этой суммы, которая включает могущие обращаться в бесконечность гамма-функции:

$$\frac{\Gamma(s+2-\Delta)}{\Gamma(s+2-\Delta+k-n_{r_1})} \cdot \frac{\Gamma(s+2+\Delta)}{\Gamma(s+2+k-n_{r_1})}. \quad (\text{E.35})$$

Заметим, что первый множитель в выражении (E.35) не может обращаться в ноль при всех $0 \leq k \leq n_{r_1}$, т.к. он равен единице при $k = n_{r_1}$. Второй же множитель в выражении (E.35) будет обращаться в ноль при всех $0 \leq k \leq n_{r_1}$, если одновременно целый аргумент гамма-функции в числителе положителен, а целый аргумент гамма-функции в знаменателе неположителен при $k = n_{r_1}$, т.е. если одновременно выполнены условия $s+2+\Delta \geq 1$ и $s+2 \leq 0$. Заметим, что первое из них гарантирует выполнения условия (E.34) сходимости интеграла в матричном элементе для “не падающих на центр” состояний (E.9).

Таким образом, находим достаточное условие обращения матричного элемента (E.28) в ноль:

$$\langle Z\nu n_{r_1} \ell_1^* | r^s | Z\nu n_{r_2} \ell_2^* \rangle = 0, \quad \text{если} \quad 2 \leq -s \leq |\ell_1^* - \ell_2^*| + 1. \quad (\text{E.36})$$

Для целых $\ell_{1,2}^*$ соотношение (E.36) было получено Пастернаком и Штернхаймером [574] и затем проинтерпретировано в теоретико-групповых терминах как некое правило отбора, аналогичное теореме Вигнера–Эккарта [575–578]. Как нетрудно видеть, для матричных элементов, диагональных по всем квантовым числам (т.е. $\ell_1^* = \ell_2^*$ или $\Delta = 0$), условие (E.36) выполняться не может. Этого следовало ожидать, т.к. в этом случае подынтегральная функция в (E.16) неотрицательна (и непрерывна).

Выражения (E.32) представляют собой суммы $1 + \max\{n_{r_1}, n_{r_2}\}$ слагаемых.

Для целых s возможно свести эти выражения к суммам с количеством слагаемых порядка s , что в случае небольших s позволяет выразить эти суммы в обозримой аналитической форме. Для этого воспользуемся формулами [572, (7.4.4.83,82)] преобразования гипергеометрических функций ${}_3F_2$ от единичного аргумента:

$${}_3F_2 \left(\begin{matrix} -m, a, b \\ c, d \end{matrix} \middle| 1 \right) = (-1)^m \frac{(a)_m (b)_m}{(c)_m (d)_m} {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -m, 1-c-m, 1-d-m \\ 1-a-m, 1-b-m \end{matrix} \middle| 1 \right) \quad (\text{E.37a})$$

$$= \frac{(c+d-a-b)_m}{(c)_m} {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -m, d-a, d-b \\ d, c+d-a-b \end{matrix} \middle| 1 \right) \quad (\text{E.37b})$$

Напомним, что формулы (E.37) не меняются при перестановках $a \leftrightarrow b$ и/или $c \leftrightarrow d$.

Полагая в (E.32b) $n_{r1} = m$, $\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 = a$, $-n_{r2} = b$, $\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2 - n_{r1} = c$, $\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2} = d$, получаем с помощью (E.37a):

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}(s) &= \frac{\Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2)}{n_{r1}! \Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2 - n_{r1})} \frac{\Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2)}{n_{r2}! \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2})} \\ &\times (-1)^{n_{r1}} \frac{\Gamma(-n_{r2} + n_{r1}) \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + n_{r1})}{\Gamma(-n_{r2}) \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)} \\ &\times \frac{\Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2 - n_{r1}) \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2})}{\Gamma(\ell_2^* - \ell_1^* + s + 2) \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2} + n_{r1})} {}_3f_2 \\ &= \frac{\Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2)}{(n_{r2} - n_{r1})! \Gamma(\ell_1^* - \ell_2^* + s + 2 - n_{r2} + n_{r1})} \frac{\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + n_{r1})}{n_{r1}! \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)} {}_3f_2 \\ &= \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - n_{r1}} \binom{\ell_1^* + \ell_2^* + s + 2 + n_{r1}}{n_{r1}} {}_3f_2 \quad (\text{E.38a}) \end{aligned}$$

$${}_3f_2 = {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n_{r1}, \ell_1^* - \ell_2^* - s - 1, \ell_2^* - \ell_1^* - s - 1 + n_{r2} - n_{r1} \\ -2 - s - \ell_1^* - \ell_2^* - n_{r1}, 1 + n_{r2} - n_{r1} \end{matrix} \middle| 1 \right), \quad (\text{E.38b})$$

где для преобразования первой дроби в начале второй строчки использована формула (E.24) с $b = -n_{r2}$, $m = n_{r1}$.

Полагая в (E.38b) $n_{r1} = m$, $\ell_1^* - \ell_2^* - s - 1 = a$, $\ell_2^* - \ell_1^* - s - 1 + n_{r2} - n_{r1} = b$, $-\ell_1^* - \ell_2^* - s - 2 - n_{r1} = c$, $1 + n_{r2} - n_{r1} = d$, $c + d - a - b = 1 + s - \ell_1^* - \ell_2^* - n_{r1}$,

получаем с помощью (E.37b):

$$\begin{aligned}\mathfrak{S}(s) &= \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - n_{r1}} \frac{\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3 + n_{r1})}{n_{r1}! \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* + s + 3)} \\ &\times \frac{\Gamma(-2 - s - \ell_1^* - \ell_2^* - n_{r1})}{\Gamma(-2 - s - \ell_1^* - \ell_2^*)} \frac{\Gamma(1 + s - \ell_1^* - \ell_2^*)}{\Gamma(1 + s - \ell_1^* - \ell_2^* - n_{r1})} {}_3f_2 \\ &= \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - n_{r1}} (-1)^{n_{r1}} (-1)^{n_{r1}} \frac{\Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* - s + n_{r1})}{n_{r1}! \Gamma(\ell_1^* + \ell_2^* - s)} {}_3f_2 \\ &= \binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - n_{r1}} \binom{\ell_1^* + \ell_2^* - s - 1 + n_{r1}}{n_{r1}} {}_3f_2\end{aligned}\quad (\text{E.38c})$$

$${}_3f_2 = {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n_{r1}, 2 + s + \ell_1^* - \ell_2^*, 2 + s + n_{r2} - n_{r1} + \ell_2^* - \ell_1^* \\ 1 + s - \ell_1^* - \ell_2^* - n_{r1}, 1 + n_{r2} - n_{r1} \end{matrix} \middle| 1 \right), \quad (\text{E.38d})$$

где для получения третьей строки формула (E.24) была использована дважды: с $b = \ell_1^* + \ell_2^* + s + 3$ и с $1 - b = 1 + s - \ell_1^* - \ell_2^*$; в обоих случаях $m = n_{r1}$.

Выражения (E.38) справедливы для любых s , удовлетворяющих условию сходимости (E.34). Предполагая в дальнейших формулах данного раздела целочисленность s , отметим, что условие (E.36) равенства матричного элемента (E.28) нулю с очевидностью вытекает из (E.38a, E.38c), являясь условием равенства нулю биномиального коэффициента $\binom{\ell_1^* - \ell_2^* + s + 1}{n_{r2} - n_{r1}}$. Таким образом, выделяются две области значений s , для которых значения $\mathfrak{S}(s)$ и, следовательно, матричного элемента (E.28) отличны от нуля:

$$s = p - 1 \geq -1 \quad (p = s + 1 \geq 0), \quad (\text{E.39a})$$

$$s = -q - 2 \geq -2 - \Delta \quad (q = -s - 2 \geq \Delta), \quad (\text{E.39b})$$

$$\Delta = |n_{r2} - n_{r1}| = |\ell_1^* - \ell_2^*| = 0, 1, 2, \dots$$

Нетрудно заметить, что для $s = \sigma - 1$ и для $s = -\sigma - 2$ величины $\mathfrak{S}(s)$ выражаются через одну и ту же гипергеометрическую функцию

$$\mathfrak{F}_\Delta(\sigma) = \binom{2\ell^* + \Delta + \sigma + 1 + n_r}{n_r} {}_3F_2 \left(\begin{matrix} -n_r, \Delta - \sigma, -\sigma \\ -1 - \sigma - 2\ell^* - \Delta - n_r, 1 + \Delta \end{matrix} \middle| 1 \right), \quad (\text{E.40})$$

являющуюся суммой $\min\{n_r, \sigma\}$ слагаемых. Здесь и далее использованы обозначения: $\ell_1^* = \ell^* + \Delta$, $\ell_2^* = \ell^*$, $n_{r1} = n_r$, $n_{r2} = \ell^* + \Delta$, $\Delta = 0, 1, 2, \dots$. С учётом

соотношения

$$\binom{\Delta - q - 1}{\Delta} = \frac{\Gamma(\Delta - q)}{\Delta! \Gamma(-q)} = (-1)^\Delta \frac{\Gamma(1 + q)}{\Delta! \Gamma(1 + q - \Delta)} = (-1)^\Delta \binom{q}{\Delta}, \quad (\text{E.41})$$

получаемого с помощью формул (E.30) и (E.24), имеем

$$\mathfrak{S}_\Delta(s) = \begin{cases} \binom{p + \Delta}{\Delta} \mathfrak{F}_\Delta(p), & s = p - 1 \geq -1, \quad (p \geq 0), \\ 0, & -1 - \Delta \leq s \leq -2, \\ (-1)^\Delta \binom{q}{\Delta} \mathfrak{F}_\Delta(q), & s = -q - 2 \leq -2 - \Delta, \quad (q \geq \Delta). \end{cases} \quad (\text{E.42})$$

Таким образом получаем из (E.28) выражение для диагональных по $\{Z_1, \nu_1\} = \{Z_2, \nu_2\} = \{Z, \nu\}$ матричных элементов:

$$\langle Z, \nu, n_r, \ell^* + \Delta | r^s | Z, \nu, n_r + \Delta, \ell^* \rangle = \frac{(-1)^\Delta (\nu/2)^{s-1} \mathfrak{S}_\Delta(s) \Gamma(2\ell^* + \Delta + s + 3) \sqrt{n_r! (n_r + \Delta)!}}{4Z \sqrt{\Gamma(n_r + 2\ell^* + \Delta + 2) \Gamma(n_r + 2\ell^* + 2\Delta + 2)}}. \quad (\text{E.43})$$

Выражения (E.42) этих матричных элементов через одну и ту же функцию \mathfrak{F} (E.40) позволяет установить связь между матричными элементами от положительных и отрицательных степеней r :

$$\begin{aligned} \langle Z, \nu, n_r, \ell^* + \Delta | r^{-\sigma-2} | Z, \nu, n_r + \Delta, \ell^* \rangle &= \frac{(-1)^\Delta (2/\nu)^{2\sigma+1} (n_r!)^2 \Gamma(2\ell^* - \sigma + \Delta + 1)}{(n_r + \Delta)! (n_r - \Delta)! \Gamma(2\ell^* + \sigma + \Delta + 2)} \\ &\times \langle Z, \nu, n_r, \ell^* + \Delta | r^{\sigma-1} | Z, \nu, n_r + \Delta, \ell^* \rangle, \\ &2\ell^* + \Delta + 1 > s. \end{aligned} \quad (\text{E.44})$$

Выражение (E.44) для целых ℓ^* было получено, например, в работах [579, 580], авторы которых обобщали соответствующую формулу Пастернака [581] для $\Delta = 0$, т.е. для матричных элементов, диагональных по всем квантовым числам.

Нам понадобятся матричные элементы от небольших отрицательных степеней $r^{-\sigma}$ (для $\sigma = 2, 3, 4$); они приведены в таблице E.1. Отметим, что диагональные по всем квантовым числам элементы (т.е. средние значения $\langle r^s \rangle$) приведены, например, в [582, 583] для довольно широкого набора s .

Таблица Е.1. Матричные элементы (Е.43) от $r^{-\sigma}$ для $\sigma = 2, 3, 4$ и $\Delta \geq 0$ (для значений Δ , отсутствующих в таблице, матричный элемент равен нулю). Эффективное главное квантовое число $n^* = n_r + \ell^* + \Delta + 1$, эффективное орбитальное квантовое число $\ell^* > \max\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(\sigma - \Delta - 3)\}$.

σ	Δ	$\langle Z, \nu, n_r, \ell^* + \Delta r^{-\sigma} Z, \nu, n_r + \Delta, \ell^* \rangle$
2	0	$\frac{Z^2}{(n^*)^3 (\ell^* + \frac{1}{2})}$ (E.45a)
3	0	$\frac{Z^3}{2(n^*)^3 \ell^* (\ell^* + \frac{1}{2}) (\ell^* + 1)}$ (E.45b)
3	1	$\frac{Z^3 \sqrt{(n^*)^2 - (\ell^* + 1)^2}}{2(n^*)^4 (\ell^* + \frac{1}{2}) (\ell^* + 1) (\ell^* + \frac{3}{2})}$ (E.45c)
4	0	$\frac{Z^4 [3(n^*)^2 - \ell^* (\ell^* + 1)]}{2(n^*)^5 (\ell^* - \frac{1}{2}) \ell^* (\ell^* + \frac{1}{2}) (\ell^* + 1) (\ell^* + \frac{3}{2})}$ (E.45d)
4	1	$\frac{Z^4 \sqrt{(n^*)^2 - (\ell^* + 1)^2}}{(n^*)^4 \ell^* (\ell^* + \frac{1}{2}) (\ell^* + 1) (\ell^* + \frac{3}{2}) (\ell^* + 2)}$ (E.45e)
4	2	$\frac{Z^4 \sqrt{(n^*)^2 - (\ell^* + 2)^2} \sqrt{(n^*)^2 - (\ell^* + 1)^2}}{4(n^*)^5 (\ell^* + \frac{1}{2}) (\ell^* + 1) (\ell^* + \frac{3}{2}) (\ell^* + 2) (\ell^* + \frac{5}{2})}$ (E.45f)

Приложение Ж

Альтернативный вывод соотношения $\delta - \mu$ (СФКД) с использованием базисных функций \mathcal{Y}_α и \mathcal{Y}_β

Кроме фундаментальных систем, упомянутых в разделе 1.2.2.1, в QDT часто используется ещё одна пара функций, с точностью до постоянного множителя обозначаемая как f, η в [87], как $y_{1,3}$ в [137], и как $\mathbf{y}_{\alpha,\beta}$ в [129]. Эти базисные функции аналитичны по ν вблизи порога при нецелых $2q \neq 2l$. В разделе 1.2 они обозначаются как $\mathcal{Y}_{\alpha,\beta}(\nu, q; z)$; в данном приложении приведём их выражения в базисах $(\mathcal{M}^+, \mathcal{W}^+)$, \mathcal{W}^\pm , $(f_\lambda, f_{-\lambda-1})$ и $(\mathfrak{f}_\lambda, \mathfrak{g}_\lambda)$:

$$\mathcal{Y}_\alpha = f_\lambda = \nu^{q+1} \mathcal{M}^+ \leftrightarrow \frac{2\mathfrak{f}_\lambda k^{-(q+1)} e^{-\frac{\pi z}{2k}}}{\left| \Gamma\left(1 + q + i\frac{z}{k}\right) \right|}. \quad (\text{Ж.1})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_\beta &= -\csc 2\pi q [f_\lambda \cos 2\pi q + \mathcal{A}(\nu, q) f_{-\lambda-1}] \\ &= \nu^{q+1} [\mathcal{M}^+ \cot \pi(Z\nu - q) + \mathcal{W}^+ \csc \pi(Z\nu - q)] \end{aligned} \quad (\text{Ж.2})$$

$$= \nu^{q+1} e^{i\pi(Z\nu - q)} \left[e^{i\pi q} \mathcal{W}^- \cot \pi(Z\nu - q) - i \mathcal{W}^+ \right] \quad (\text{Ж.3})$$

$$\leftrightarrow \frac{2k^{-(q+1)} e^{-\frac{\pi z}{2k}}}{\left| \Gamma\left(1 + q + i\frac{z}{k}\right) \right|} \frac{\mathfrak{g}_\lambda - i\mathfrak{f}_\lambda e^{-\frac{2\pi z}{k} - i2\pi q}}{1 - e^{-\frac{2\pi z}{k} - i2\pi q}}. \quad (\text{Ж.4})$$

Приведём альтернативный вывод СФКД (1.136) с помощью этой базисной пары. Временно полагая μ неким параметром, выразим регулярное решение f_λ^{reg} (1.125) через \mathcal{Y}_α и \mathcal{Y}_β :

$$f_\lambda^{\text{reg}} = N(\cot \pi \mu \mathcal{Y}_\alpha + \mathcal{Y}_\beta). \quad (\text{Ж.5})$$

Таким образом, вместо коэффициента $\beta(\nu)$ в (1.125) параметризуем регулярное решение f_λ^{reg} другой вспомогательной функцией $\cot \pi \mu(\nu)$. Для целых $2q = 2l$ параметр μ в (Ж.5) является квантовым дефектом [87]. Для произвольных q ,

подставляя (Ж.1) и (Ж.2) в (Ж.5) и сравнивая результат с (1.125), получаем $N = [\cot \pi \mu - \cot 2\pi q]^{-1}$. Из (1.131) очевидно, что экспоненциально возрастающая часть (Ж.5) исчезает лишь при таких значениях ν , которые удовлетворяют условию (1.128) на связанные состояния. Этот факт показывает, что μ в (Ж.5) действительно является квантовым дефектом также и для нецелых q . С другой стороны, в надпороговой области регулярное решение (Ж.5) должно иметь асимптотическую форму (1.132). Подставляя (Ж.1) и (Ж.4) в (Ж.5), можно выразить f_λ^{reg} через базисную пару $(\check{f}_\lambda, \check{g}_\lambda)$. Используя асимптотические соотношения (1.121) для $\check{f}_\lambda, \check{g}_\lambda$ и сравнивая результат с (1.132), снова получаем основное СФКД (1.136).

Как отмечалось выше, \mathcal{Y}_β неаналитична по ν при целых $2q$. В этом случае аналитичное решение можно построить с использованием процедуры, предложенной в [87]:

$$\mathcal{Y}_\gamma(z) = \mathcal{Y}_\beta(z) - \mathbf{G}\mathcal{Y}_\alpha, \quad \mathbf{G}(\nu, l) = \frac{1}{2\pi} \left. \frac{d\mathcal{A}(\nu, q)}{dq} \right|_{q=l}.$$

Заметим что Фано с сотрудниками называют величину $\mathcal{G} = \text{Re } \mathbf{G}$ одним из шести параметров QDT [120]. Поскольку, как представляется, явная форма $\mathcal{Y}_\gamma(z)$ нигде ранее не приводилась, дадим её здесь:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_\gamma(z) &= \mathcal{Y}_\beta(z) + \frac{1}{2\pi} [\psi(1+l+Z\nu) + \psi(Z\nu-l) - 2\ln \nu] \mathcal{Y}_\alpha(z) \\ &= [\ln 2r + \cot(Z\nu-l) + \frac{1}{2\pi} \psi(1+l+Z\nu) + \frac{1}{2\pi} \psi(Z\nu-l)] \mathcal{Y}_\alpha(z) \\ &+ \frac{(z\nu)^{l+1} e^{-z/2}}{\pi \Gamma(1+l-Z\nu)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(1+l-Z\nu+k) z^k}{(2l+k+1)! k!} \left[\psi(1+l-Z\nu+k) + \psi(2l+2+k) + \right. \\ &\left. + \psi(1+k) \right] - \nu \frac{(\nu/z)^l e^{-z/2}}{\pi \Gamma(1+l-Z\nu)} \sum_{k=0}^{2l} \Gamma(-l-Z\nu+k) (2l-k)! \frac{(-1)^k z^k}{k!}, \end{aligned}$$

где $\psi(z)$ — логарифмическая производная $\Gamma(z)$. Легко видеть, что \mathcal{Y}_γ имеет лишь конечное число полюсов в точках $\nu = -l, \dots, l$. Следовательно, она аналитична вблизи порог, т.е. для больших ν . Эти соображения справедливы также и для полуцелых q .

Приложение 3

Связь результатов раздела 1.2 с общей формой QDT

В данном приложении приводится более детальное (по сравнению с разделом 1.2.1) обсуждение соответствия между результатами раздела 1.2 и общей формой QDT, разработанной Фано с сотрудниками. В частности, рассматривается основной вопрос, обсуждаемый в приложении к их работе [120], касающийся асимптотической форме регулярного решения кулоновской задачи для отрицательных энергий. Заметим, что в работах [120–122, 143] для некоторых упомянутых в разделе 1.2.2.1 функций используются другие обозначения; например, используются f^\pm и f^0 , определяемые как

$$f^\pm = \left(\pm \frac{\nu}{2}\right)^{\pm Z\nu} W_{\pm Z\nu, q+\frac{1}{2}}(\pm z) \rightarrow r^{\pm Z\nu} e^{\mp r/\nu} \quad \text{at } r \rightarrow \infty, \quad (3.1)$$

$$f^0 = \frac{\Gamma(2q+2)}{2^{q+1}} f_\lambda = \left(\pm \frac{\nu}{2}\right)^{q+1} \Gamma(2q+2) \mathcal{M}^+(z). \quad (3.2)$$

Для регулярной в начале координат функции f^0 в вышецитированных работах даются разные представления в областях выше и ниже порога:

$$f^0 = \frac{i}{\sqrt{2\pi k B}} (f^- e^{-i\eta} - f^+ e^{i\eta}), \quad \varepsilon > 0, \quad (3.3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi k A}} (D^{-1} \sin \beta f^- - D \cos \beta f^+), \quad \varepsilon < 0. \quad (3.4)$$

Участвующие в вышеприведённых выражениях вещественные параметры A , B , D , η и β образуют систему параметров QDT, введенную в [120, 121] (последний — шестой — параметр QDT, обозначаемый $\mathcal{G} = \text{Re } \mathcal{G}$, упоминался в Приложении Ж. Используя стандартное определение (1.116) для $\mathcal{M}^+(z)$ через функции $\mathcal{W}^\pm(z)$, можно представить кулоновское решение f^0 при $\varepsilon < 0$ в

форме (3.4) с теми же параметрами η и β , т.е.

$$\eta = \frac{Z}{k} \ln 2k - \frac{\pi q}{2} - \sigma_q \quad \text{и} \quad \beta = \pi(Z\nu - q), \quad (3.5)$$

но с комплексными параметрами A и D , для которых в этом случае получаются следующие выражения:

$$D_c^2 = e^{i\beta} \left(\frac{2}{\nu}\right)^{2Z\nu} \frac{\pi \sec \beta}{\Gamma(Z\nu - q)\Gamma(1 + q + Z\nu)}, \quad (3.6)$$

$$A_c = e^{-i\beta} \cos \beta \frac{2^{2q+2}}{\Gamma^2(2q + 2)} \mathcal{A}(\nu, q),$$

в которых для отличия комплексные параметры снабжены индексом c . Используемые Фано с сотрудниками (вещественные) выражения для D и A в (3.4) следуют из (3.6) при замене

$$\exp(i\beta) \rightarrow \cos \beta, \quad \exp(-i\beta) \rightarrow \sec \beta. \quad (3.7)$$

т.е., $D^2 = \text{Re } D_c^2$ and $A^{-1} = \text{Re}(A_c^{-1})$. Причина этого (ключевого математического) различия между настоящей работой и предыдущими формулировками QDT состоит в том, что Фано и сотрудники использовали асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции $F(a, c, z)$ (а, следовательно, и для $M_{k,m}(z) = \exp(-z/2) z^{m+1/2} F(m - k + 1/2, 2m + 1, z)$), отличающееся от общепринятого в теории гипергеометрических функций (Фано и сотрудники называли своё выражение “apparent large - z form” — см. приложение в работе [120]). Фактически в работе [120] замена $\exp(i\beta) \rightarrow \cos \beta$ делается в комплексном множителе перед убывающей экспонентой в стандартной асимптотической форме $F(1 + q - \nu, 2q + 1, z)$ для $z = 2r/\nu > 0$.

В данной же работе не привлекается альтернативная асимптотическая форма регулярного решения, использованная в [120], поскольку при выводе формул раздела 1.2.2.2 конкретная форма множителя перед убывающей экспонентой в асимптотике $f_\lambda^{\text{reg}}(\nu; z \rightarrow \infty)$ для ν неважна. Для получения параметра β в (1.125) для энергий связанных состояний используется лишь тот

факт, что член с возрастающей экспонентой должен исчезать при $\nu = \nu_n$, что приводит к (1.127). Стандартная асимптотика $F(a, c, z)$ (или M^+) следует из хорошо известного соотношения (1.116) между функциями M и W и из асимптотики (1.120) функций W и не требует другого обоснования. Комплексность явно вещественного регулярного решения при $\epsilon < 0$ на больших r — которая в приложении в работе [120] постулируется происходящей из-за неточности стандартной асимптотики $F(a, c, z)$ — лишь кажущаяся, поскольку для отрицательных энергий член с убывающей экспонентой в асимптотике $F(a, c, z)$ должен быть отброшен по сравнению с членом с возрастающей экспонентой. Для отрицательных энергий, не совпадающих с энергиями связанных состояний, в асимптотике $F(a, c, z)$ играют роль лишь экспоненциально растущие члены, и комплексность коэффициента перед экспоненциально убывающим членом не имеет никаких последствий. Разумеется, для значений энергий $\epsilon = \epsilon_n$, равных энергиям связанных состояний, коэффициент при экспоненциально возрастающем члене исчезает, а коэффициент при экспоненциально убывающем члене (который в этом случае должен удерживаться) становится вещественным. Из-за сингулярности кулоновского потенциала для регулярного решения с $\epsilon < 0$ может не существовать точного представления в форме суммы двух вещественных членов с растущей и убывающей экспонентами $\exp(\pm r/\nu)$ для больших r (за очевидным исключением для случая $\epsilon = \epsilon_n$, когда остаётся лишь один член с убывающей экспонентой). Авторы работы [120] представили скорее физические нежели математические аргументы для обоснования своей “исправленной” асимптотики больших z . Хотя они отмечают, что “она [т.е. постулируемая ими асимптотика] вероятно могла бы быть обоснована более детально. . .” путём представления $F(a, c, z)$ для $\epsilon < 0$ в виде контурного интеграла по двойной петле в комплексной плоскости, они не приводят такого обоснования.

Предложенное в [120] представление регулярного решения при боль-

ших r можно рассматривать как рецепт введения формализма функции Иоста в QDT-анализ для сингулярных потенциалов. Результаты такого анализа демонстрируют полезность предлагаемого подхода для приложений. Принимая во внимание вышеприведенные комментарии, а также обсуждение в разделе 1.2.1, можно заключить, что противоречия между настоящей работой и общей формой QDT нет, поскольку в них рассматриваются непересекающиеся проблемы. Можно согласиться с авторами работы [121, p. 2443] в том, что анализ функции $\delta_q(\nu)$ “. . . видится как проблема динамики остова, которая должна рассматриваться отдельно.” Тем не менее, такая динамика вводит зависимость от энергии в обе функции $\mu(\nu)$ и $\delta(\nu)$, причем такая зависимость может в них проявляться по-разному. Более того, между этими функциями может существовать соотношение общего вида, не зависящее от конкретного вида короткодействующих взаимодействий, как демонстрирует формула (1.136).

Приложение И

Примеры расчётов матричных элементов переходов

Таблица И.1.1. Рассчитанные дипольные моменты (силы линий S_{ik} , силы осцилляторов f_{ik} , вероятности A_{ki}) переходов между $5d^{10}$ -состояниями атома Au, наблюдаемыми в данной работе.

Переход $i-k$	Нижний уровень (см^{-1})	Верхний уровень (см^{-1})	ν (см^{-1})	λ (нм)	S_{ik} (а. е.)	f_{ik}	A_{ki} (с^{-1})
$6g_{\frac{9}{2}}-8f_{\frac{7}{2}}$	71355.890	72155.539	799.649	12502.1	9.78×10^1	2.38×10^{-2}	1.27×10^4
$6g_{\frac{7}{2}}-8f_{\frac{7}{2}}$	71355.845	72155.539	799.694	12501.4	2.79	8.48×10^{-4}	3.62×10^2
$6g_{\frac{7}{2}}-8f_{\frac{5}{2}}$	71355.845	72158.019	802.174	12462.7	7.22×10^1	2.20×10^{-2}	1.26×10^4
$6g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{11}{2}}$	71355.890	72168.489	812.599	12302.8	5.91×10^3	1.46	5.36×10^5
$6g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	71355.890	72168.489	812.599	12302.8	1.10×10^2	2.70×10^{-2}	1.19×10^4
$6g_{\frac{7}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	71355.845	72168.489	812.644	12302.2	4.82×10^3	1.49	5.24×10^5
$9s_{\frac{1}{2}}-9p_{\frac{1}{2}}$	68680.631	69648.344	967.713	10330.8	4.48×10^2	6.58×10^{-1}	4.11×10^5
$8p_{\frac{3}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	67487.264	68680.631	1193.367	8377.37	5.23×10^2	4.74×10^{-1}	9.00×10^5
$9s_{\frac{1}{2}}-9p_{\frac{3}{2}}$	68680.631	69969.927	1289.296	7754.06	6.64×10^2	1.30	7.21×10^5
$5g_{\frac{9}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	70011.968	71339.538	1327.570	7530.51	2.20×10^1	8.89×10^{-3}	1.31×10^4
$5g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	70011.96	71339.538	1327.578	7530.46	6.30×10^{-1}	3.17×10^{-4}	3.73×10^2
$5g_{\frac{7}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	70011.96	71341.709	1329.749	7518.17	1.66×10^1	8.38×10^{-3}	1.32×10^4
$8d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	70007.956	71339.538	1331.582	7507.82	2.17×10^3	1.47	1.30×10^6

Transition $i-k$	Нижний уровень (см^{-1})	Верхний уровень (см^{-1})	ν (см^{-1})	λ (нм)	S_{ik} (a. e.)	f_{ik}	A_{ki} (с^{-1})
$8d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	70007.956	71341.709	1333.753	7495.60	1.08×10^2	7.30×10^{-2}	8.66×10^4
$5g_{\frac{9}{2}}-6h_{\frac{11}{2}}$	70011.968	71359.307	1347.339	7420.01	4.02×10^3	1.65	1.66×10^6
$5g_{\frac{9}{2}}-6h_{\frac{9}{2}}$	70011.968	71359.307	1347.339	7420.01	7.45×10^1	3.05×10^{-2}	3.69×10^4
$5g_{\frac{7}{2}}-6h_{\frac{9}{2}}$	70011.96	71359.307	1347.347	7419.97	3.28×10^3	1.68	1.62×10^6
$8d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	69971.407	71341.709	1370.302	7295.67	1.41×10^3	1.47	1.22×10^6
$8p_{\frac{1}{2}}-9s_{\frac{1}{2}}$	66935.902	68680.631	1744.729	5729.99	1.70×10^2	4.51×10^{-1}	9.16×10^5
$7p_{\frac{1}{2}}-6d_{\frac{3}{2}}$	60033.076	61951.885	1918.809	5210.15	1.65×10^2	4.81×10^{-1}	5.90×10^5
$5g_{\frac{9}{2}}-8f_{\frac{7}{2}}$	70011.968	72155.539	2143.571	4663.84	2.15	1.40×10^{-3}	5.36×10^3
$5g_{\frac{7}{2}}-8f_{\frac{7}{2}}$	70011.96	72155.539	2143.579	4663.82	6.14×10^{-2}	5.00×10^{-5}	1.53×10^2
$5g_{\frac{7}{2}}-8f_{\frac{5}{2}}$	70011.96	72158.019	2146.059	4658.43	1.60	1.30×10^{-3}	5.33×10^3
$8d_{\frac{5}{2}}-8f_{\frac{7}{2}}$	70007.956	72155.539	2147.583	4655.13	2.51×10^2	2.73×10^{-1}	6.29×10^5
$8d_{\frac{5}{2}}-8f_{\frac{5}{2}}$	70007.956	72158.019	2150.063	4649.76	1.26×10^1	1.37×10^{-2}	4.22×10^4
$5g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{11}{2}}$	70011.968	72168.489	2156.521	4635.83	3.05×10^2	2.00×10^{-1}	5.16×10^5
$5g_{\frac{9}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	70011.968	72168.489	2156.521	4635.83	5.64	3.70×10^{-3}	1.15×10^4
$5g_{\frac{7}{2}}-7h_{\frac{9}{2}}$	70011.96	72168.489	2156.529	4635.82	2.48×10^2	2.03×10^{-1}	5.05×10^5
$7d_{\frac{3}{2}}-9p_{\frac{1}{2}}$	67469.675	69648.344	2178.669	4588.71	1.47×10^2	2.43×10^{-1}	1.54×10^6

Transition $i-k$	Нижний уровень (см^{-1})	Верхний уровень (см^{-1})	ν (см^{-1})	λ (нм)	S_{ik} (a. e.)	f_{ik}	A_{ki} (с^{-1})
$8d_{\frac{3}{2}}-8f_{\frac{5}{2}}$	69971.407	72158.019	2186.612	4572.04	1.76×10^2	2.93×10^{-1}	6.23×10^5
$8s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	64742.879	66935.902	2193.023	4558.67	1.58×10^2	5.26×10^{-1}	1.69×10^6
$7d_{\frac{5}{2}}-9p_{\frac{3}{2}}$	67510.6	69969.927	2459.327	4065.04	1.09×10^2	1.35×10^{-1}	8.19×10^5
$7d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	67510.6	69981.893	2471.293	4045.36	6.12×10^1	7.66×10^{-2}	3.12×10^5
$7d_{\frac{5}{2}}-6f_{\frac{7}{2}}$	67510.6	69985.563	2474.963	4039.36	1.22×10^3	1.53	4.69×10^6
$5f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	67489.277	69971.407	2482.130	4027.70	9.06×10^{-1}	1.14×10^{-3}	7.02×10^3
$8p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	67487.264	69971.407	2484.143	4024.44	1.14×10^1	2.15×10^{-2}	8.83×10^4
$7d_{\frac{3}{2}}-9p_{\frac{3}{2}}$	67469.675	69969.927	2500.252	3998.51	1.10×10^1	2.09×10^{-2}	8.70×10^4
$7d_{\frac{3}{2}}-6f_{\frac{5}{2}}$	67469.675	69981.893	2512.218	3979.46	8.31×10^2	1.58	4.45×10^6
$5f_{\frac{7}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	67493.483	70007.956	2514.473	3975.89	7.48×10^{-1}	7.14×10^{-4}	4.01×10^3
$5f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$	67493.483	70011.96	2518.477	3969.57	3.90×10^1	3.73×10^{-2}	1.58×10^5
$5f_{\frac{7}{2}}-5g_{\frac{9}{2}}$	67493.483	70011.968	2518.485	3969.56	1.37×10^3	1.31	4.42×10^6
$5f_{\frac{5}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	67489.277	70007.956	2518.679	3969.25	3.60×10^{-2}	4.59×10^{-5}	1.94×10^2
$8p_{\frac{3}{2}}-8d_{\frac{5}{2}}$	67487.264	70007.956	2520.692	3966.08	8.80×10^1	1.68×10^{-1}	4.76×10^5
$5f_{\frac{5}{2}}-5g_{\frac{7}{2}}$	67489.277	70011.96	2522.683	3962.95	1.05×10^3	1.34	4.28×10^6
$8s_{\frac{1}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	64742.879	67487.264	2744.385	3642.81	2.47×10^2	1.03	2.58×10^6

Transition $i-k$	Нижний уровень (см^{-1})	Верхний уровень (см^{-1})	ν (см^{-1})	λ (нм)	S_{ik} (a. e.)	f_{ik}	A_{ki} (с^{-1})
$8p_{\frac{1}{2}}-8d_{\frac{3}{2}}$	66935.902	69971.407	3035.505	3293.45	1.18×10^1	5.42×10^{-2}	1.67×10^5
$7d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{7}{2}}$	67510.6	71339.538	3828.938	2610.98	1.14×10^2	2.21×10^{-1}	1.62×10^6
$7d_{\frac{5}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	67510.6	71341.709	3831.109	2609.50	5.73	1.11×10^{-2}	1.09×10^5
$5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	67493.483	71355.845	3862.362	2588.38	3.56	5.21×10^{-3}	5.19×10^4
$5f_{\frac{7}{2}}-6g_{\frac{9}{2}}$	67493.483	71355.890	3862.407	2588.35	1.24×10^2	1.82×10^{-1}	1.45×10^6
$5f_{\frac{5}{2}}-6g_{\frac{7}{2}}$	67489.277	71355.845	3866.568	2585.57	9.62×10^1	1.88×10^{-1}	1.41×10^6
$7d_{\frac{3}{2}}-7f_{\frac{5}{2}}$	67469.675	71341.709	3872.034	2581.92	8.16×10^1	2.40×10^{-1}	1.60×10^6
$5f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{9}{2}}$	67493.483	72166.209	4672.726	2139.49	3.33×10^1	5.91×10^{-2}	6.88×10^5
$5f_{\frac{7}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	67493.483	72166.221	4672.738	2139.49	9.51×10^{-1}	1.69×10^{-3}	2.46×10^4
$5f_{\frac{5}{2}}-7g_{\frac{7}{2}}$	67489.277	72166.221	4676.944	2137.56	2.58×10^1	6.10×10^{-2}	6.68×10^5
$7p_{\frac{1}{2}}-8s_{\frac{1}{2}}$	60033.076	64742.879	4709.803	2122.65	4.03×10^1	2.88×10^{-1}	4.26×10^6
$8s_{\frac{1}{2}}-9p_{\frac{1}{2}}$	64742.879	69648.344	4905.465	2037.99	1.54	1.15×10^{-2}	1.84×10^5
$6d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{1}{2}}$	61951.885	66935.902	4984.017	2005.87	3.95×10^1	1.49×10^{-1}	4.95×10^6
$8s_{\frac{1}{2}}-9p_{\frac{3}{2}}$	64742.879	69969.927	5227.048	1912.60	1.02×10^1	8.08×10^{-2}	7.36×10^5
$6d_{\frac{5}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	62034.361	67487.264	5452.903	1833.38	3.22×10^1	8.90×10^{-2}	2.65×10^6
$6d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	62034.361	67489.277	5454.916	1832.71	2.76×10^1	7.62×10^{-2}	1.51×10^6

Transition $i-k$	Нижний уровень (см^{-1})	Верхний уровень (см^{-1})	ν (см^{-1})	λ (нм)	S_{ik} (a. e.)	f_{ik}	A_{ki} (с^{-1})
$6d_{\frac{5}{2}}-5f_{\frac{7}{2}}$	62034.361	67493.483	5459.122	1831.30	5.52×10^2	1.52	2.27×10^7
$6d_{\frac{3}{2}}-8p_{\frac{3}{2}}$	61951.885	67487.264	5535.379	1806.07	3.30	1.39×10^{-2}	2.84×10^5
$6d_{\frac{3}{2}}-5f_{\frac{5}{2}}$	61951.885	67489.277	5537.392	1805.41	3.80×10^2	1.60	2.18×10^7
$7s_{\frac{1}{2}}-7p_{\frac{1}{2}}$	54485.235	60033.076	5547.841	1802.01	4.26×10^1	3.59×10^{-1}	7.37×10^6
$7p_{\frac{1}{2}}-7d_{\frac{3}{2}}$	60033.076	67469.675	7436.599	1344.33	1.29	1.46×10^{-2}	2.69×10^5

Приложение К

Процедура извлечения значений энергий уровней из частот наблюдаемых переходов

Для получения наилучших оценок значений энергий E_i уровней проводилась минимизация сумм невязок не только между разностями $E_j - E_k$ и измеренными волновыми числами ν_{jk} , также и невязок между некоторыми энергиями E_j и их “реперными” значениями L_j , взятыми из литературы (источников, в которых они даются с наилучшей точностью):

$$S = \frac{1}{2} \sum_{j,k} w_{jk} (E_j - E_k - \nu_{jk})^2 + \sum_j p_j (E_j - L_j)^2 = \min \quad (\text{K.1})$$

Веса w_{jk} and p_j в сумме квадратичных невязок выбирались пропорциональными обратным степеням погрешностей $\delta\nu_{jk}$ и δL_j соответствующих волновых чисел или “реперных” энергий. В практических расчётах использовались нормированные значения

$$p_j = \frac{(\delta L_j)^{-q}}{\sum_k (\delta L_k)^{-q}}, \quad w_{jk} = \frac{(\delta\nu_{jk})^{-q}}{\sum_{j'k'} (\delta\nu_{j'k'})^{-q}}, \quad q > 0. \quad (\text{K.2})$$

Минимизационная задача (K.1) эквивалентна системе уравнений $\frac{\partial S}{\partial E_j} = 0$.
С учётом очевидных соотношений симметрии

$$\nu_{jk} = -\nu_{kj}, \quad \delta\nu_{jk} = \delta\nu_{kj}, \quad w_{jk} = w_{kj} \quad (\text{K.3})$$

минимизационная задача сводится к решению линейной системы

$$\sum_j A_{ij} E_j = b_i \Rightarrow E_i = \sum_j C_{ij} b_j, \quad C = A^{-1}; \quad (\text{K.4})$$

$$A_{ij} = -w_{ij} + \delta_{ij} (p_i + \sum_k w_{ik}), \quad b_i = p_i L_i + \sum_k w_{ik} \nu_{ik} \quad (\text{K.5})$$

где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера.

Для оценки погрешностей значений энергии E_i , найденных из уравнения (К.4), заметим, что их вариации E_i выражаются через вариации b_j ,

$$\Delta E_i = \sum_j C_{ij} \Delta b_j, \quad (\text{К.6})$$

поскольку значения w_{jk} и p_j считаются постоянными (неварьирующимися). В свою очередь, вариации величин b_j выражаются через вариации ΔL_j и Δv_{jk} :

$$\Delta b_j = p_j \Delta L_j + \sum_{k < j} w_{jk} \Delta v_{jk}. \quad (\text{К.7})$$

Из уравнений (К.6 и К.7) получаем вариации энергий E_i , выраженные через вариации входных данных (измеренных волновых чисел v_{jk} и “реперных” энергий L_j):

$$\Delta E_i = \sum_j C_{ij} p_j \Delta L_j + \sum_j C_{ij} \sum_j w_{jk} \Delta v_{jk}. \quad (\text{К.8})$$

В силу соотношений симметрии (К.3) значения Δv_{jk} являются независимыми лишь для $k < j$ (либо для $k > j$). С помощью (К.3) перепишем (К.8), используя лишь эти независимые величины:

$$\Delta E_i = \sum_j C_{ij} p_j \Delta L_j + \sum_{j > k} (C_{ij} - C_{ik}) w_{jk} \Delta v_{jk}. \quad (\text{К.9})$$

В соответствии с основами статистической теории следует отождествить вышеупомянутые вариации входных данных с их экспериментальными погрешностями: $\Delta v_{jk} = \delta v_{jk}$, $\Delta L_j = \delta L_j$. Погрешности δL_j “реперных” значений энергии берутся из литературы; погрешности волновых чисел δv_{jk} — из статистической обработки эксперимента.

Предполагая, что эти погрешности статистически независимы и складывая их в квадратурах, находим погрешности уровней энергии E_i :

$$\delta E_i = \left[\sum_j C_{ij}^2 p_j^2 \delta L_j^2 + \sum_{j > k} (C_{ij} - C_{ik})^2 w_{jk}^2 \delta v_{jk}^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{К.10})$$

В простейшем случае имеется лишь один переход с $\nu_{21} = -\nu_{12} = \nu$ и лишь одно “реперное” значение энергии E_1 , т.е. $p_2 = 0$, $p_1 = p$. Полагая $\delta L_1 = \delta L$, $\delta \nu_{12} = \delta \nu_{21} = -\delta \nu$ и $w_{12} = w_{21} = w$, из (К.5) получаем:

$$A = w \begin{pmatrix} 1 + \frac{p}{w} & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} pL - w\nu \\ w\nu \end{pmatrix}. \quad (\text{К.11})$$

Умножая на обратную матрицу $C = \frac{1}{p} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 + \frac{p}{w} \end{pmatrix}$, с помощью (К.4) получаем $E_1 = L$, $E_2 = L + \nu$. Очевидным образом погрешности $\delta E_1 = \delta L$, $\delta E_2 = \sqrt{\delta L^2 + \delta \nu^2}$, тот же результат получается из (К.10).

Приложение Л

Модель Давыдкина–Зона

Сравнительно простой метод вычисления матричных элементов для переходов между ридберговскими состояниями с $|\Delta\nu| \equiv |\nu_2 - \nu_1| \ll \bar{\nu} \equiv \sqrt{\nu_1\nu_2}$ был предложен в работе [376] как WKВ-приближение для метода квантового дефекта:

$$\begin{aligned} & \langle \ell_1 \lambda_1 | r | \ell_2 \lambda_2 \rangle \\ &= \frac{\bar{\nu}^2}{\pi Z} \int_0^\pi d\xi (1 - \epsilon \cos \xi)^2 \cos[\Delta\ell \phi(\xi) - \Delta\nu(\xi - \epsilon \sin \xi) + \pi(\Delta\nu - \Delta\ell)], \\ & \epsilon = \sqrt{1 - (\ell_1 + \ell_2 + 1)^2 / 2\nu^2}, \quad \Delta\ell = \ell_2 - \ell_1; \\ & \cos \phi = \frac{\cos \xi - \epsilon}{1 - \epsilon \cos \xi}, \quad \sin \phi = \frac{\sqrt{1 - \epsilon^2}}{1 - \epsilon \cos \xi} \sin \xi. \end{aligned} \quad (\text{Л.1})$$

Эта формула не включает неопределенного параметра r_c , присущего QDT, ибо в квазиклассическом приближении этот параметр совпадает с левой точкой поворота. В силу своей простоты для целых $\Delta\ell$, метод Давыдкина–Зона удобен для расчетов переходов между высоколежащими ридберговскими состояниями [584, 585].

Приложение М

Спиновые взаимодействия ридберговского электрона

Для исследования спиновых взаимодействий ридберговского электрона запишем зависящую от спина поправку порядка $1/c^2$ [586] к гамильтониану в (1.11):

$$V_{\text{spin}} = \frac{\hbar}{2m_e^2 c^2} (\mathbf{s} \cdot [\nabla V \times \mathbf{p}]).$$

Здесь c — скорость света в вакууме, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса электрона. V определяется формулой (1.20):

$$V(r, \cos \vartheta) = -\frac{Z|e|}{r} - \frac{d|e| \cos \vartheta}{r^2}. \quad (\text{M.1})$$

После очевидных преобразований получаем

$$V_{\text{spin}} = V_{ls} + V_{sd}^{(1)} + V_{sd}^{(2)}, \quad (\text{M.2})$$

$$V_{ls} = \frac{Z\hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}); \quad (\text{M.3})$$

$$V_{sd}^{(1)} = \frac{3\hbar^2 |e|}{2m_e^2 c^2 r^5} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}); \quad (\text{M.4})$$

$$V_{sd}^{(2)} = \frac{\hbar |e|}{2m_e^2 c^2 r^3} ([\mathbf{d} \times \mathbf{s}] \cdot \mathbf{p}). \quad (\text{M.5})$$

Член (M.3) описывает спин-орбитальное взаимодействие; член (M.5) естественно считать ответственным за спин-осевое взаимодействие. В данном случае его можно назвать спин-дипольным; подобные выражения можно получить и при наличии высших мультипольных моментов остова, а также остовой поляризуемости.

Усреднение оператора (M.3) по ридберговским состояниям проводится тривиально [586]. Усреднение операторов (M.5) несколько сложнее. Строгие

расчёты соответствующих матричных элементов выходят за пределы данной работы, поэтому ограничимся оценкой среднего значения первого оператора (M.5) по состояниям $|\nu\tilde{\ell}\lambda\sigma\rangle$:

$$\left\langle \nu\tilde{\ell}\lambda\sigma \left| \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{r})}{r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \right| \nu\tilde{\ell}\lambda\sigma \right\rangle = \frac{12Z^5 d \lambda \sigma}{\nu^3} \times \frac{\langle \mathcal{Z}_{\ell\lambda}^* | Y_{10} | \mathcal{Z}_{\ell\lambda} \rangle}{\ell(\ell+1)(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)} \quad (\text{M.6})$$

Матричный элемент в правой части (M.6) имеет порядок d . Он вычисляется по дипольно-сферическим функциям, поскольку на обычных сферических функциях в силу правила отбора по чётности получается нулевой результат. Формула (M.6) получена в предположении $\ell \geq 1$. В противном случае соответствующий член (M.5) обращается в нуль.

Приложение Н

Асимптотические выражения для двухцентровых матричных элементов

В этом приложении мы получим асимптотические выражения для интегралов (3.74), (3.75) и (3.76). Будем использовать сферические координаты с началом в молекуле 'a' и осью z , направленной вдоль вектора \mathbf{R} . Введём следующие обозначения: $\nu = \cos \theta$, $r' = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\nu}$, $\rho = \kappa r$, $\rho' = \kappa r'$, $L = \kappa R$, $\rho_0 = \kappa r_c$.

Рассмотрим интеграл S :

$$\begin{aligned} S &= \frac{\kappa^2 N^2}{2} \int_{-1}^1 d\nu \int_{r_c}^{\infty} dr \frac{r^{3/2}}{\sqrt{r'}} K_{is}(\kappa r) K_{is}(\kappa r') \\ &= \frac{N^2}{2} \int_{-1}^1 d\nu \int_{r_c}^{\infty} d\rho \frac{\rho^{3/2}}{\sqrt{\rho'}} K_{is}(\rho) K_{is}(\rho'). \end{aligned} \quad (\text{H.1})$$

Используем асимптотическое поведение

$$K_{is}(\rho) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} e^{-\rho}, \quad \rho \rightarrow +\infty \quad (\text{H.2})$$

функции МакДональда: $\nu = \cos \theta$, $r' = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR\nu}$, $\rho = \kappa r$, $L = \kappa R$, $\rho_0 = \kappa r_c$. Получаем:

$$S = \frac{\kappa^2 N^2}{2} \int_{-1}^1 d\nu \int_{r_c}^{\infty} dr \frac{r^{3/2}}{\sqrt{r'}} K_{is}(\kappa r) K_{is}(\kappa r'). \quad (\text{H.3})$$

Теперь подставим $K_{is}(\kappa r')$ в Eq. (H.3) с асимптотикой (H.2). Если R велико, $\kappa r'$ велико всюду, кроме окрестности молекулы 'b', где $r \simeq R$, $\nu \simeq 1$. Но эта область даёт экспоненциально малый вклад в значение интеграла (H.3)

благодаря множителю $K_{is}(\chi r)$. Тогда получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned}
S &\simeq N^2 \sqrt{\frac{\pi\chi^3}{8}} \int_{r_c}^{\infty} dr r^{3/2} K_{is}(\chi r) \int_{-1}^1 dv \frac{\exp(-\chi r')}{r'} \\
&\simeq \frac{N^2}{R} \sqrt{\frac{\pi\chi^3}{8}} \int_{r_c}^{\infty} dr r^{1/2} K_{is}(\chi r) \int_{|R-r|}^{R+r} \exp(-\chi r') dr' \\
&\simeq \frac{N^2}{R} \sqrt{\frac{\pi\chi}{8}} \int_{r_c}^{\infty} dr r^{1/2} K_{is}(\chi r) \left[e^{-\chi|R-r|} - e^{-\chi(R+r)} \right]. \\
&\simeq \frac{N^2}{R} \sqrt{\frac{\pi\chi}{2}} \left\{ e^{-\chi R} \int_{r_c}^R dr r^{1/2} K_{is}(\chi r) \sinh(\chi r) \right. \\
&\quad \left. + \sinh(\chi R) \int_R^{\infty} dr r^{1/2} K_{is}(\chi r) e^{-\chi r} \right\}. \tag{H.4}
\end{aligned}$$

Второй интеграл в (H.4) является экспоненциально малой поправкой и в первом приближении может быть опущен:

$$S \simeq \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{N^2 e^{-L}}{L} \int_{\rho_0}^L d\rho \rho^{1/2} K_{is}(\rho) \sinh(\rho) \tag{H.5}$$

$$\begin{aligned}
&\simeq \sqrt{\frac{\pi}{2}} N^2 e^{-L} \frac{d}{dL} \int_{\rho_0}^L d\rho \rho^{1/2} K_{is}(\rho) \sinh(\rho) \Big|_{L \rightarrow +\infty} \\
&\simeq \sqrt{\frac{\pi}{8}} N^2 e^{-L} L^{1/2} K_{is}(L) e^L \Big|_{L \rightarrow +\infty} \\
&= \frac{\pi N^2}{4} e^{-L}, \tag{H.6}
\end{aligned}$$

так как интеграл (H.5) расходится пропорционально L при $L \rightarrow \infty$.

Рассмотрим следующий матричный элемент (3.75),

$$V_{ab} = -\frac{d\chi^2 N^2}{2} \int_{-1}^1 dv \int_{r_c}^{\infty} dr \frac{K_{is}(\chi r) K_{is}(\chi r')}{\sqrt{rr'}}. \tag{H.7}$$

Его асимптотическое выражение может быть получено в полной аналогии с S . Поскольку степень r в (Н.7) в два раза меньше, чем в (Н.3), вместо (Н.5) получим:

$$V_{ab} \simeq -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{d\chi^2 N^2 e^{-L}}{L} \int_{\rho_0}^L \frac{d\rho}{\rho^{3/2}} K_{is}(\rho) \sinh(\rho). \quad (\text{Н.8})$$

Так как интеграл в (Н.8) сходится на верхнем и нижнем пределах, можем считать $\rho_0 = 0$, $L \rightarrow \infty$ и выразить результирующий интеграл в терминах гипергеометрических функций [573, Eq.(2.16.11.3)]. После простых преобразований получаем

$$V_{ab} = -\frac{Ad\chi^2}{L} e^{-L}, \quad A = \frac{4 \sinh \pi s}{s(4s^2 + 1)}. \quad (\text{Н.9})$$

Отметим, что эти же результаты для (Н.6) и (Н.9) могут быть также получены вычислением интегралов в эллиптических координатах.

Матричный элемент (3.76),

$$V_{aa} = -\frac{d\chi^2 N^2}{2} \int_{-1}^1 dv \int_{r_c}^{\infty} dr \frac{r K_{is}^2(\chi r)}{r'^2} \quad (\text{Н.10})$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{d\chi^2 N^2}{2} \int_{\rho_0}^{\infty} d\rho \rho K_{is}^2(\rho) \int_{-1}^1 \frac{dv}{\rho^2 + L^2 - 2L\rho v} \\ &= -\frac{d\chi^2 N^2}{2L} \int_{\rho_0}^{\infty} d\rho \rho K_{is}^2(\rho) \ln \left| \frac{L + \rho}{L - \rho} \right|. \end{aligned} \quad (\text{Н.11})$$

В области $\rho \lesssim L$ использовать разложение Тейлора $\ln \left| \frac{L + \rho}{L - \rho} \right| \simeq \frac{2\rho}{L}$ в интеграле (Н.11). Но это же разложение может быть использовано в области $\rho \gtrsim L$, так как эта область даёт экспоненциально малый вклад в интеграл (Н.11). Считая $\rho_0 \rightarrow 0$ и используя (3.73), получим для больших L :

$$V_{aa} \simeq -\frac{d\chi^2}{L^2}. \quad (\text{Н.12})$$

Этот результат следует непосредственно из (Н.10) при грубой подстановке $r' \rightarrow R$.

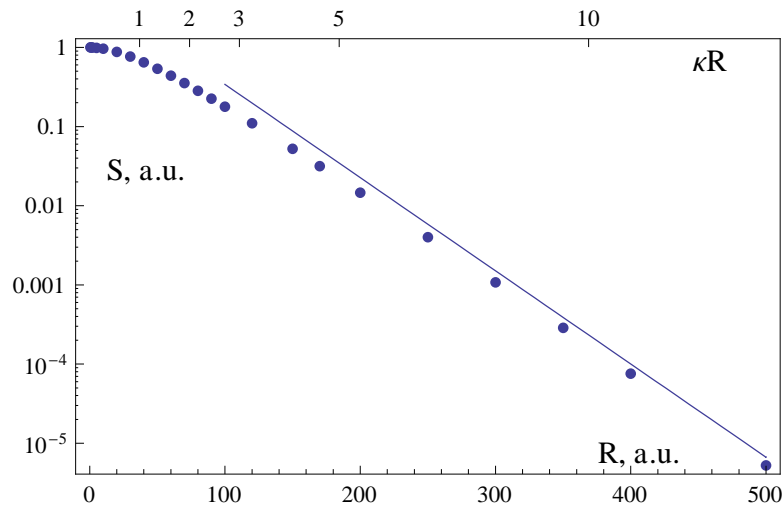


Рис. Н.1. $S(R)$ полученный численно ((3.74), точки) и асимптотически ((Н.6), кривая) в логарифмической шкале для случая $d = 4D$, $\epsilon = -10$ мэВ

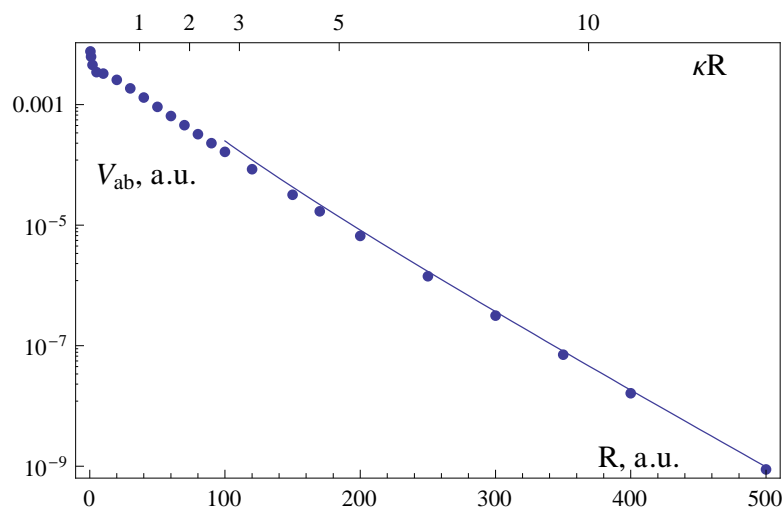


Рис. Н.2. $V_{ab}(R)$ полученный численно ((3.75), точки) и асимптотически ((Н.9), кривая) в логарифмической шкале для случая $d = 4D$, $\epsilon = -10$ мэВ

На Рис. Н.1, Н.2 и Н.3 показаны матричные элементы $S(R)$, $V_{ab}(R)$ и $V_{aa}(R)$ полученные численно в соответствии с выражениями (3.74), (3.75), (3.76) в сравнении с асимптотическими выражениями (Н.6), (Н.9), (Н.12). Асимптотические формулы должны быть корректны при $L \gg 1$, однако, представленные изображения демонстрируют, что асимптотические выражения кор-

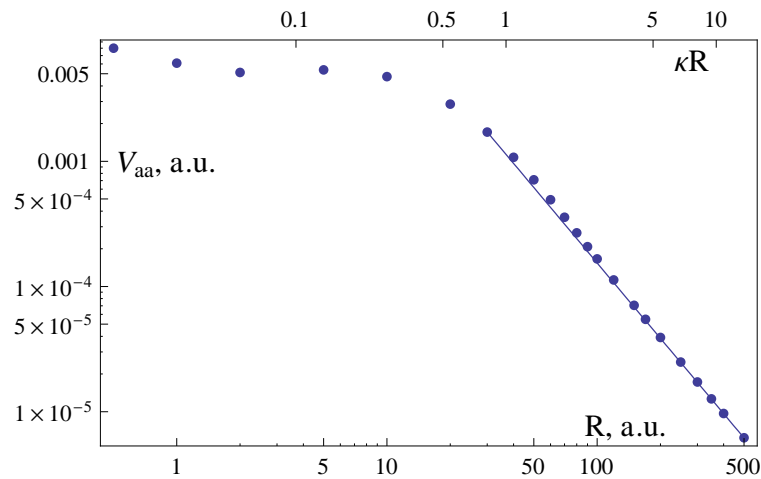


Рис. 11.3. $V_{aa}(R)$ полученный численно ((3.76), точки) и асимптотически ((H.12), кривая) в дважды логарифмической шкале для случая $d = 4D$, $\epsilon = -10$ мэВ

ректны при L порядка $\gtrsim 1..3$ для $V_{ab,aa}(R)$ и $L \gtrsim 5$ для $S(R)$. Отметим, что полученное асимптотическое выражение для $V_{ab}(R)$ несколько точнее, чем для $S(R)$; это объясняется различным вкладом окрестности $r \simeq R$, $\nu \simeq 1$ в интегралы в выражениях (H.4), (H.7) и (H.10). Этот вклад был опущен при получении асимптотических выражений из-за его экспоненциальной малости $\sim \exp(-\kappa R)$ при больших R . Однако он имеет дополнительную малость для V_{ab} и V_{aa} благодаря дополнительному множителю r в знаменателях подынтегральных выражений (H.7) и (H.10).

Приложение О

Асимптотическое выражение для сечения перезарядки

В этом приложении мы получим асимптотическое выражение (3.81) для сечения резонансной перезарядки молекулярных ДВА на полярных молекулах.

Моноotonно убывающий (с изменением x) аргумент синуса в выражении (3.80) при больших γ может рассматриваться как большой до тех пор, пока не достигнет некоторого значения $\gamma_0 \simeq 1$ при некотором $x = x_0$:

$$\frac{\gamma e^{-x_0}}{\sqrt{x_0}} = \gamma_0. \quad (\text{O.1})$$

Благодаря большому аргументу синуса при $x < x_0$ можно заменить \sin^2 на $\frac{1}{2}$ и пренебречь вкладом области $x > x_0$ в интеграл (3.80):

$$\sigma \simeq \frac{\pi x_0^2}{2\kappa^2} \quad (\text{O.2})$$

Значение x_0 может быть найдено из выражения (O.1) асимптотически:

$$x_0 \simeq \ln(\gamma/\gamma_0). \quad (\text{O.3})$$

Чтобы найти неизвестный параметр γ_0 , заменим $\sigma(\gamma)$ в (3.80) асимптотическим выражением (O.2), (O.3). Такая замена показана на Рис. O.1; получим оптимальное значение $\gamma_0 = 0.97$, практически совпадающее с $\gamma_0 = 1$, используемым в нашей конечной формуле (3.81).

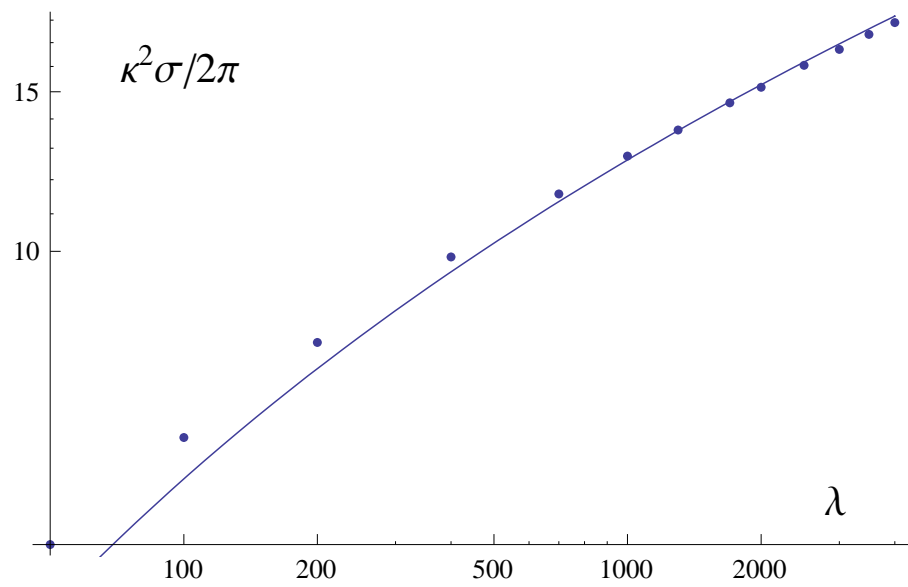


Рис. 0.1. $\kappa^2 \sigma(\gamma) / 2\pi$ полученный численно (формула (3.80), точки) и асимптотически (формулы (0.2) и (0.3) с $\gamma_0 = 0.97$, кривая).

Литература

1. *Biémont, E.* Atomic Spectroscopy in the Infrared / E. Biémont // Infrared Solar Physics / Ed. by D. M. Rabin, J. T. Jefferies, & C. Lindsey ; Int. Astron. Union. — Vol. 154 of *IAU Symposia*. — PO Box 17, 3300 AA Dordrecht, Netherlands : Kluwer Academic Publ., 1994. — P. 501–510. — 154th Symposium of the International-Astronomical-Union - 1st International Meeting devoted to Infrared Physics, Tucson, AZ, Mar. 02–06, 1992.
2. *Grevesse, N.* Atomic data and solar and stellar spectroscopy / N. Grevesse, A. Noels // *Phys. Scr.* — 1994. — Vol. T51. — P. 47–50. — 25th Conference of the European-Group-for-Atomic-Spectroscopy (EGAS), Caen, France, Jul. 13–16, 1993.
3. *Pickering, J. C.* Laboratory astrophysics: Improving the atomic data by fourier transform spectrometry / Juliet C. Pickering // *Phys. Scr.* — 1999. — Vol. T83. — P. 27–34. — 6th International Colloquium on Atomic Spect and Oscillator Strengths (ASOS 6), Victoria, Canada, Aug. 09–13, 1998.
4. *Jorissen, A.* Atomic and molecular data for stellar physics: Former successes and future challenges / A. Jorissen // *Phys. Scr.* — 2004. — Vol. T112. — P. 73–86.
5. *Johansson, S.* [Atomic data in the 1-5 micron region: Present status](#) / Sveneric Johansson // High Resolution Infrared Spectroscopy In Astronomy, Proceedings / Ed. by Kaufl, H. U. and Siebenmorgen, R. and Moorwood, A. ; ESO. — ESO Astrophysics Symposia. — Heidelberger Platz 3, D-14197 Berlin, Germany : Springer-Verlag Berlin, 2005. — P. 62–67. — ESO Workshop on High Resolution Infrared Spectroscopy in Astronomy, Garching, Germany, Nov. 18–21, 2003.

6. Laboratory measurements of oscillator strengths and their astrophysical applications / J.C. Pickering, R. Blackwell-Whitehead, A.P. Thorne [et al.] // *Can. J. Phys.* — 2011. — Vol. 89, no. 4. — P. 387–393.
7. Atomic lines in infrared spectra for ultracool dwarfs / Y. Lyubchik, H. R. A. Jones, Y. V. Pavlenko [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2004. — Vol. 416, no. 2. — P. 655–659.
8. Spectral analysis of high resolution near-infrared spectra of ultra cool dwarfs / Y. Lyubchik, H. R. A. Jones, Y. V. Pavlenko [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2007. — Vol. 473, no. 1. — P. 257–264.
9. From laboratory to the sky: Th–Ar wavelength standards for the cryogenic infrared echelle spectrograph (CRIRES) / Florian Kerber, Gillian Nave, Craig J Sansonetti, Paul Bristow // *Phys. Scr.* — 2009. — Vol. T134. — P. 014007.
10. *Ryde, N.* Prospects of stellar abundance studies from near-IR spectra observed with the E-ELT / Nils Ryde // *Astron. Nachr.* — 2010. — Vol. 331, no. 4. — P. 433–448.
11. *Lobel, A.* Oscillator strength measurements of atomic absorption lines from stellar spectra / Alex Lobel // *Can. J. Phys.* — 2011. — Vol. 89, no. 4. — P. 395–402. — Special Issue on the 10th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas.
12. The ACE-FTS atlas of the infrared solar spectrum / Frank Hase, Lloyd Wallace, Sean D. McLeod [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2010. — Vol. 111, no. 4. — P. 521 – 528.
13. *Fuhr, J. R.* NIST Atomic Transition Probabilities / J. R. Fuhr, W. L. Wiese // CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by David R. Lide. — 89th

- edition. — Boca Raton, Florida : CRC Press / Taylor and Francis, 2007. — P. 93–155.
14. *Sansonetti, J. E.* Handbook of basic atomic spectroscopic data / J. E. Sansonetti, W. C. Martin // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2005. — Vol. 34, no. 4. — P. 1559–2259.
 15. *Ralchenko, Y.* NIST atomic spectra database (version 5.0.0) [Electronic resource] / Yu. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, NIST ASD Team. — Gaithersburg, MD, USA : National Institute of Standards and Technology. — URL: <http://physics.nist.gov/asd> (online; accessed: 07.01.2015).
 16. VAMDC — the virtual atomic and molecular data centre — a new way to disseminate atomic and molecular data — VAMDC level 1 release / G. Rixon, M. L. Dubernet, N. Piskunov [et al.] // *AIP Conference Proceedings.* — 2011. — Vol. 1344, no. 1. — P. 107–115.
 17. *Wahlgren, G. M.* Atomic data for stellar astrophysics: from the UV to the IR / Glenn M. Wahlgren // *Can. J. Phys.* — 2011. — Vol. 89, no. 4. — P. 345–356. — Special Issue on the 10th International Colloquium on Atomic Spectra and Oscillator Strengths for Astrophysical and Laboratory Plasmas.
 18. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database / L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2009. — Vol. 110, no. 9–10. — P. 533 – 572.
 19. *Barron, L. D.* Molecular Light Scattering and Optical Activity / Laurence D. Barron. — 2nd edition. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2004. — 443 p. — ISBN: [9780521813419](https://doi.org/10.1017/CBO9780521813419).
 20. *Buckingham, A. D.* Intermolecular forces / A. D. Buckingham, B. D. Utting // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1970. — Vol. 21. — P. 287–316.

21. Theoretical Models of Chemical Bonding: Part 4: Theoretical Treatment of Large Molecules and Their Interactions / Ed. by Zvonimir B. Maksic, J.G. Angyan, A. van der Avoird [et al.]. International Series in Heat and Mass Transfer. — 1 edition. — Berlin and Heidelberg GmbH : Springer-Verlag, 1991. — 458 p. — ISBN: [9783540522539](#).
22. Зон, Б. А. Нерезонансное рассеяние мощного света молекулой / Б. А. Зон, Б. Г. Кацнельсон // *ЖЭТФ*. — 1975. — Т. 69, № 4. — С. 1166–1178.
23. Friedrich, B. Alignment and trapping of molecules in intense laser fields / Bretislav Friedrich, Dudley Herschbach // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 74. — P. 4623–4626.
24. Zon, B. A. Classical theory of the molecule alignment in a laser field / B. A. Zon // *Eur. Phys. J. D.* — 2000. — Vol. 8, no. 3. — P. 377–384.
25. Stapelfeldt, H. Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses / Henrik Stapelfeldt, Tamar Seideman // *Rev. Mod. Phys.* — 2003. — Vol. 75. — P. 543–557.
26. Kotochigova, S. Controlling polar molecules in optical lattices / S. Kotochigova, E. Tiesinga // *Phys. Rev. A.* — 2006. — Vol. 73. — P. 041405.
27. Controlling the motion of coldmolecules with deep periodic optical potentials / R. Fulton, A. I. Bishop, M. N. Shneider, P. F. Barker // *Nat. Phys.* — 2006. — Vol. 2, no. 7. — P. 465–468.
28. Friedrich, B. Ultracold physics – molecules riding waves / Bretislav Friedrich, Gerard Meijer // *Nat. Phys.* — 2006. — Vol. 2, no. 7. — P. 437–438.

29. *Aldegunde, J.* Hyperfine energy levels of alkali-metal dimers: Ground-state homonuclear molecules in magnetic fields / J. Aldegunde, Jeremy M. Hutson // *Phys. Rev. A.* — 2009. — Vol. 79. — P. 013401.
30. Stark deceleration of lithium hydride molecules / S. K. Tokunaga, J. M. Dyne, E. A. Hinds, M. R. Tarbutt // *New J. Phys.* — 2009. — Vol. 11, no. 5. — P. 055038.
31. One-photon-assisted formation of ultracold polar molecules / Elizabeth Juarros, Philippe Pellegrini, Kate Kirby, Robin Côté // *Phys. Rev. A.* — 2006. — Vol. 73. — P. 041403.
32. Multipole, nonlinear, and anharmonic uncertainties of clocks of Sr atoms in an optical lattice / V. D. Ovsiannikov, V. G. Pal'chikov, A. V. Taichenachev [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 88. — P. 013405.
33. Loading dynamics of CO₂ laser traps / K. M. O'Hara, S. R. Granade, M. E. Gehm, J. E. Thomas // *Phys. Rev. A.* — 2001. — Vol. 63. — P. 043403.
34. *Safronova, M. S.* Optimizing the fast Rydberg quantum gate / M. S. Safronova, Carl J. Williams, Charles W. Clark // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 67. — P. 040303(R).
35. Fast quantum gates for neutral atoms / D. Jaksch, J. I. Cirac, P. Zoller [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — P. 2208–2211.
36. *Manakov, N. L.* Atoms in a laser field / N. L. Manakov, V. D. Ovsiannikov, L. P. Rapoport // *Phys. Rep.* — 1986. — Vol. 141, no. 6. — P. 320–433.
37. *Lebedev, V. S.* Physics of Highly Excited Atoms and Ions / Vladimir S. Lebedev, Dr. Israel L. Beigman. Springer Series on Atoms + Plasmas 22. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1998. — 298 p. — ISBN: 978-3-642-72175-5.

38. *Sauer, S. P. A.* Molecular Electromagnetism: A Computational Chemistry Approach / Stephan P. A. Sauer. Oxford Graduate Texts. — New York : Oxford University Press, USA, 2011. — 316 p. — ISBN: 9780199575398.
39. *Pugh, D.* Polarizabilities, hyperpolarizabilities and analogous magnetic properties / David Pugh // Chemical Modelling: Applications and Theory / Ed. by Alan Hinchliffe. — Cambridge, UK : The Royal Society of Chemistry, 2006. — Vol. 4. — P. 69–107.
40. *Young, D. C.* Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems / David C. Young. — 1 edition. — New York, NY, USA : Wiley-Interscience, 2003. — 381 p. — ISBN: 0-471-33368-9.
41. Relativistic coupled-cluster single-double method applied to alkali-metal atoms / Rupsi Pal, M. S. Safronova, W. R. Johnson [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2007. — Vol. 75. — P. 042515.
42. *Рапопорт, Л. П.* Теория многофотонных процессов в атомах / Л. П. Рапопорт, Б. А. Зон, Л. Н. Манаков. — Москва : Атомиздат, 1978. — 184 с.
43. *Arif, M.* The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by *R*-matrix and generalized quantum defect theory / M. Arif, Ch. Jungen, A. L. Roche // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 106, no. 10. — P. 4102–4118.
44. *Chichkov, B. N.* Dipole transitions in atoms and ions with one valence electron / B. N. Chichkov, V. P. Shevelko // *Phys. Scr.* — 1981. — Vol. 23, no. 6. — P. 1055–1065.
45. *Астапенко, В. А.* Поляризационные эффекты в атомных переходах / В. А. Астапенко, Л. А. Буреева, В. С. Лисица // *УФН.* — 2002. — Т. 172, № 2. — С. 155–192.

46. *Fermi, E.* The capture of negative mesotrons in matter / E. Fermi, E. Teller // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 72, no. 5. — P. 399–408.
47. *Abdoul-Carime, H.* Electrons weakly bound to molecules by dipolar, quadrupolar or polarization forces / Hassan Abdoul-Carime, Charles Desfrancois // *Eur. Phys. J. D.* — 1998. — Vol. 2, no. 2. — P. 149–156.
48. *Jordan, K.* Theory of dipole-bound anions / K.D. Jordan, F. Wang // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 2003. — Vol. 54. — P. 367–396.
49. Vibronic effects in the photon energy-dependent photoelectron spectra of the CH_3CN^- dipole-bound anion / Christopher G. Bailey, Caroline E. H. Dessent, Mark A. Johnson, Jr. Kit H. Bowen // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 104, no. 18. — P. 6976–6983.
50. Dipole-bound negative ions: Collisional destruction and blackbody-radiation-induced photodetachment / L. Suess, Y. Liu, R. Parthasarathy, F. B. Dunning // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119, no. 24. — P. 12890–12894.
51. *Liu, Y.* Rydberg electron transfer to SF_6 : Product ion lifetimes / Y. Liu, L. Suess, F. B. Dunning // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122, no. 21. — P. 214313.
52. Calculation of the photodetachment cross sections of the HCN^- and HNC^- dipole-bound anions as described by a one-electron Drude model / M. Sindelka, V. Spirko, P. Jungwirth [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 121, no. 4. — P. 1824–1829.
53. *Chernov, V. E.* Quantum defect method for polar molecules: one-electron Green function / V. E. Chernov, B. A. Zon // *J. Phys. B.* — 1996. — Vol. 29, no. 18. — P. 4161–4164.

54. *Chernov, V. E.* Diabatic Rydberg states in polar molecules with a complex core / V. E. Chernov, D. L. Dorofeev, B. A. Zon // *J. Phys. B.* — 1999. — Vol. 32, no. 4. — P. 967–972.
55. *Chernov, V.* Exact analytic relation between quantum defects and scattering phases with applications to Green's functions in quantum defect theory / V. Chernov, N. Manakov, A. Starace // *Eur. Phys. J. D.* — 2000. — Vol. 8. — P. 347–359.
56. *Alcheev, P. G.* Oscillator strengths for Rydberg states in the polar molecule NeH / P. G. Alcheev, V. E. Chernov, B. A. Zon // *J. Mol. Spectrosc.* — 2002. — Vol. 211, no. 1. — P. 71–81.
57. Oscillator strengths for Rydberg states in ArH calculated in QDT approximation / P. G. Alcheev, R. J. Buenker, V. E. Chernov, B. A. Zon // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 218, no. 2. — P. 190–196.
58. *Chernov, V. E.* Analytic description of dipole-bound anion photodetachment / V. E. Chernov, A. V. Dolgikh, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2005. — Vol. 72, no. 5. — P. 052701.
59. Induced dipole effect in strong-field photodetachment of atomic negative ions / V. E. Chernov, I. Yu. Kiyani, H. Helm, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2005. — Vol. 71, no. 3, B. — P. 033410.
60. Method of the reduced-added green function in the calculation of atomic polarizabilities / V. E. Chernov, D. L. Dorofeev, I. Yu. Kretinin, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2005. — Vol. 71, no. 2. — P. 022505.
61. Dynamic polarizabilities of atoms in their low-excited states: He, Be, Mg and Ca / V. E. Chernov, D. L. Dorofeev, I. Yu. Kretinin, B. A. Zon // *J. Phys. B.* — 2005. — Vol. 38, no. 13. — P. 2289–2296.

62. Метод квантово-дефектной функции Грина для вычисления динамических поляризуемостей атомов / Д. Л. Дорофеев, И. Ю. Кретинин, В. Е. Чернов, Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 2005. — Т. 99, № 4. — С. 562–566.
63. Зон, Б. А. Поляризуемости компонент тонкой структуры низковозбужденных состояний атомов F, Cl и Br / Б. А. Зон, И. Ю. Кретинин, В. Е. Чернов // *Опт. и спектр.* — 2006. — Т. 101, № 4. — С. 533–539.
64. Electron transfer in collisions of dipole-bound anions with polar targets / Y. Liu, M. Cannon, V. E. Chernov [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 433, no. 1–3. — P. 1 – 4.
65. Blackbody-radiation-induced photodetachment of dipole-bound anions / V. E. Chernov, A. V. Danilyan, A. V. Dolgikh [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 426, no. 1-3. — P. 30–32.
66. Данилян, А. В. Ротационно-ридберговские состояния полярных молекул: классификация по Хунду и эффект Зеемана / А. В. Данилян, В. Е. Чернов // *Опт. и спектр.* — 2008. — Т. 104, № 1. — С. 26–44.
67. Chernov, V. E. Electron exchange between a dipole-bound anion and a polar molecule and dimer formation in dipole-bound anions / V. E. Chernov, A. V. Danilyan, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2009. — Vol. 80, no. 2. — P. 022702.
68. Molecular polarizability in quantum defect theory: Nonpolar molecules / E. V. Akindinova, V. E. Chernov, I. Yu. Kretinin, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2009. — Vol. 79, no. 3. — P. 032506.
69. Molecular polarizability in quantum defect theory: polar molecules /

- E. V. Akindinova, V. E. Chernov, I. Yu. Kretinin, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 81, no. 4. — P. 042517.
70. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Au in the 1800–4000-cm⁻¹ region: Rydberg transitions / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 81, no. 1. — P. 012510.
71. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Ag in the (1300–3600)-cm⁻¹ region: Transitions involving *f* and *g* states and oscillator strengths / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 82, no. 2. — P. 022502.
72. Time-resolved FTIR emission spectroscopy of Cu in the 1800–3800 cm⁻¹ region: Transitions involving *f* and *g* states and oscillator strengths / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *J. Phys. B.* — 2011. — Vol. 44, no. 2. — P. 025002.
73. Low-excited *f*-, *g*- and *h*-states in Au, Ag and Cu observed by Fourier-transform infrared spectroscopy in the 1000–7500 cm⁻¹ region / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *J. Phys. B.* — 2011. — Vol. 44, no. 10. — P. 105002.
74. Atomic cesium 6*h* states observed by time-resolved FTIR spectroscopy / S. Civiš, P. Kubelík, V. E. Chernov [et al.] // *J. Phys. B.* — 2011. — Vol. 44, no. 22. — P. 225006.
75. Potassium spectra in the 700–7000 cm⁻¹ domain: Transitions involving *f*-, *g*-, and *h*-states / Civiš, S., Ferus, M., Chernov, V. E. [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2012. — Vol. 541. — P. A125.
76. Na I spectra in the 1.4–14 micron range: transitions and oscillator strengths

- involving f-, g-, and h-states / Civiš, S., Ferus, M., Chernov, V. E. [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2012. — Vol. 542. — P. A35.
77. Laser ablation of CsI: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of atomic cesium in the 800–8000 cm^{-1} range / Svatopluk Civiš, Martin Ferus, Vladislav E. Chernov [et al.] // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2012. — Vol. 29, no. 5. — P. 1112–1118.
78. Li I spectra in the 4.65–8.33 micron range: high- L states and oscillator strengths / Civiš, S., Ferus, M., Chernov, V. E. [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2012. — Vol. 545. — P. A61.
79. Fourier transform infrared emission spectra of atomic rubidium: g- and h-states / S. Civiš, M. Ferus, V. E. Chernov [et al.] // *J. Phys. B.* — 2012. — Vol. 45, no. 17. — P. 175002.
80. Infrared transitions and oscillator strengths of Ca and Mg / S. Civiš, M. Ferus, V. E. Chernov, E. M. Zanozina // *Astron. Astrophys.* — 2013. — Vol. 554. — P. A24.
81. Time-resolved Fourier transform infrared spectra of Sr: h-, g-levels and oscillator strengths / S. Civiš, M. Ferus, V. E. Chernov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2013. — Vol. 129. — P. 324–332.
82. Zn I spectra in the 1300–6500 cm^{-1} range / S. Civiš, M. Ferus, V. E. Chernov [et al.] // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2014. — Vol. 134. — P. 64 – 73.
83. Laser ablation of an indium target: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of In I in the 700–7700 cm^{-1} range / S. Civiš, P. Kubelík, V. E. Chernov [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* — 2014. — Vol. 29. — P. 2275–2283.

84. *Civiš, S.* Time-resolved Fourier transform infrared emission spectroscopy: Application to pulsed discharges and laser ablation / Svatopluk Civiš, Vladislav Chernov // *Fourier Transforms – Approach to Scientific Principles* / Ed. by Prof. Goran Nikolić. — Rijeka, Croatia : InTech, 2011. — P. 189–224.
85. *Clark, W.* Adventures of a Rydberg electron in an anisotropic world / William Clark, Chris H. Greene // *Rev. Mod. Phys.* — 1999. — Vol. 71, no. 3. — P. 821–833.
86. *Lundeen, S. R.* Fine structure in high- L rydberg states: A path to properties of positive ions / Stephen R. Lundeen // *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics* / Ed. by Paul R. Berman, Chun C. Lin. — San Diego : Academic Press, 2005. — Vol. 52 of *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*. — P. 161 – 208.
87. *Seaton, M. J.* Quantum defect theory / M. J. Seaton // *Rep. Prog. Phys.* — 1983. — Vol. 46, no. 2. — P. 167–257.
88. *Ландау, Л. Д.* Квантовая механика (Нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 808 с.
89. *Lefebvre-Brion, H.* The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition / Hélène Lefebvre-Brion, Robert W. Field. — 1 edition. — Amsterdam, The Netherlands : ELSEVIER Academic Press, 2004. — 796 p. — ISBN: 9780124414563.
90. *Zon, B. A.* A new solution of the Schrödinger equation: an electron in Coulomb and rapidly rotating dipole fields / Boris A. Zon // *Phys. Lett. A.* — 1995. — Vol. 203, no. 5–6. — P. 373 – 375.
91. *Zon, B. A.* Theory of Rydberg states in polar molecules / B. A. Zon // *Laser Phys.* — 1997. — Vol. 7, no. 3. — P. 806–812.

92. *Debye, P. J. W.* Polar Molecules / Peter J. W Debye. — New York : The Chemical Catalog Co., Inc., 1929. — 172 p.
93. *Hughes, H. K.* The electric resonance method of radiofrequency spectroscopy: The moment of inertia and electric dipole moment of CsF / Harold Kenneth Hughes // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 72. — P. 614–623.
94. Эффект Штарка для вращательных уровней молекул в сильных полях / А. В. Гапонов, Ю. Н. Демков, Н. Г. Протопопова, В. М. Файн // *Опт. и спектр.* — 1965. — Т. 19, № 4. — С. 501–506.
95. *Барышников, Ф. Ф.* Тормозное излучение электронов в дипольном потенциале / Ф. Ф. Барышников, Л. Е. Захаров, В. С. Лисица // *ЖЭТФ.* — 1980. — Т. 79, № 3. — С. 797–807.
96. *Nikitin, S. I.* The symmetry of the electron-electron interaction operator in the dipole approximation / S. I. Nikitin, V. N. Ostrovsky // *J. Phys. B.* — 1978. — Vol. 11, no. 10. — P. 1681–1693.
97. *Braun, P. A.* Three-body Coulomb problem in the dipole approximation / P. A. Braun, V. N. Ostrovsky, N. V. Prudov // *Phys. Rev. A.* — 1990. — Vol. 42. — P. 6537–6544.
98. *Watson, J. K. G.* Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states / James K. G. Watson // *Mol. Phys.* — 1994. — Vol. 81, no. 2. — P. 277–289.
99. *Silverstone, H. J.* Perturbation theory of the stark effect in hydrogen to arbitrarily high order / Harris J. Silverstone // *Phys. Rev. A.* — 1978. — Vol. 18. — P. 1853–1864.
100. *Hoe, N.* Electric field ionization rate of the hydrogen atom / Nguyen Hoe,

- V. D'etat, G. Coulaud // *Phys. Lett. A.* — 1981. — Vol. 85, no. 6–7. — P. 327 – 330.
101. Атом водорода в сильном электрическом поле / В. М. Вайнберг, В. Д. Мур, В. С. Попов, А. В. Сергеев // *ЖЭТФ.* — 1987. — Т. 93. — С. 450–462.
102. *Park, D.* Relation between the parabolic and spherical eigenfunctions of hydrogen / David Park // *Z. Phys.* — 1960. — Vol. 159, no. 2. — P. 155–157.
103. *Ландау, Л. Д.* Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 224 с. — ISBN: 5-9221-0055-6.
104. *Борн, М.* Лекции по атомной механике / Макс Борн. — Харьков–Киев : ОНТИ–НКТП, Государственное научно-техническое издательство Украины, 1935. — Т. 1. — 315 с.
105. *Herrick, D. R.* Dipole coupling channels for molecular anions / David R. Herrick, Paul C. Engelking // *Phys. Rev. A.* — 1984. — Vol. 29. — P. 2421–2424.
106. *Clary, D. C.* Photodetachment of electrons from dipolar anions / David C. Clary // *J. Phys. Chem.* — 1988. — Vol. 92, no. 11. — P. 3173–3181.
107. *Dorofeev, D. L.* Quantum defects of nonpenetrating Rydberg states of the SO molecule in adiabatic and nonadiabatic regions of the spectrum / Dmitry L. Dorofeev, Sergei V. Elfimov, Boris A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2012. — Vol. 85. — P. 022509.
108. *Elfimov, S. V.* Multichannel quantum defect theory for polar molecules / Sergei V. Elfimov, Dmitrii L. Dorofeev, Boris A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 89. — P. 022507.

109. *Bates, D. R.* The calculation of the absolute strengths of spectral lines / D. R. Bates, Agnete Damgaard // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A.* — 1949. — Vol. 242, no. 842. — P. 101–122.
110. *Seaton, M. J.* Le calcul approximatif des sections efficaces de photoionisation atomique. II une relation entre le défaut quantique de la fonction d'onde à la limite spectrale / M. J. Seaton // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* — 1955. — Vol. 240, no. 12. — P. 1317–1318.
111. *Seaton, M. J.* The quantum defect method / M. J. Seaton // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* — 1958. — Vol. 118, no. 5. — P. 504–518.
112. *Ham, F. S.* The quantum defect method / F. S. Ham // *Solid State Physics: Advances in Research and Applications* / Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. — New York : Academic Press, 1955. — Vol. 1. — P. 127–192.
113. *Burgess, A.* A general formula for the calculation of atomic photo-ionization cross-sections / A. Burgess, M. J. Seaton // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* — 1960. — Vol. 120, no. 2. — P. 121–151.
114. *Moiseiwitsch, B. L.* On the relation between phase shift and quantum defect / B. L. Moiseiwitsch // *Proc. Phys. Soc. (London).* — 1962. — Vol. 79, no. 6. — P. 1166–1169.
115. *Норман, Г. Э.* Обоснование метода квантового дефекта / Г. Э. Норман // *Опт. и спектр.* — 1962. — Т. 12, № 3. — С. 333–337.
116. *Landau, L.* On the theory of scattering of protons by protons / L. Landau, J. Smorodinsky // *J. Phys.—USSR.* — 1944. — Vol. 8, no. 1-6. — P. 154–162.
117. *Зон, Б. А.* Полуфеноменологическая функция Грина оптического электрона

- в атоме / Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт // *Докл. АН СССР*. — 1969. — Т. 188, № 3. — С. 560–561.
118. Квадратичный эффект Штарка на атомах / Б. А. Давыдкин, Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт // *ЖЭТФ*. — 1971. — Т. 60. — С. 124–131.
119. *Khrebtukov, D. B.* Theory of ion-pair formation in Rydberg-atom-ground-state-atom collisions at thermal energies / D. B. Khrebtukov, I. I. Fabrikant // *Phys. Rev. A*. — 1996. — Vol. 54. — P. 2906–2924.
120. *Greene, C.* General form of the quantum-defect theory / C. Greene, U. Fano, G. Strinati // *Phys. Rev. A*. — 1979. — Vol. 19. — P. 1485–1509.
121. *Greene, C. H.* General form of the quantum-defect theory. II / Chris H. Greene, A. R. P. Rau, U. Fano // *Phys. Rev. A*. — 1982. — Vol. 26. — P. 2441–2459.
122. *Rau, A. R. P.* Relationships between the parameters of quantum-defect theory / A. R. P. Rau // *Phys. Rev. A*. — 1988. — Vol. 38. — P. 2255–2258.
123. *Fano, U.* Connection between configuration-mixing and quantum-defect treatments / U. Fano // *Phys. Rev. A*. — 1978. — Vol. 17. — P. 93–99.
124. *Пресняков, Л. П.* Возбуждение многозарядных ионов электронным ударом / Л. П. Пресняков, А. М. Урнов // *ЖЭТФ*. — 1975. — Т. 68, № 1. — С. 61–68.
125. *Henle, W. A.* Rydberg wave packets in many-electron atoms excited by short laser pulses / W. A. Henle, H. Ritsch, P. Zoller // *Phys. Rev. A*. — 1987. — Vol. 36. — P. 683–692.

126. *Goforth, T. L.* Multichannel quantum defects calculated using a smooth reaction matrix / Terry L. Goforth, Deborah K. Watson // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. 1239–1247.
127. *Stephens, J. A.* Studies of molecular Rydberg states by Schwinger variational-quantum defect methods: Application to molecular hydrogen / J. A. Stephens, V. McKoy // *J. Chem. Phys.* — 1992. — Vol. 97, no. 11. — P. 8060–8072.
128. *Зилитис, В. А.* Взаимосвязь между квантовыми дефектами и фазовым сдвигом в релятивистской теории / В. А. Зилитис // *Опт. и спектр.* — 1977. — Т. 43, № 6. — С. 1017–1022.
129. *Johnson, W. R.* Quantum defects for highly stripped ions / W. R. Johnson, K. T. Cheng // *J. Phys. B.* — 1979. — Vol. 12, no. 6. — P. 863–879.
130. *Зилитис, В. А.* Релятивистская одноканальная теория квантового дефекта / В. А. Зилитис // *Опт. и спектр.* — 1981. — Т. 50, № 3. — С. 419–425.
131. *Goldberg, I. B.* Schrödinger-like equation for relativistic particles / I. B. Goldberg, R. H. Pratt // *J. Math. Phys.* — 1987. — Vol. 28, no. 6. — P. 1351–1359.
132. *Chang, J.-J.* General form of the Dirac quantum-defect theory / Jwei-Jun Chang // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 1769–1779.
133. *Запрягаев, С. А.* Соотношение между квантовыми дефектами и фазами и функция Грина в релятивистском МКД / С. А. Запрягаев, Н. Л. Мананов, А. В. Могилев // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* — 1986. — Т. 50, № 7. — С. 1367–1371.
134. *Морс, Ф.* Методы теоретической физики / Ф. Морс, Г. Фешбах. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1958. — Т. 1. — 930 с.

135. *Слейтер, Л. Д.* Вырожденные гипергеометрические функции / Л. Дж. Слейтер. Серия “Библиотека математических таблиц”. — Москва : Изд-е Вычислительного центра АН СССР, 1966. — 249 с.
136. *Watson, E. T.* A Course of Modern Analysis / E. T. Watson, G. N. Whittaker. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 1996. — 608 p. — ISBN: [0521588073](#).
137. *Seaton, M. J.* Quantum defect theory I. general formulation / M. J. Seaton // *Proc. Phys. Soc. (London)*. — 1966. — Vol. 88, no. 4. — P. 801–814.
138. Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables (Dover Books on Mathematics) / Ed. by Milton Abramowitz, Irene A. Stegun. — New York, NY, USA : Dover Publications, 1965. — 1046 p. — ISBN: [9780486612720](#).
139. *V. Regge Tullio, D. A.* Potential scattering / De Alfaro V. Regge, Tullio. — Amsterdam : North-Holland Pub. Co., 1965.
140. *Seaton, M. J.* The use of extrapolated quantum defects as a check on calculated phases for scattering of electrons by positive ions / M. J. Seaton // *Proc. Phys. Soc. Sect. A*. — 1957. — Vol. 70, no. 8. — P. 620–621.
141. *Hostler, L.* Coulomb Green’s functions and the furry approximation / Levere Hostler // *J. Math. Phys.* — 1964. — Vol. 5, no. 5. — P. 591–611.
142. *Градштейн, И. С.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. — 4е изд. — М : Физматгиз, 1963. — 1100 с.
143. *Fano, U.* Atomic Collisions and Spectra / U. Fano, A. R. P. Rau. — Orlando, FL, USA : Academic Press, 1986. — 409 p. — ISBN: [9780122484605](#).

144. *Du, N.-Y.* Resonant two-color detachment of H^- with excitation of H ($n = 2$) / Ning-Yi Du, Anthony F. Starace, N. A. Cherepkov // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 2413–2425.
145. *Greene, C. H.* Generalized quantum defects: Their variations with energy and radius / Chris H. Greene // *Phys. Rev. A.* — 1979. — Vol. 20. — P. 656–669.
146. *Смирнов, Б. М.* Разрушение атомных частиц электрическим полем и электронным ударом / Б. М. Смирнов, М. И. Чибисов // *ЖЭТФ.* — 1965. — Т. 49. — С. 841–851.
147. *Переломов, А. М.* Туннельная и надбарьерная ионизация атомов в поле лазерного излучения / А. М. Переломов, В. С. Попов, М. В. Терентьев // *ЖЭТФ.* — 1966. — Т. 50. — С. 1393–1409.
148. *Зон, Б. А.* Многоэлектронное туннелирование в атомах / Б. А. Зон // *ЖЭТФ.* — 1999. — Т. 116, № 2(8). — С. 410–417.
149. *Бутырский, А. М.* Электронная поляризуемость молекул в теории квантового дефекта / А. М. Бутырский, Б. А. Зон // *ЖЭТФ.* — 2006. — Т. 130. — С. 415–420.
150. Relativistic many-body calculation of energies, lifetimes, hyperfine constants, and polarizabilities in ^7Li / W. R. Johnson, U. I. Safronova, A. Derevianko, M. S. Safronova // *Phys. Rev. A.* — 2008. — Vol. 77. — P. 022510.
151. Near-infrared plasma spectroscopy in support of divertor Thomson scattering diagnostics development for ITER / S Yu Tolstyakov, E E Mukhin, M M Kochergin [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2010. — Vol. 227, no. 1. — P. 012045.

152. Водородные линии в инфракрасной области и спектральный фон для томсоновской диагностики плазмы в диверторе ИТЭР / В.С. Лисица, Е.Е. Мухин, М.Б. Кадомцев [и др.] // *Физ. плазмы*. — 2012. — Т. 38, № 2. — С. 157–167.
153. Spectroscopic problems in ITER diagnostics / V. S. Lisitsa, L. A. Bureyeva, A. B. Kukushkin [et al.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2012. — Vol. 397, no. 1. — P. 012015.
154. Generation of thorium ions by laser ablation and inductively coupled plasma techniques for optical nuclear spectroscopy / V I Troyan, P V Borisyyuk, R R Khalitov [et al.] // *Laser Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 10, no. 10. — P. 105301.
155. *Собельман, И. И.* Введение в теорию атомных спектров / И. И. Собельман. — Москва : Физматгиз, 1963. — 641 с.
156. *Doidge, P. S.* A compendium and critical review of neutral atom resonance line oscillator strengths for atomic absorption analysis / P. S. Doidge // *Spectrochim. Acta, Part B*. — 1995. — Vol. 50, no. 3. — P. 209–263.
157. *Martin, W.* *Atomic spectroscopy* / William Martin, Wolfgang Wiese // Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics / Ed. by Gordon Drake. — New York, NY, USA : Springer, 2006. — P. 175–198.
158. *Буреева, Л. А.* Статистические и динамические интенсивности атомных спектральных линий в плазме / Л. А. Буреева, В. С. Лисица, Д. А. Шуваев // *ЖЭТФ*. — 2002. — Т. 122, № 4. — С. 765–777.
159. *Кадомцев, М. В.* Универсальная двумерная кинетика заселенностей ридберговских атомов в плазме / М. В. Кадомцев, М. Г. Левашова, В. С. Лисица // *Письма в ЖЭТФ*. — 2007. — Т. 85, № 9–10. — С. 599–603.

160. Розми, Ф. Б. Неравновесные радиационные свойства флуктуирующей плазмы / Ф. Б. Розми, В. С. Лисица // *Физ. плазмы*. — 2011. — Т. 37, № 6. — С. 560–566.
161. Population kinetics in turbulent plasmas: The role of non-Markovian fluctuations / J. Rosato, F. Catoire, Y. Marandet [et al.] // *Phys. Lett. A*. — 2011. — Vol. 375, no. 47. — P. 4187 – 4189.
162. Плехоткина, Г. Л. Радиационные времена жизни Ag I и Ag II / Г. Л. Плехоткина // *Опт. и спектр.* — 1981. — Т. 51, № 1. — С. 194–196.
163. Studies on radiative lifetimes in the $4d^{10}ns\ ^2S$ and $4d^{10}nd\ ^2D$ sequences of neutral silver / J. Zhankui, P. Jönsson, J. Larsson, S. Svanberg // *Z. Phys. D*. — 1990. — Vol. 17, no. 1. — P. 1–14.
164. Cheng, K.-T. Excitation energies and oscillator strengths in the silver isoelectronic sequence / Kwok-Tsang Cheng, Yong-Ki Kim // *J. Opt. Soc. Am.* — 1979. — Vol. 69, no. 1. — P. 125–131.
165. Migdaek, J. Influence of atomic core polarisation on oscillator transitions in Cu I, Ag I and Au I spectra strengths for $^2S_{1/2}-^2P_{1/2,3/2}$ and $^2P_{1/2}-^2D_{3/2,5/2}$ / J. Migdaek, W. E. Baylis // *J. Phys. B*. — 1978. — Vol. 11, no. 17. — P. L497–L501.
166. Migdaek, J. Relativistic oscillator strengths for some transitions in Cu(I), Ag(I) and Au(I) / J. Migdaek // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. — 1978. — Vol. 20, no. 1. — P. 81–87.
167. Migdaek, J. Relativistic hartree–fock oscillator strengths for the lowest $s \rightarrow p$ and $p \rightarrow d$ transitions in the first few members of the Ag(I) and Au(I) isoelectronic sequences, with allowance for core polarization / J. Migdaek,

- W. E. Baylis // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1979. — Vol. 22, no. 2. — P. 113–125.
168. Migdaek, J. Relativistic hartree–fock and model-potential ionization energies and oscillator strengths for transitions in the principal, sharp, and diffuse series of neutral rubidium and silver with allowance for core polarization / J. Migdaek, W. E. Baylis // *Can. J. Phys.* — 1979. — Vol. 57, no. 10. — P. 1708–1718.
169. Lavin, C. Relativistic oscillator strengths for excited state transitions in some ions of the silver isoelectronic sequence / C. Lavin, M. A. Almaraz, I. Martín // *Z. Phys. D.* — 1995. — Vol. 34, no. 3. — P. 143–149.
170. Migdaek, J. The relativistic ab initio model potential versus Dirac–Fock oscillator strengths for silver and gold isoelectronic sequences / J. Migdaek, M. Garmulewicz // *J. Phys. B.* — 2000. — Vol. 33, no. 9. — P. 1735–1743.
171. Third-order relativistic many-body calculations of energies and lifetimes of levels along the silver isoelectronic sequence / U. I. Safronova, I. M. Savukov, M. S. Safronova, W. R. Johnson // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 68, no. 6. — P. 062505.
172. Özdemir, L. Electric dipole transitions for some excited states in neutral silver / Leyla Özdemir, Betuel Karaçoban, Gueldem Ürer // *Indian J. Phys.* — 2007. — Vol. 81, no. 7. — P. 705–715.
173. Sansonetti, J. E. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Cesium (Cs I–Cs LV) / J. E. Sansonetti // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2009. — Vol. 38, no. 4. — P. 761–923.
174. Giacomo, A. D. Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides / A. De Giacomo, V.A. Shakhmatov,

- O. De Pascale // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. — 2001. — Vol. 56, no. 6. — P. 753–776. — 1st International Conference on Laser-Induced Plasma Spectroscopy and Applications (LIBS 2000), Tirrenia, Italy, Oct. 08-12, 2000.
175. Spatial spectroscopic diagnose of the plasma produced from laser ablation of a KTA crystal / H. Qi, Y. Sun, X. Liu [et al.] // *Laser Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 4, no. 3. — P. 212–217.
176. *Litzén, U.* The 5g levels of the alkali metals / Ulf Litzén // *Phys. Scr.* — 1970. — Vol. 1, no. 5-6. — P. 253–255.
177. *Johansson, I.* Spectra of the alkali metals in the lead-sulphide region / I Johansson // *Ark. Fys. (Stockholm)*. — 1961. — Vol. 20, no. 1-2. — P. 135–146.
178. Energy levels, wavefunction compositions and electric dipole transitions in neutral Ca / J.E. Hansen, C. Laughlin, H.W. van der Hart, G. Verbockhaven // *J. Phys. B*. — 1999. — Vol. 32, no. 9. — P. 2099–2137.
179. *Biémont, E.* The infrared spectrum of magnesium ($1800 < \sigma < 9000 \text{ cm}^{-1}$) and an extension of the term systems of Mg I and Mg II / E. Biémont, J. W. Brault // *Phys. Scr.* — 1986. — Vol. 34, no. 6B. — P. 751.
180. *Chang, E. S.* Solar emission lines revisited: Extended study of magnesium / Edward S. Chang // *Phys. Scr.* — 1987. — Vol. 35, no. 6. — P. 792.
181. *Martin, W.* Energy-levels of magnesium, Mg I through Mg XII / W.C. Martin, R. Zalubas // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. — 1980. — Vol. 9, no. 1. — P. 1–58.
182. *Brault, J.* Solar emission lines near 12 microns / J. Brault, R. Noyes // *Astrophys. J., Lett.* — 1983. — Vol. 269. — P. L61–L66.

183. *Sansonetti, J. E.* Wavelengths, transition probabilities, and energy levels for the spectrum of neutral strontium (Sr I) / J. E. Sansonetti, G. Nave // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2010. — Vol. 39, no. 3. — P. 033103.
184. *Магунов, А.* Лазерная селективная накачка магнитных подуровней сверхтонкой структуры атома цезия / А.И. Магунов, В.Г. Пальчиков // *ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 145, № 5. — С. 787–801.
185. *Penkin, N. P.* Oscillator strengths of spectral lines of magnesium, strontium, and barium / N. P. Penkin, L. N. Shabanova // *Opt. Spectrosc.* — 1962. — Т. 12, № 1. — С. 3–11.
186. *Parkinson, W. H.* Neutral calcium, strontium and barium: determination of f values of the principal series by the hook method / W. H. Parkinson, E. M. Reeves, F. S. Tomkins // *J. Phys. B.* — 1976. — Vol. 9, no. 2. — P. 157–165.
187. Oscillator strengths and radiative branching ratios in atomic Sr / H. G. C. Werij, Chris H. Greene, C. E. Theodosiou, Alan Gallagher // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. 1248–1260.
188. *Vaeck, N.* Multiconfiguration Hartree–Fock calculations for singlet terms in neutral strontium / N. Vaeck, M. Godefroid, Jørgen E. Hansen // *Phys. Rev. A.* — 1988. — Vol. 38. — P. 2830–2845.
189. Measurement of oscillator strengths in the ultraviolet by magneto-optical rotation / W. R. S. Garton, J. P. Connerade, M. A. Baig [et al.] // *J. Phys. B.* — 1983. — Vol. 16, no. 3. — P. 389–397.
190. Atomic f -value measurements of high Rydberg members by pulsed laser-based magneto-optical spectroscopy / J. P. Connerade, W. A. Farooq, H. Ma [et al.] // *J. Phys. B.* — 1992. — Vol. 25, no. 7. — P. 1405–1426.

191. *García, G.* Transition probabilities for triplet levels of Sr(I) / Gustavo García, José Campos // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1988. — Vol. 39, no. 6. — P. 477 – 483.
192. Atomic data of Zn I for the investigation of element abundances / Y. P. Liu, C. Gao, J. L. Zeng, J. R. Shi // *Astron. Astrophys.* — 2011. — Vol. 536. — P. A51.
193. *Kerckhoff, H.* Lifetimes and oscillator strengths in the triplet system of Zn I / H. Kerckhoff, M. Schmidt, P. Zimmermann // *Z. Phys. A.* — 1980. — Vol. 298, no. 4. — P. 249–252.
194. *George, S.* Newly observed lines and hyperfine structure in the infrared spectrum of indium obtained by using a Fourier-transform spectrometer / S. George, G. Guppy, J. Verges // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 1990. — Vol. 7. — P. 249–252.
195. *Johansson, I.* The term systems of the neutral gallium and indium atoms derived from new measurements in the infrared region / I. Johansson, U. Litzén // *Ark. Fys. (Stockholm).* — 1967. — Vol. 34. — P. 573–587.
196. *Safronova, U. I.* Relativistic all-order calculations of In I and Sn II atomic properties / U. I. Safronova, M. S. Safronova, M. G. Kozlov // *Phys. Rev. A.* — 2007. — Vol. 76. — P. 022501.
197. *Penkin, N. P.* Oscillator strengths and effective cross sections of the resonance lines of gallium and indium atoms for line-broadening collisions / N. P. Penkin, L. N. Shabanova // *Opt. Spectrosc. (USSR).* — 1967. — Vol. 23. — P. 11–16.
198. *Пенкин, Н. П.* Спектры поглощения атомов алюминия, галлия, индия и

- таллия / Н. П. Пенкин, Л. Н. Шабанова // *Опт. и спектр.* — 1965. — Т. 18, № 5. — С. 749–755.
199. Herzberg, G. Rydberg molecules / G. Herzberg // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1987. — Vol. 38. — P. 27–56.
200. Martín, I. The spectrum of NeH. a comparative isoelectronic study / I. Martín, C. Lavín, Y. Pérez-Delgado // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — Vol. 305, no. 1–2. — P. 178–186.
201. Excitation energies and molecular quantum defect orbital transition intensities for Rydberg states of ArH / I. Martín, C. Lavín, Y. Pérez-Delgado [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* — 2001. — Vol. 105, no. 42. — P. 9637–9642.
202. Raynor, S. Electronic structure of Rydberg states of triatomic hydrogen, neon hydride, hydrogen fluoride (H₂F), H₃O, NH₄ and CH₅ molecules / Susanne Raynor, Dudley R. Herschbach // *J. Phys. Chem.* — 1982. — Vol. 86, no. 18. — P. 3592–3598.
203. Theoretical study on the Rydberg states of NeH: Ab initio quantum defect and complex coordinate calculations / Ioannis D. Petsalakis, Giannoula Theodorakopoulos, Yan Li [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 108, no. 18. — P. 7607–7615.
204. Guseinov, I. I. Evaluation of molecular electric multipole moments using Slater-type orbitals / I. I. Guseinov, E. Akin, A. M. Rzaeva // *Theochem–J. Mol. Struct.* — 1998. — Vol. 453. — P. 163–167.
205. Simons, G. New procedure for generating valence and Rydberg orbitals. I. atomic oscillator strengths / Gary Simons // *J. Chem. Phys.* — 1974. — Vol. 60, no. 2. — P. 645–649.

206. *Martin, I.* New procedure for generating valence and Rydberg orbitals. II. atomic photoionization cross sections / Inmaculada Martin, Gary Simons // *J. Chem. Phys.* — 1975. — Vol. 62, no. 12. — P. 4799–4803.
207. *Rosmus, P.* Molecular constants for the $^1\sigma^+$ ground state of the ArH^+ ion / Pavel Rosmus // *Theor. Chim. Acta.* — 1979. — Vol. 51, no. 4. — P. 359–362.
208. Experimental determination of dipole moments for molecular ions: Improved measurements for ArH^+ / K. B. Laughlin, Geoffrey A. Blake, R. C. Cohen, R. J. Saykally // *J. Chem. Phys.* — 1989. — Vol. 90, no. 3. — P. 1358–1361.
209. Experimental potential functions for open and closed shell molecular ions: Adiabatic and nonadiabatic corrections in $X^3\sigma^- \text{OH}^+$ and $X^1\sigma^+ \text{ArH}^+$ / Martin Gruebele, Eric Keim, Alan Stein, Richard J. Saykally // *J. Mol. Spectrosc.* — 1988. — Vol. 131, no. 2. — P. 343 – 366.
210. *Ramsey, N. F.* Vibrational and centrifugal effects on nuclear interactions and rotational moments in molecules / Norman F. Ramsey // *Phys. Rev.* — 1952. — Vol. 87. — P. 1075–1079.
211. *Hirst, D. M.* *Ab initio* potential-energy curves for the molecular-ions NeH^+ and ArH^+ / David M. Hirst, Martyn F. Guest, Alistair P. Rendell // *Mol. Phys.* — 1992. — Vol. 77, no. 2. — P. 279–290.
212. New Rydberg–Rydberg transitions of the ArH and ArD molecules: III. emission from 4f complexes / I. Dabrowski, D. W. Tokaryk, R. H. Lipson, J. K. G. Watson // *J. Mol. Spectrosc.* — 1998. — Vol. 189, no. 1. — P. 110 – 123.
213. *Molski, M.* Dipole moment of $\text{ArH}^+ x^1\sigma^+$ from analysis of pure rotational and vibration-rotational spectra / Marcin Molski // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 342, no. 3–4. — P. 293 – 298.

214. *Schutte, C. J. H.* An *ab initio* molecular orbital study of the argon hydride molecule-ions ArH^+ and ArD^+ , at the MP4(SDQ)/6-311++G(3df, 3dp) level. I. The dipole moment, charge distribution, energy levels, internuclear distance and potential energy of the $X^1\sigma^+$ ground state of the $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ and $^{40}\text{Ar}^2\text{D}^+$ molecule-ions / C. J. H. Schutte // *Chem. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 345, no. 5–6. — P. 525 – 531.
215. *Stolyarov, A. V.* Theoretical study of the ArH^+ electronic states / Andrey V. Stolyarov, Mark S. Child // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 7. — P. 2259–2265.
216. *Theodorakopoulos, G.* Rydberg spectra of ArH . bound–bound interactions, predissociation, and radiative lifetimes of the Rydberg states / G. Theodorakopoulos, I. D. Petsalakis // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101, no. 1. — P. 194–200.
217. *Kirrander, A.* *Ab initio* and quantum-defect calculations for the Rydberg states of ArH / Adam Kirrander, Mark S. Child, Andrey V. Stolyarov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 8. — P. 247–255.
218. *Герцберг, Г.* Спектры и строение двухатомных молекул / Г. Герцберг ; Под ред. В. Н. Кондратьев. — Москва : Иностранная литература, 1949. — 413 с.
219. *Watson, J. K. G.* Rotation-Electronic Coupling in Diatomic Rydberg States / J. K. G. Watson // *The Role of Rydberg States in Spectroscopy and Photochemistry: Low and High Rydberg States (Understanding Chemical Reactivity)* / Ed. by C. Sándorfy. — 1999 edition. — New York, NY, USA : Kluwer Academic Publishers, 2002. — P. 293–327. — ISBN: 0-306-46938-3.
220. *Propin, R.* The averages of the fine structure interaction operators for the

- high- L^R Rydberg states of the diatomic molecules / R. Propin // *J. Phys. B.* — 1991. — Vol. 24, no. 22. — P. 4783.
221. *nf* Rydberg complexes of NO in a magnetic field, probed by double resonance multiphoton ionization / S. Guizard, N. Shafizadeh, M. Horani, D. Gauyacq // *J. Chem. Phys.* — 1991. — Vol. 94, no. 11. — P. 7046–7060.
222. Rydberg molecule in a magnetic field / N. Shafizadeh, M. Raoult, M. Horani [et al.] // *J. Phys. II France.* — 1992. — Vol. 2, no. 4. — P. 683–700.
223. *Lefebvre-Brion, H.* Hund's case (e): Application to Rydberg states with a $^2\Pi$ ionic core / H. Lefebvre-Brion // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 93, no. 8. — P. 5898–5901.
224. *Zare, R. N.* Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics / Richard N. Zare. — 1 edition. — New York, NY, USA : Wiley-Interscience, 1988. — 368 p. — ISBN: [9780471858928](#).
225. *Lefebvre-Brion, H.* Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules / Hélène Lefebvre-Brion. — Orlando, Florida : ELSEVIER Academic Press, 1986. — 428 p. — ISBN: [9780124312760](#).
226. *Голубков, Г. В.* Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием / Г. В. Голубков, Г. К. Иванов. — Москва : URSS Эдиториал, 2001. — 304 с. — ISBN: [5-8360-0277-0](#).
227. *Cossart-Magos, C.* Rotational band contour analysis of *nf* Rydberg complexes of CO₂ and the determination of the first ionization potential / Claudina Cossart-Magos, Hélène Lefebvre-Brion, Martin Jungen // *Mol. Phys.* — 1995. — Vol. 85, no. 4. — P. 821–838.

228. *Compton, R. N.* Multipole-bound molecular anions / Robert N. Compton, Nathan I. Hammer // *Advances in Gas Phase Ion Chemistry* / Ed. by L. M. Babcock, N. G. Adams. — Amsterdam, The Netherlands : Elsevier Science, 2001. — Vol. 4 of *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*. — P. 257–305.
229. *Wightman, A. S.* Moderation of negative mesons in hydrogen I: Moderation from high energies to capture by an H_2 molecule / A. S. Wightman // *Phys. Rev.* — 1950. — Vol. 77. — P. 521–528.
230. *Wallis, R. F.* Energy levels of an electron in the field of a finite dipole / Richard F. Wallis, Robert Herman, Harold Willis Milnes // *J. Mol. Spectrosc.* — 1960. — Vol. 4, no. 1–6. — P. 51 – 74.
231. *Mittleman, M. H.* Minimum moment required to bind a charged particle to an extended dipole / M. H. Mittleman, V. P. Myerscough // *Phys. Lett.* — 1966. — Vol. 23, no. 9. — P. 545 – 546.
232. *Lévy-Leblond, J.-M.* Electron capture by polar molecules / J.-M. Lévy-Leblond // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 153, no. 1. — P. 1–4.
233. *Brown, W. B.* On the critical binding of an electron by an electric dipole / W. B. Brown, R. E. Roberts // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46, no. 5. — P. 2006–2007.
234. *Turner, J. E.* Ground-state energy eigenvalues and eigenfunctions for an electron in an electric-dipole field / J. E. Turner, V. E. Anderson, Kenneth Fox // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 174. — P. 81–89.
235. *Crawford, O. H.* Bound states of a charged particle in a dipole field / O. H. Crawford // *Proc. Phys. Soc. (London)*. — 1967. — Vol. 91, no. 572P. — P. 279.

236. *Jordan, K. D.* Theoretical study of the binding of an electron to a molecular dipole: LiCl^- / K. D. Jordan, W. Luken // *J. Chem. Phys.* — 1976. — Vol. 64, no. 7. — P. 2760–2766.
237. *Garrett, W. R.* Critical binding of an electron to a non-stationary electric dipole / W. R. Garrett // *Chem. Phys. Lett.* — 1970. — Vol. 5, no. 7. — P. 393–397.
238. *Garrett, W. R.* Critical binding of an electron to a rotationally excited dipolar system / W. R. Garrett // *Phys. Rev. A.* — 1971. — Vol. 3. — P. 961–972.
239. *Garrett, W. R.* Excited states of polar negative ions / W. R. Garrett // *J. Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 77, no. 7. — P. 3666–3673.
240. *Desfrancois, C.* Ground-state dipole-bound anions / Charles Desfrancois, Hassan Abdoul-Carime, Jean-Pierre Schermann // *Int. J. Mod. Phys. B.* — 1996. — Vol. 10, no. 12. — P. 1339–1395.
241. Formation of long-lived C_{60}^- ions in Rydberg atom – C_{60} collisions / C. D. Finch, R. A. Popple, P. Nordlander, F. B. Dunning // *Chem. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 244, no. 5-6. — P. 345–349.
242. *Weber, J. M.* Rydberg electron transfer to C_{60} and C_{70} / J. M. Weber, M. W. Ruf, H. Hotop // *Z. Phys. D.* — 1996. — Vol. 37, no. 4. — P. 351–357.
243. *Compton, R. N.* On the binding of electrons to CS_2 : Possible role of quadrupole-bound states / R. N. Compton, F. B. Dunning, P. Nordlander // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 253, no. 1-2. — P. 8–12.
244. From $\frac{1}{r}$ to $\frac{1}{r^2}$ potentials: Electron exchange between Rydberg atoms and polar molecules / C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J. P. Schermann // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 73. — P. 2436–2439.

245. *Jackson, R. L.* Resonant states at threshold observed in electron photodetachment cross sections of polyatomic negative ions / Robert L. Jackson, Albert H. Zimmerman, John I. Brauman // *J. Chem. Phys.* — 1979. — Vol. 71, no. 5. — P. 2088–2094.
246. Spectroscopy and dynamics of the dipole-supported state of acetyl fluoride enolate anion / Jeffrey Marks, John I. Brauman, Roy D. Mead [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 88, no. 11. — P. 6785–6792.
247. Autodetachment spectroscopy and dynamics of dipole bound states of negative ions: ${}^2A_1\text{--}{}^2B_1$ transitions of H_2CCC^- / K. Yokoyama, Gary W. Leach, Joseph B. Kim, W. C. Lineberger // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105, no. 24. — P. 10696–10705.
248. *Lykke, K.* Observation of dipole-bound states of negative ions / Keith Lykke, Roy Mead, W. Lineberger // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 52. — P. 2221–2224.
249. Spectroscopy and dynamics of the dipole-bound state of acetaldehyde enolate / Roy D. Mead, Keith R. Lykke, W. C. Lineberger [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 81, no. 11. — P. 4883–4892.
250. Molecular rotation and the observation of dipole-bound states of anions / Elizabeth A. Brinkman, Susan Berger, Jeffrey Marks, John I. Brauman // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 99, no. 10. — P. 7586–7594.
251. Negative ion photoelectron spectroscopy of the ground state, dipole-bound dimeric anion, $(\text{HF})_2^-$ / Jay H. Hendricks, Helen L. de Clercq, Svetlana A. Lyapustina, Kit H. Bowen // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 107, no. 8. — P. 2962–2967.

252. Simultaneous observation of dipole-bound and valence electron states in pyridine tetramer anion / Sang Yun Han, Jeong Hyun Kim, Jae Kyu Song, Seong Keun Kim // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 109, no. 22. — P. 9656–9659.
253. Electronic properties of dipole-bound $(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $(\text{D}_2\text{O})_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_2^- \text{Ar}_{n=1,2,3}$, and $(\text{D}_2\text{O})_2^- \text{Ar}_{n=1,2,3}$ using negative ion photoelectron spectroscopy / G. H. Lee, S. T. Arnold, J. G. Eaton, K. H. Bowen // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 321, no. 3–4. — P. 333 – 337. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261400003626>.
254. Solvated electrons in very small clusters of polar molecules: $(\text{HF})_3^-$ / M. Gutowski, C. S. Hall, L. Adamowicz [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88. — P. 143001.
255. *Pople, R.* Production and properties of dipole-bound negative ions / R.A. Pople, C.D. Finch, F.B. Dunning // *Chem. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 234, no. 1–3. — P. 172 – 176.
256. On the binding of electrons to nitromethane: Dipole and valence bound anions / R. N. Compton, Jr. H. S. Carman, C. Desfrancois [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105, no. 9. — P. 3472–3478.
257. *Zon, B. A.* Laser stimulated radiative attachment / B. A. Zon // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 86, no. 15. — P. 151103.
258. Theoretical study of stable negative ions of polar molecules: NaH^- , LiH^- , LiF^- , BeO^- / K. D. Jordan, K. M. Griffing, J. Kenney [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1976. — Vol. 64, no. 11. — P. 4730–4740.
259. Contribution of electron correlation to the stability of dipole-bound anionic

- states / Maciej Gutowski, Piotr Skurski, Alexander I. Boldyrev [et al.] // *Phys. Rev. A*. — 1996. — Vol. 54. — P. 1906–1909.
260. Energies of dipole-bound anionic states / Maciej Gutowski, Piotr Skurski, Kenneth D. Jordan, Jack Simons // *Int. J. Quantum Chem.* — 1997. — Vol. 64, no. 2. — P. 183–191.
261. *Gutowski, M.* Electronic structure of dipole-bound anions / Maciej Gutowski, Kenneth D. Jordan, Piotr Skurski // *J. Phys. Chem. A*. — 1998. — Vol. 102, no. 15. — P. 2624–2633.
262. *Skurski, P.* Theoretical study of the dipole-bound anion (HPPH_3^-) / Piotr Skurski, Maciej Gutowski, Jack Simons // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 110, no. 1. — P. 274–280.
263. *Skurski, P.* Ab initio electronic structure of HCN^- and HNC^- dipole-bound anions and a description of electron loss upon tautomerization / Piotr Skurski, Maciej Gutowski, Jack Simons // *J. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 114, no. 17. — P. 7443–7449.
264. *Peterson, K. A.* Electron binding energies of dipole-bound anions at the coupled cluster level with single, double, and triple excitations: HCN^- and HNC^- / Kirk A. Peterson, Maciej Gutowski // *J. Phys. C*. — 2002. — Vol. 116, no. 8. — P. 3297–3299.
265. *Sawicka, A.* Dipole-bound anions supported by charge-transfer interaction: valence- and dipole-bound anionic states of $\text{H}_3 \rightarrow \text{BF}_3$ / Agnieszka Sawicka, Piotr Skurski // *Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 282, no. 3. — P. 327–336.
266. *Wang, F.* A Drude-model approach to dispersion interactions in dipole-bound anions / F. Wang, K. D. Jordan // *J. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 114, no. 24. — P. 10717–10724.

267. *Бейтмен, Г.* Высшие трансцендентные функции. Т. 2. Функции Бесселя, функции параболического цилиндра, ортогональные многочлены / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. — Москва : Физматлит, 1966. — Т. 2. — 296 с.
268. *Демков, Ю. Н.* Потенциалы нулевого радиуса и их применение в атомной физике / Ю. Н. Демков, В. Н. Островский. — Ленинград : Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. — 240 с.
269. *Друкарев, Г. Ф.* Столкновение электронов с атомами и молекулами / Г. Ф. Друкарев. — Москва : Наука, 1978. — 255 с.
270. *Moritz, M. J.* Threshold properties of attractive and repulsive $1/r^2$ potentials / Michael J. Moritz, Christopher Eltschka, Harald Friedrich // *Phys. Rev. A.* — 2001. — Vol. 63. — P. 042102.
271. *Базь, А. И.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике / А. И. Базь, Я. В. Зельдович, А. М. Переломов. — 2е, испр. и доп. изд. — Москва : Наука, 1971. — 544 с.
272. Isotope effects in dipole-bound anions of acetone / Nathan I. Hammer, Robert N. Compton, Ludwik Adamowicz, Stepan G. Stepanian // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94. — P. 153004.
273. *O'Malley, T. F.* Effect of long-range final-state forces on the negative-ion photodetachment cross section near threshold / Thomas F. O'Malley // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 137. — P. A1668–A1672.
274. *Gailitis, M.* Some features of the threshold behavior of the cross sections for excitation of hydrogen by electrons due to the existence of a linear Stark effect in hydrogen / M. Gailitis, R. Damburg // *J. Exp. Theor. Phys.* — 1963. — Vol. 17, no. 5. — P. 1107–1110.

275. Зон, Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах / Б. А. Зон // *ЖЭТФ*. — 1992. — Т. 102, № 1. — С. 36–46.
276. Lifetime of dipole-bound CH_3CN^- ions: role of blackbody-radiation-induced photodetachment / L. Suess, Y. Liu, R. Parthasarathy, F. B. Dunning // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 376, no. 3–4. — P. 376–380.
277. Collisions near threshold in atomic and molecular physics / H. R. Sadeghpour, J. L. Bohn, M. J. Cavagnero [et al.] // *J. Phys. B*. — 2000. — Vol. 33, no. 5. — P. R93–R140.
278. Engelking, P. Strong electron-dipole coupling in photodetachment of molecular negative ions: Anomalous rotational thresholds / Paul Engelking // *Phys. Rev. A*. — 1982. — Vol. 26. — P. 740–745.
279. Гайлитис, М. К. Особенности порогового поведения сечений возбуждения водорода электронами, вызванные существованием в водороде линейного эффекта Штарка / М. К. Гайлитис, Р. Я. Дамбург // *ЖЭТФ*. — 1963. — Т. 44, № 6. — С. 1974–1981.
280. Greene, C. H. Dipole threshold laws for single and double detachment from negative ions / Chris H. Greene, A. R. P. Rau // *Phys. Rev. A*. — 1985. — Vol. 32. — P. 1352–1356.
281. Liu, C.-R. One- and two-photon detachment of H^- with excitation of H ($n=2$) / Chih-Ray Liu, Ning-Yi Du, Anthony F. Starace // *Phys. Rev. A*. — 1991. — Vol. 43. — P. 5891–5906.
282. Фабрикант, И. И. Пороговое поведение сечений рассеяния электронов на полярных молекулах / И. И. Фабрикант // *ЖЭТФ*. — 1977. — Т. 73. — С. 1317–1324.

283. *Smith, J. R.* High-resolution threshold photodetachment spectroscopy of OH^- / Jim R. Smith, Joseph B. Kim, W. C. Lineberger // *Phys. Rev. A.* — 1997. — Vol. 55. — P. 2036–2043.
284. *Delsart, C.* Molecular photodetachment microscopy / Christian Delsart, Fabienne Goldfarb, Christophe Blondel // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 89. — P. 183002.
285. High resolution photodetachment spectroscopy of negative ions via slow photoelectron imaging / Andreas Osterwalder, Matthew J. Nee, Jia Zhou, Daniel M. Neumark // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 121, no. 13. — P. 6317–6322.
286. Photodetachment microscopy of the P, Q, and R branches of the OH^- ($\nu = 0$) to OH ($\nu = 0$) detachment threshold / Fabienne Goldfarb, Cyril Drag, Walid Chaibi [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122, no. 1. — P. 014308.
287. Qualitative modification of the high energy atomic photoionization cross section / M. Amusia, N. Avdonina, E. Drukarev [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — P. 4703–4706.
288. *Бейтмен, Г.* Высшие трансцендентные функции. Т. 1. Гипергеометрическая функция, функции Лежандра / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. — Москва : Физматлит, 1965. — 296 с.
289. *Gallagher, T. F.* Rydberg Atoms (Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics) / Thomas F. Gallagher. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2005. — 512 p. — ISBN: [9780521021661](#).
290. Storage-ring experiments with 10–100-keV Ca^- beams: Role of blackbody radiation / H. K. Haugen, L. H. Andersen, T. Andersen [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. R1–R4.

291. Запрягаев, С. А. Зависимость спектральных характеристик атомов от температуры / С. А. Запрягаев, Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 1985. — Т. 59, № 1. — С. 27–33.
292. Angular distributions in multiphoton detachment of Br^- / C. Blondel, M. Crance, C. Delsart [et al.] // *J. Phys. B.* — 1990. — Vol. 23, no. 21. — P. L685–L690.
293. Excess-photon detachment in the negative gold ion / H. Stapelfeldt, P. Balling, C. Brink, H. K. Haugen // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67. — P. 1731–1734.
294. Longer wavelengths require lower intensity in multiphoton detachment of negative ions / M. D. Davidson, D. W. Schumacher, P. H. Bucksbaum [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 69. — P. 3459–3462.
295. Nonresonant excess photon detachment of negative hydrogen ions / Xin Miao Zhao, M. S. Gulley, H. C. Bryant [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78. — P. 1656–1659.
296. Reichle, R. Photodetachment of H^- in a strong infrared laser field / Rainer Reichle, Hanspeter Helm, Igor Yu. Kiyan // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Vol. 87. — P. 243001.
297. Kiyan, I. Y. Production of energetic electrons in the process of photodetachment of F^- / Igor Yu. Kiyan, Hanspeter Helm // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90. — P. 183001.
298. Robinson, E. J. Single- and double-quantum photodetachment of negative ions / E. J. Robinson, S. Geltman // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 153. — P. 4–8.

299. *Weiss, A. W.* Theoretical electron affinities for some of the alkali and alkaline-earth elements / A. W. Weiss // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 166. — P. 70–74.
300. *Moore, D. L.* Alkali-metal negative ions. I. Photodetachment of Li^- , Na^- , and K^- / D. L. Moore, D. W. Norcross // *Phys. Rev. A.* — 1974. — Vol. 10. — P. 1646–1657.
301. *Cortés, M.* Photodetachment of H^- with excitation to $\text{H}(n = 2)$ / M. Cortés, F. Martín // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 1227–1238.
302. *Манаков, Н. Л.* Частица с малой энергией связи в циркулярно-поляризованном поле / Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт // *ЖЭТФ.* — 1975. — Т. 69, № 3. — С. 842–852.
303. *Berson, I. J.* Multiphoton Ionization and Stimulated Bremsstrahlung Radiation in Case of Short-Range Potentials / I. J. Berson // *J. Phys. B.* — 1975. — Vol. 8, no. 18. — P. 3078–3088.
304. Model-independent quantum approach for intense laser detachment of a weakly bound electron / M. V. Frolov, N. L. Manakov, E. A. Pronin, Anthony F. Starace // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — P. 053003.
305. *Головинский, П. А.* Динамическая поляризуемость отрицательного иона водорода / П. А. Головинский, Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 1978. — Т. 45. — С. 854–857.
306. *Головинский, П. А.* Многоквантовые процессы на отрицательных ионах / П. А. Головинский, Б. А. Зон // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* — 1981. — Т. 45, № 12. — С. 2305–2319.

307. Многофотонный распад отрицательных ионов с электроном в S-состоянии / Н. Б. Делоне, И. Ю. Киян, В. П. Крайнов, В. И. Тугушев // *Опт. и спектр.* — 1985. — Т. 58, № 2. — С. 262–267.
308. K., I. V. Collective Phenomena in Negative Ion Photodetachment / Ivanov V. K. // *Correlations in Clusters and Related Systems: New Perspectives on the Many-Body Problem* / Ed. by J. P. Connerade. — International Centre for the Theoretical Physics, Trieste, Italy : World Scientific Pub. Co. Inc., 1996. — P. 73–91. — ISBN: 9789810227548.
309. Three-photon detachment of electrons from the fluorine negative ion / G. F. Gribakin, V. K. Ivanov, A. V. Korol, M. Yu. Kuchiev // *J. Phys. B.* — 2000. — Vol. 33, no. 4. — P. 821–828.
310. Applications of B-splines in atomic and molecular physics / H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva [et al.] // *Rep. Prog. Phys.* — 2001. — Vol. 64, no. 12. — P. 1815–1943.
311. Ramsbottom, C. A. Cross section for the photodetachment of the negative ion of boron / C. A. Ramsbottom, K. L. Bell // *J. Phys. B.* — 1995. — Vol. 28, no. 20. — P. 4501–4508.
312. R-matrix Floquet theory of multiphoton processes. V. Multiphoton detachment of the negative hydrogen ion / M. Dörr, J. Purvis, M. Terao-Dunseath [et al.] // *J. Phys. B.* — 1995. — Vol. 28, no. 20. — P. 4481–4500.
313. Miura, N. Theoretical study of the $2s2p^4\ ^4P$ resonance state in the photodetachment of C^- / Nobuaki Miura, Takeshi Noro, Fukashi Sasaki // *J. Phys. B.* — 1997. — Vol. 30, no. 23. — P. 5419–5427.
314. Yuan, J. Electron scattering by Ca atoms and photodetachment of Ca^- ions:

- An R -matrix study / Jianmin Yuan, L. Fritsche // *Phys. Rev. A.* — 1997. — Vol. 55. — P. 1020–1027.
315. Single- and multiphoton detachment of K^- / N Vinci, D H Glass, H W van der Hart [et al.] // *J. Phys. B.* — 2003. — Vol. 36, no. 9. — P. 1795–1809.
316. *Sadeghpour, H. R.* Extensive eigenchannel R -matrix study of the H^- photodetachment spectrum / H. R. Sadeghpour, Chris H. Greene, Michael Cavanaugh // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 45. — P. 1587–1595.
317. *Pan, C.* Parallels between high doubly excited state spectra in H^- and Li^- photodetachment / Cheng Pan, A. F. Starace, C. H. Greene // *J. Phys. B.* — 1994. — Vol. 27, no. 8. — P. L137–L142.
318. *Liu, C.-N.* Photodetachment of K^- / Chien-Nan Liu // *Phys. Rev. A.* — 2001. — Vol. 64. — P. 052715.
319. Головинский, П. А. Отрицательный ион в сильном световом поле / П. А. Головинский, И. Ю. Киян // *УФН.* — 1990. — Т. 160, № 6. — С. 97–140.
320. *Ivanov, V. K.* Many-body effects in negative ion photodetachment / V. K. Ivanov // *J. Phys. B.* — 1999. — Vol. 32, no. 12. — P. R67–R101.
321. Multiphoton detachment of a negative ion by an elliptically polarized, monochromatic laser field / N. L. Manakov, M. V. Frolov, B. Borca, Anthony F. Starace // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* — 2003. — Vol. 36, no. 9. — P. R49–R124.
322. Современное развитие теории нелинейной ионизации атомов и ионов /

- Б. М. Карнаков, В. Д. Мур, С. В. Попруженко, В. С. Попов // *УФН*. — 2015. — Т. 185, № 1. — С. 3–34.
323. *Келдыш, Л. В.* Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л. В. Келдыш // *ЖЭТФ*. — 1964. — Т. 47. — С. 1945–1957.
324. *Gribakin, G. F.* Multiphoton detachment of electrons from negative ions / G. F. Gribakin, M. Yu. Kuchiev // *Phys. Rev. A*. — 1997. — Vol. 55. — P. 3760–3771.
325. *Buckman, S. J.* Atomic negative-ion resonances / Stephen J. Buckman, Charles W. Clark // *Rev. Mod. Phys.* — 1994. — Vol. 66. — P. 539–655.
326. *van der Hart, H. W.* Influence of core polarization on the electron affinity of ca / Hugo W. van der Hart, C. Laughlin, Jörgen E. Hansen // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Vol. 71. — P. 1506–1509.
327. *Fabrikant, I. I.* Theory of negative ion decay in an external electric field / I. I. Fabrikant // *J. Phys. B*. — 1993. — Vol. 26, no. 16. — P. 2533–2541.
328. *Берсукер, И. Б.* К учету влияния остова на переходы оптических электронов / И. Б. Берсукер // *Опт. и спектр.* — 1957. — Т. 3, № 2. — С. 97–103.
329. *Hameed, S.* Core polarization corrections to oscillator strengths in the alkali atoms / S. Hameed, A. Herzenberg, M. G. James // *J. Phys. B*. — 1968. — Vol. 1, no. 5. — P. 822–830.
330. *Hameed, S.* Difficulties of the independent-particle model in the description of energetic transitions in atoms / S. Hameed // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 179. — P. 16–19.

331. *Веселов, М. Г.* Расчет сил осцилляторов главной серии лития в адиабатическом приближении / М. Г. Веселов, А. В. Штоф // *Опт. и спектр.* — 1969. — Т. 26. — С. 321–322.
332. *Бейгман, И. Л.* Влияние поляризации атомного остатка на силы осцилляторов и сечения фотоионизации атомов щелочных элементов / И. Л. Бейгман, Л. А. Вайнштейн, В. П. Шевелько // *Опт. и спектр.* — 1970. — Т. 28, № 3. — С. 425–430.
333. *Laplanche, G.* Atomic core polarisation influence on single and multiphoton processes in atomic caesium / G. Laplanche, M. Jaouen, A. Rachman // *J. Phys. B.* — 1983. — Vol. 16, no. 3. — P. 415–429.
334. *Migdaek, J.* Core polarization and oscillator strength ratio anomaly in potassium, rubidium and caesium / Jacek Migdaek, Yong-Ki Kim // *J. Phys. B.* — 1998. — Vol. 31, no. 9. — P. 1947–1960.
335. *Golovinsky, P. A.* Influence of dynamical correlation effects on multiphoton processes in negative ions / P. A. Golovinsky, I. Y. Kiyan, V. S. Rostovtsev // *J. Phys. B.* — 1990. — Vol. 23, no. 16. — P. 2743.
336. Поляризационное тормозное излучение частиц и атомов / М. Я. Амусья, В. М. Буймистров, Б. А. Зон [и др.] ; Под ред. В. Н. Цытович, В. М. Буймистров. — Москва : Наука, 1987. — 335 с.
337. *Astapenko, V.* Radiation emission in electron-tungsten ions collisions: Polarization vs static channels / V.A. Astapenko, V.S. Lisitsa, F.B. Rosmej // *Phys. Lett. A.* — 2011. — Vol. 375, no. 24. — P. 2374 – 2376.
338. Computation of strong-field multiphoton processes in polyelectronic atoms: State-specific method and applications to h and li⁻ / Th. Mercouris,

- Y. Komninos, S. Dionissopoulou, C. Nicolaides // *Phys. Rev. A.* — 1994. — Vol. 50. — P. 4109–4121.
339. Zhang, J. Non-perturbative time-dependent theory and ATI in two electron atoms / Jian Zhang, P Lambropoulos // *J. Phys. B.* — 1995. — Vol. 28, no. 5. — P. L101.
340. Dynamics of strong-field above-threshold ionization of argon: Comparison between experiment and theory / Rolf Wiehle, Bernd Witzel, Hanspeter Helm, Eric Cormier // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 67. — P. 063405.
341. Channel-closing effects in high-order above-threshold ionization and high-order harmonic generation / R. Kopold, W. Becker, M. Kleber, G. G. Paulus // *J. Phys. B.* — 2002. — Vol. 35, no. 2. — P. 217–232.
342. Головинский, П. А. Интерференция при фоторазрушении отрицательных ионов атомов водорода в электрическом поле / П. А. Головинский // *ЖЭТФ.* — 1997. — Т. 112. — С. 1574–1583.
343. Головинский, П. А. Интерференция электронных волн при фотоотрыве электрона в электрическом поле / П. А. Головинский // *Опт. и спектр.* — 1998. — Т. 84. — С. 723–725.
344. Interference structure of above-threshold ionization versus above-threshold detachment / Ph A Korneev, S V Popruzhenko, S P Goreslavski [et al.] // *New J. Phys.* — 2012. — Vol. 14, no. 5. — P. 055019.
345. Interference carpets in above-threshold ionization: From the coulomb-free to the coulomb-dominated regime / Ph. A. Korneev, S. V. Popruzhenko, S. P. Goreslavski [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 223601.

346. Gutsev, G. L. A theoretical study of the valence- and dipole-bound states of the nitromethane anion / Gennady L. Gutsev, Rodney J. Bartlett // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105, no. 19. — P. 8785–8792.
347. Electron binding to valence and multipole states of molecules: Nitrobenzene, para- and meta-dinitrobenzenes / C. Desfrancois, V. Périquet, S. A. Lyapustina [et al.] // *The Journal of Chemical Physics.* — 1999. — Vol. 111, no. 10. — P. 4569–4576.
348. Dipole bound and valence state coupling in argon-solvated nitromethane anions / F. Lecomte, S. Carles, C. Desfrancois, M. A. Johnson // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 113, no. 24. — P. 10973–10977.
349. Sommerfeld, T. Coupling between dipole-bound and valence states: the nitromethane anion / Thomas Sommerfeld // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 4. — P. 2511–2516.
350. Лебедев, В. С. Перенос слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами. I. Эффекты дальнего действующего взаимодействия в ионно-ковалентной связи / В. С. Лебедев, А. А. Нарич // *ЖЭТФ.* — 2013. — Т. 4, № 10. — С. 683–698.
351. Lebedev, V. S. Long-range interaction effects in a formation of dipole-bound anions induced by collisions of Rydberg atoms with polar molecules / V. S. Lebedev, A. A. Narits // *Chem. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 582. — P. 10–14.
352. Mott, N. F. Theory of Atomic Collisions / N. F. Mott, H. S. W. Massey. — 3rd edition. — Oxford : Clarendon Press, 1965. — 858 p. — ISBN: 9780198512424.
353. Давыдов, А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов. — Москва : Наука, 1973. — 1100 с.

354. *Jalbout, A. F.* The uracil dimer and trimer covalent anions: An ab initio study / Abraham F. Jalbout, Ludwik Adamowicz // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 420, no. 1–3. — P. 209 – 214.
355. *Dufey, F.* Double tunneling in dipole bound anions: A model study / Florian Dufey // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 120, no. 18. — P. 8567–8574.
356. *Таунс, К.* Микроволновая спектроскопия / К. Таунс, А. Шавлов. — Москва : Изд-во иностр. лит-ры, 1959. — 755 с.
357. *Борн, М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. — 2е, испр. и доп. изд. — Москва : Наука, 1973. — 720 с.
358. *Гиршфельдер, Д. О.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Д. О. Гиршфельдер, Ч. Ф. Кертис, Р. Б. Берд. — Москва : Наука, 1961. — 928 с.
359. *Waller, I.* Der starkeffekt zweiter ordnung bei wasserstoff und die rydbergkorrektion der spektra von He und Li^+ / Ivar Waller // *Z. Phys.* — 1926. — Bd. 38, H. 8. — S. 635–646.
360. *Schwartz, C.* New calculation of the numerical value of the Lamb shift / Charles Schwartz, J. J. Tiemann // *Ann. Phys.* — 1959. — Vol. 6, no. 2. — P. 178–187.
361. *Mittleman, M. H.* Coherent scattering of photons by atomic hydrogen / M. H. Mittleman, Fred A. Wolf // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 128. — P. 2686–2687.
362. *Dalgarno, A.* Atomic polarizabilities and shielding factors / A. Dalgarno // *Adv. Phys.* — 1962. — Vol. 11, no. 44. — P. 281–315.

363. *Gavrila, M.* Elastic scattering of photons by a hydrogen atom / Mihai Gavri-la // *Phys. Rev.* — 1967. — Vol. 163. — P. 147–155.
364. *Rapoport, L. P.* Two-photon bound state-bound state transitions in a Coulomb field / L. P. Rapoport, B. A. Zon // *Phys. Lett. A.* — 1968. — Vol. 26, no. 11. — P. 564 – 565.
365. *Зон, Б. А.* Двухфотонные связанно-связанные переходы в кулоновском поле / Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт // *ЖЭТФ.* — 1968. — Т. 55. — С. 924.
366. *Hostler, L.* Coulomb Green's function in closed form / Levere Hostler, R. H. Pratt // *Phys. Rev. Lett.* — 1963. — Vol. 10. — P. 469–470.
367. *Hostler, L.* Coulomb Green's functions and the Furry approximation / Levere Hostler // *J. Math. Phys.* — 1964. — Vol. 5, no. 5. — P. 591–611.
368. *Зон, Б. А.* Кулоновские функции Грина в x -представлении и релятивистская поляризуемость водородоподобного атома / Б. А. Зон, Н. Л. Манаков, Л. П. Рапопорт // *Яд. Физ.* — 1972. — Т. 15. — С. 508–517.
369. *Maquet, A.* The Coulomb Green's function and multiphoton calculations / Alfred Maquet, Valérie Véniard, Tudor A. Marian // *J. Phys. B.* — 1998. — Vol. 31, no. 17. — P. 3743–3764.
370. *Крыловецкий, А. А.* Обобщенные штурмовские разложения кулоновской функции Грина и двухфотонные формулы Гордона / А. А. Крыловецкий, Н. Л. Манаков, С. И. Мармо // *ЖЭТФ.* — 2001. — Т. 119, № 1. — С. 45–70.
371. *Манаков, Н. Л.* Атомные расчеты по теории возмущений с модельным потенциалом / Н. Л. Манаков, В. Д. Овсянников, Л. П. Рапопорт // *Опт. и спектр.* — 1975. — Т. 38, № 2. — С. 206–211.

372. *Mankov, N. L.* The use of a model potential for the calculation of dynamic polarizabilities, dispersion forces and the light shifts of atomic levels / N. L. Mankov, V. D. Ovsianikov // *J. Phys. B.* — 1977. — Vol. 10, no. 4. — P. 569–581.
373. *Lamm, G.* Analytic Coulomb approximations for dynamic multipole polarizabilities and dispersion forces / Gene Lamm, Attila Szabo // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72, no. 5. — P. 3354–3377.
374. *Jensen, F.* Introduction to Computational Chemistry / Frank Jensen. — 2 edition. — New York : Wiley, 2007. — 599 p. — ISBN: [9780470011874](#).
375. *Gauss, J.* Molecular properties / Jürgen Gauss // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry / Ed. by Johannes Grotendorst. — Jülich, Germany : John von Neumann Institut für Computing, 2000. — Vol. 3 of *NIC Series*. — Winterschool, 21–25 February 2000, Forschungszentrum Jülich.
376. *Davydkin, V. A.* Oscillator strengths, polarizabilities, and hyperpolarizabilities of Rydberg states / V. A. Davydkin, V. D. Ovsyannikov, B. A. Zon // *Laser Phys.* — 1993. — Vol. 3, no. 2. — P. 449–461.
377. *Frisch, Æ.* Gaussian 98 user's reference / Æleen Frisch. — 2nd edition. — Pittsburgh : Gaussian, Inc., 1999. — 280 p. — ISBN: [9780963676979](#).
378. *Roothaan, C. C. J.* New developments in molecular orbital theory / C. C. J. Roothaan // *Rev. Mod. Phys.* — 1951. — Vol. 23. — P. 69–89.
379. *Ab Initio Molecular Orbital Theory* / Warren J. Hehre, Leo Radom, P. von R. Schleyer, John Pople. — 1 edition. — New York : Wiley-Interscience, 1986. — 576 p. — ISBN: [9780471812418](#).

380. Toward a systematic molecular orbital theory for excited states / James B. Foresman, Martin Head-Gordon, John A. Pople, Michael J. Frisch // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, no. 1. — P. 135–149.
381. *Huzinaga, S. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* / S. Huzinaga, J. Andzelm ; Ed. by S. Huzinaga. Physical sciences data. — Amsterdam : Elsevier Science, 1983. — 434 p. — ISBN: [9780444564153](#).
382. *Kobayashi, T. Calculation of frequency-dependent polarizabilities for open-shell systems at the second-order Møller–Plesset perturbation theory level based on the quasi-energy derivative method* / T. Kobayashi, K. Sasagane, K. Yamaguchi // *Int. J. Quantum Chem.* — 1997. — Vol. 65, no. 5. — P. 665–677.
383. Measurements of electric dipole polarizabilities of the alkali-metal atoms and the metastable noble-gas atoms / Robert W. Molof, Henry L. Schwartz, Thomas M. Miller, Benjamin Bederson // *Phys. Rev. A.* — 1974. — Vol. 10. — P. 1131–1140.
384. *Miller, T. M. Atomic and molecular polarizabilities* / Thomas M. Miller // *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. by David R. Lide. — Boca Raton, Florida : CRC Press / Taylor and Francis, 2007. — P. 193–202.
385. *Komasa, J. Dipole and quadrupole polarizabilities and shielding factors of beryllium from exponentially correlated Gaussian functions* / Jacek Komasa // *Phys. Rev. A.* — 2001. — Vol. 65. — P. 012506.
386. *Mukherjee, P. K. Dynamic polarizabilities and Rydberg states of silicon, phosphorous, and sulfur* / P. K. Mukherjee, Kimio Ohno // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 40. — P. 1753–1759.

387. *Saha, H. P.* *Ab initio* calculation of frequency-dependent atomic dipole polarizability / H. P. Saha // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 47. — P. 2865–2870.
388. *Masili, M.* Static and dynamic dipole polarizability of the helium atom using wave functions involving logarithmic terms / Mauro Masili, Anthony F. Starace // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 68. — P. 012508.
389. Polarizabilities and first hyperpolarizabilities of HF, Ne, and BH from full configuration interaction and coupled cluster calculations / Helena Larsen, Jeppe Olsen, Christof Hättig [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 111, no. 5. — P. 1917–1925.
390. *Saxon, R. P.* Neon polarizability and C_6 coefficient from oscillator strength distribution / Roberta P. Saxon // *J. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 59, no. 3. — P. 1539–1540.
391. Dynamic polarizabilities and Rydberg states of the argon isoelectronic sequence / T. K. Ghosh, A. K. Das, Marcos Castro [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 2686–2695.
392. *Rahman, N. K.* Dynamic dipole polarizabilities of He, Ne and Ar by multi-configurational linear response / Naseem K. Rahman, Antonio Rizzo, Danny L. Yeager // *Chem. Phys. Lett.* — 1990. — Vol. 166, no. 5–6. — P. 565 – 571.
393. *Teachout, R. R.* The static dipole polarizabilities of all the neutral atoms in their ground states / Rodney R. Teachout, Russell T Pack // *At. Data Nucl. Data Tables.* — 1971. — Vol. 3, no. 0. — P. 195 – 214.
394. *Ukai, M.* Deexcitation of excited rare gas atoms in metastable and resonance states as studied by the pulse radiolysis method / M. Ukai,

- Y. Hatano // *Gaseous Electronics and its Applications* / Ed. by R. W. Crompton, M. Hayashi, D. E. Boyd, T. Makabe. — Tokyo : KTK Scientific, 1991. — P. 51–72.
395. *Yencha, A. J.* Penning ionization and related processes / A. J. Yencha // *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* / Ed. by A. D. Brundle C. R. Baker. — New York : Academic Press, 1984. — Vol. 5. — P. 197–373.
396. *Johnston, A. R.* Temporary negative-ion states of Na, K, Rb, and Cs / A. R. Johnston, P. D. Burrow // *Phys. Rev. A*. — 1995. — Vol. 51. — P. 406–413.
397. Laser cooling of metastable He atoms in an inhomogeneous electric field / R. Schumann, C. Schubert, U. Eichmann [et al.] // *Phys. Rev. A*. — 1999. — Vol. 59. — P. 2120–2125.
398. *Dalgarno, A.* Van der Waals forces / A. Dalgarno, A. E. Kingston // *Proc. Phys. Soc. (London)*. — 1959. — Vol. 73, no. 471. — P. 455–464.
399. *Chung, K. T.* Dipole polarizabilities of the 2^3S_1 and 2^1S_0 states of He and Li^+ / Kwong T. Chung, R. P. Hurst // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 152. — P. 35–41.
400. *Victor, G. A.* Dipole properties of the metastable states of helium / G. A. Victor, A. Dalgarno, A. J. Taylor // *J. Phys. B*. — 1968. — Vol. 1, no. 1. — P. 13–17.
401. *Bhaskar, N. D.* Tensor polarizability of the 2^1P_1 state of He^4 by electric-field level crossing / Natarajan D. Bhaskar, Allen Lurio // *Phys. Rev. A*. — 1974. — Vol. 10. — P. 1685–1699.
402. *Crosby, D. A.* Dipole polarizability of 2^3S_1 and 2^1S_0 metastable helium measured by the electric deflection time-of-flight method / David A. Crosby, Jens C. Zorn // *Phys. Rev. A*. — 1977. — Vol. 16. — P. 488–491.

403. *Chung, K. T.* Dynamic polarizability of the 2^3S_1 and 2^1S_0 states of helium / Kwong T. Chung // *Phys. Rev. A.* — 1977. — Vol. 15. — P. 1347–1348.
404. *Glover, R. M.* Dynamic polarizabilities of two-electron atoms, with rigorous upper and lower bounds / R. M. Glover, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* — 1976. — Vol. 65, no. 11. — P. 4913–4926.
405. *Glover, R. M.* Dynamic polarizabilities of metastable $2^{1,3}S$ excited states of He and Li^+ , with rigorous upper and lower bounds / R. M. Glover, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* — 1977. — Vol. 66, no. 1. — P. 185–190.
406. *Glover, R. M.* Imaginary-frequency polarizability and van der waals force constants of two-electron atoms, with rigorous bounds / R. M. Glover, F. Weinhold // *J. Chem. Phys.* — 1977. — Vol. 66, no. 1. — P. 191–198.
407. *Rérat, M.* Dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients of the 2^1S and 2^3S metastable states of helium / Michel Rérat, Michel Caffarel, Claude Pouchan // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 161–165.
408. *Nicolaidis, C. A.* Doubly excited autoionizing states in a DC field. widths, polarizabilities and hyperpolarizabilities of the He $2s^2^1S$ and $2s2p^3P_0$ states / C. A. Nicolaidis, S. I. Themelis // *J. Phys. B.* — 1993. — Vol. 26, no. 14. — P. L387–L391.
409. *Schoenfeld, W. G.* Effect of magnetic fine structure and mixing on the radiative lifetimes and the polarizabilities of excited states of helium / W. G. Schoenfeld, E. S. Chang // *Phys. Rev. A.* — 1994. — Vol. 49. — P. 3540–3552.
410. *Chen, M.-K.* Dispersion coefficients for $1,2^1S$ and 2^3S helium dimers / Ming-Keh Chen // *J. Phys. B.* — 1995. — Vol. 28, no. 18. — P. 4189.

411. Yan, Z.-C. Long-range interactions of metastable helium atoms / Zong-Chao Yan, J. F. Babb // *Phys. Rev. A.* — 1998. — Vol. 58. — P. 1247–1252.
412. Higher-order Stark effect on an excited helium atom / A. Derevianko, V. D. Ovsiannikov, V. G. Pal'chikov [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1999. — Vol. 60. — P. 986–995.
413. Эффекты тонкой структуры в релятивистских расчетах статической поляризуемости атома гелия / А. Деревянко, В. Д. Овсянников, В. Г. Пальчиков [и др.] // *ЖЭТФ.* — 1999. — Т. 115, № 2. — С. 494–504.
414. Манаков, Н. Л. Эффект Штарка на сверхтонкой структуре атомов / Н. Л. Манаков, В. Д. Овсянников, Л. П. Рапопорт // *Опт. и спектр.* — 1975. — Т. 38, № 3. — С. 424–427.
415. Themelis, S. I. Dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities of excited valence states of Be / Spyros I. Themelis, Cleanthes A. Nicolaides // *Phys. Rev. A.* — 1995. — Vol. 52. — P. 2439–2441.
416. Dynamic scalar and tensor polarizabilities for the low-lying 2^1P^o and 2^3P^o states of Be / D. Bégué, M. Mérawa, M. Rérat, C. Pouchan // *J. Phys. B.* — 1998. — Vol. 31, no. 23. — P. 5077–5084.
417. Mitroy, J. Semiempirical calculation of van der Waals coefficients for alkali-metal and alkaline-earth-metal atoms / J. Mitroy, M. W. J. Bromley // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 68. — P. 052714.
418. Mitroy, J. Properties of the triplet metastable states of the alkaline-earth-metal atoms / J. Mitroy, M. W. J. Bromley // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 70. — P. 052503.

419. *Wiese, W. L.* Atomic Transition Probabilities. Volume I: Hydrogen Through Neon A Critical Data Compilation / W. L. Wiese, M. W. Smith, B.M. Glennon. — U.S. Government Printing Office, Washington, DC : National Bureau of Standards, 1966. — 153 p.
420. *Rérat, M.* Dynamic scalar and tensor polarizabilities of the 2^1P and 2^3P states of He / Michel Rérat, Claude Pouchan // *Phys. Rev. A.* — 1994. — Vol. 49. — P. 829–832.
421. *Chang, T. N.* Energy levels and the oscillator strengths of the Be atom determined by a configuration-interaction calculation with a finite basis set from *B*-splines / T. N. Chang // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 39. — P. 4946–4955.
422. *Chen, M.-K.* The energies and oscillator strengths of bound states of Be / Ming-Keh Chen // *J. Phys. B.* — 1998. — Vol. 31, no. 20. — P. 4523.
423. *Miller, T. M.* Electric dipole polarizability measurements / Thomas M Miller, Benjamin Bederson // *Adv. At. Mol. Phys.* — 1988. — Vol. 25. — P. 37–60.
424. *Зон, Б. А.* Квадратичный эффект Штарка в частично поляризованном поле / Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 1974. — Т. 36, № 5. — С. 838–844.
425. *Делоне, Г. А.* Исследование возмущения атомных состояний в поле эллиптической поляризации / Г. А. Делоне, Б. А. Зон, К. Б. Петросян // *Письма в ЖЭТФ.* — 1975. — Т. 22, № 10. — С. 519–522.
426. Precision measurement of stark shifts for $6P_{3/2} \rightarrow nS_{1/2}$ $n=10-13$ transitions in cesium / W. A. van Wijngaarden, E. A. Hessels, J. Li, N. E. Rothery // *Phys. Rev. A.* — 1994. — Vol. 49. — P. R2220–R2223.
427. *Windholz, L.* Stark-effect investigations of the sodium D_2 line / L. Windholz, M. Musso // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 39. — P. 2472–2480.

428. Precise Stark-effect investigations of the lithium D_1 and D_2 lines / L. Windholz, M. Musso, G. Zerza, H. Jäger // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. 5812–5818.
429. Филипс, У. Д. Лазерное охлаждение и пленение нейтральных атомов / У. Д. Филипс // *УФН.* — 1999. — Т. 169, № 3. — С. 305–322.
430. Yeh, J. R. Longitudinal and transverse cooling of a cesium atomic beam using the D_1 transition with Stark-effect frequency compensation / J. R. Yeh, B. Hoeling, R. J. Knize // *Phys. Rev. A.* — 1995. — Vol. 52. — P. 1388–1393.
431. Santra, R. Properties of metastable alkaline-earth-metal atoms calculated using an accurate effective core potential / Robin Santra, Kevin V. Christ, Chris H. Greene // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 042510.
432. Ultrastable optical clock with neutral atoms in an engineered light shift trap / Hidetoshi Katori, Masao Takamoto, V. G. Pal'chikov, V. D. Ovsiannikov // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91. — P. 173005.
433. Porsev, S. G. Possibility of an optical clock using the $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_0^o$ transition in $^{171,173}\text{Yb}$ atoms held in an optical lattice / Sergey G. Porsev, Andrei Derevianko, E. N. Fortson // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 021403(R).
434. Blackbody radiation shift of the ^{133}Cs hyperfine transition frequency / Salvatore Micalizio, Aldo Godone, Davide Calonico [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 053401.
435. Давыдкин, В. А. Радиационные и поляризационные характеристики ридберговских состояний атомов. II. / В. А. Давыдкин, Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 1982. — Т. 52, № 4. — С. 600–604.

436. Zhou, H. L. Improved calculation of the quadratic stark effect in the $6P_{3/2}$ state of Cs / H. L. Zhou, D. W. Norcross // *Phys. Rev. A.* — 1989. — Vol. 40. — P. 5048–5051.
437. van Wijngaarden, W. A. Scalar and tensor polarizabilities of low lying S, P, D, F and G states in rubidium / W. A. van Wijngaarden // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1997. — Vol. 57, no. 2. — P. 275 – 279.
438. van Wijngaarden, W. A. Lifetimes and polarizabilities of low lying S, P and D states of francium / W. A. van Wijngaarden, J. Xia // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 1999. — Vol. 61, no. 4. — P. 557 – 561.
439. Ashby, R. Lifetimes and polarizabilities of low lying lithium S, P and D states / R. Ashby, W. A. van Wijngaarden // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2003. — Vol. 76, no. 3–4. — P. 467 – 473.
440. Safronova, M. S. Inconsistencies between lifetime and polarizability measurements in Cs / M. S. Safronova, Charles W. Clark // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 040501.
441. Dipole polarizabilities of excited alkali-metal atoms and long-range interactions of ground- and excited-state alkali-metal atoms with helium atoms / Cheng Zhu, Alex Dalgarno, Sergey G. Porsev, Andrei Derevianko // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 70. — P. 032722.
442. Safronova, M. S. Relativistic many-body calculations of electric-dipole matrix elements, lifetimes, and polarizabilities in rubidium / M. S. Safronova, Carl J. Williams, Charles W. Clark // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 022509.
443. Marrus, R. Atomic-beam study of the Stark effect in the cesium and rubidium

- D lines / Richard Marrus, Douglas McColm, Joseph Yellin // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 147. — P. 55–59.
444. *Khadjavi, A.* Stark effect in the excited states of Rb, Cs, Cd, and Hg / Abbas Khadjavi, Allen Lurio, W. Happer // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 167. — P. 128–135.
445. *Marrus, R.* Electric polarizabilities of the 4^2p level of potassium / Richard Marrus, Joseph Yellin // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 177. — P. 127–129.
446. Fine-structure intervals and polarizabilities of highly excited p and d states of sodium / T. F. Gallagher, L. M. Humphrey, R. M. Hill [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1977. — Vol. 15. — P. 1937–1944.
447. *Gallagher, T. F.* Fine-structure intervals and polarizabilities of highly excited d states of K / T. F. Gallagher, W. E. Cooke // *Phys. Rev. A.* — 1978. — Vol. 18. — P. 2510–2516.
448. *O'Sullivan, M. S.* Scalar and tensor polarizabilities of 2D rydberg states in Rb / M. S. O'Sullivan, B. P. Stoicheff // *Phys. Rev. A.* — 1986. — Vol. 33. — P. 1640–1645.
449. Precision measurement of the Stark shift of the cesium D lines / L. R. Hunter, D. Krause Jr., S. Murthy, T. W. Sung // *Phys. Rev. A.* — 1988. — Vol. 37. — P. 3283–3292.
450. *Tanner, C. E.* Precision measurement of the Stark shift in the $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ cesium transition using a frequency-stabilized laser diode / Carol E. Tanner, Carl Wieman // *Phys. Rev. A.* — 1988. — Vol. 38. — P. 162–165.
451. *Miller, K. E.* Precise measurement of the Stark shift of the rubidium and

- potassium $D1$ lines / K. E. Miller, D. Krause, L. R. Hunter // *Phys. Rev. A.* — 1994. — Vol. 49. — P. 5128–5130.
452. Polarizabilities of cesium (10-13) $D_{3/2,5/2}$ states / J. Xia, J. Clarke, J. Li, W. A. van Wijngaarden // *Phys. Rev. A.* — 1997. — Vol. 56. — P. 5176–5178.
453. Second- and fourth-order Stark shifts and their principal-quantum-number dependence in high Rydberg states of ^{85}Rb / T. Haseyama, K. Kominato, M. Shibata [et al.] // *Phys. Lett. A.* — 2003. — Vol. 317, no. 5–6. — P. 450 – 457.
454. Высшие порядки теории возмущений для эффекта Штарка на атомном мультиплете / И. Л. Болгова, В. Д. Овсянников, В. Г. Пальчиков [и др.] // *ЖЭТФ.* — 2003. — Т. 123, № 6. — С. 1145–1159.
455. Li, J. Stark shift measurement of the $(4s)^2\ ^1S_0 \rightarrow (4s4p)\ ^3P_1$ calcium transition / J. Li, W. A. van Wijngaarden // *Phys. Rev. A.* — 1996. — Vol. 53. — P. 604–606.
456. Harber, D. M. Measurement of the scalar Stark shift of the $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ transition in Hg / D. M. Harber, M. V. Romalis // *Phys. Rev. A.* — 2000. — Vol. 63. — P. 013402.
457. Unusually large polarizabilities and previously unidentified atomic states in Ba / C.-H. Li, S. M. Rochester, M. G. Kozlov, D. Budker // *Phys. Rev. A.* — 2004. — Vol. 69. — P. 042507.
458. Dipole polarizabilities of the group IIb atoms obtained from compact variational trial functions / Marcy E. Rosenkrantz, Walter J. Stevens, Morris Krauss, Daniel D. Konowalow // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72, no. 4. — P. 2525–2531.

459. *Porsev, S. G.* Electric-dipole amplitudes, lifetimes, and polarizabilities of the low-lying levels of atomic ytterbium / S. G. Porsev, Yu. G. Rakhlina, M. G. Kozlov // *Phys. Rev. A.* — 1999. — Vol. 60. — P. 2781–2785.
460. *Neijzen, J. H. M.* Configuration interaction effects in the $4s^2nd\ ^2D_{3/2,5/2}$ Rydberg series of neutral gallium investigated with pulsed dye lasers / J. H. M. Neijzen, A. Dönszelmann // *Physica B+C.* — 1982. — Vol. 114, no. 3. — P. 399 – 413.
461. *Stevens, W. J.* Finite-field SCF calculations of the dipole polarisabilities of heavy atoms using relativistic effective potentials / W. J. Stevens, M. Krauss // *J. Phys. B.* — 1983. — Vol. 16. — P. 2921–2930.
462. *Fleig, T.* Electric dipole polarizabilities of the halogen atoms in $^2P_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$ states: Scalar relativistic and two-component configuration-interaction calculations / Timo Fleig, Andrzej J. Sadlej // *Phys. Rev. A.* — 2002. — Vol. 65. — P. 032506.
463. *Bateman, H.* Higher Transcendental Functions / H. Bateman, A. Erdélyi. — New York : McGraw-Hill, 1953.
464. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. II. The photoabsorption of neon / W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, C. E. Brion // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 45. — P. 1420–1433.
465. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and xenon / W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — P. 149–171.
466. Erratum: Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and

- xenon / W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 858–860.
467. Буланин, М. О. Динамические поляризуемости атомов благородных газов. гелий, неон и аргон / М. О. Буланин, И. М. Кисляков // *Опт. и спектр.* — 1999. — Т. 86, № 5. — С. 712–719.
468. Буланин, М. О. Динамические поляризуемости атомов благородных газов. криптон и ксенон / М. О. Буланин, И. М. Кисляков // *Опт. и спектр.* — 1998. — Т. 85, № 6. — С. 897–903.
469. Atomic transition probabilities of the halogens / Roger D. Bengtson, Myron H. Miller, David W. Koopman, T. D. Wilkerson // *Phys. Rev. A.* — 1971. — Vol. 3. — P. 16–24.
470. Atomic transition probabilities of F I spectral lines from $3s-3p$ and $3p-3d$ transition arrays / J. Musielok, E. Pawelec, U. Griesmann, W. L. Wiese // *Phys. Rev. A.* — 1999. — Vol. 60. — P. 947–955.
471. Zon, B. A. Born–Oppenheimer approximation for molecules in a strong light field / B. A. Zon // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — Vol. 262, no. 6. — P. 744 – 746.
472. Posthumus, J. H. The dynamics of small molecules in intense laser fields / J. H. Posthumus // *Rep. Prog. Phys.* — 2004. — Vol. 67, no. 5. — P. 623–665.
473. Juarros, E. Laser-assisted ultracold lithium-hydride molecule formation: stimulated versus spontaneous emission / Elizabeth Juarros, Kate Kirby, Robin Côté // *J. Phys. B.* — 2006. — Vol. 39, no. 19. — P. S965–S979.
474. Maroulis, G. Computational aspects of electric polarizability calculations:

- Atoms, molecules and clusters / George Maroulis // *J. Comput. Meth. Sci. Eng.* — 2004. — Vol. 4. — P. 235.
475. *Bishop, D. M.* Molecular vibrational and rotational motion in static and dynamic electric fields / David M. Bishop // *Rev. Mod. Phys.* — 1990. — Vol. 62. — P. 343–374.
476. Variational calculation of static and dynamic vibrational nonlinear optical properties / Josep M. Luis, Miquel Torrent-Sucarrat, Ove Christiansen, Bernard Kirtman // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 127, no. 8. — P. 084118.
477. *Давыдкин, В. А.* Функция Грина и динамическая поляризуемость H_2^+ / В. А. Давыдкин, Л. П. Рапопорт // *Опт. и спектр.* — 1973. — Т. 35, № 2. — С. 377–379.
478. *Давыдкин, В. А.* Двухфотонная ионизация H_2^+ / В. А. Давыдкин, Л. П. Рапопорт // *Опт. и спектр.* — 1974. — Т. 36, № 2. — С. 244–249.
479. *Davydkin, V. A.* The two-photon ionization of H_2^+ / V. A. Davydkin, L. P. Rapoport // *J. Phys. B.* — 1974. — Vol. 7, no. 9. — P. 1101–1108.
480. *Koos, W.* Polarizability of the hydrogen molecule / W. Koos, L. Wolniewicz // *J. Chem. Phys.* — 1967. — Vol. 46, no. 4. — P. 1426–1432.
481. *Bishop, D. M.* Dynamic dipole polarizability of H_2 and HeH^+ / David M. Bishop, Lap M. Cheung // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 72, no. 9. — P. 5125–5132.
482. *Rychlewski, J.* A variation-perturbation calculation of the dynamic polarizability of the H_2 molecule / J. Rychlewski // *Chem. Phys. Lett.* — 1980. — Vol. 73, no. 1. — P. 135–138.

483. *Wilkins, R. L.* Polarizability of molecular hydrogen / Roger L. Wilkins, Howard S. Taylor // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 48, no. 11. — P. 4934–4937.
484. *Ford, A. L.* Direct-resolvent-operator computations on the hydrogen-molecule dynamic polarizability, Rayleigh, and Raman scattering / A. Lewis Ford, J. C. Browne // *Phys. Rev. A.* — 1973. — Vol. 7. — P. 418–426.
485. *Caffarel, M.* Evaluating dynamic multipole polarizabilities and van der Waals dispersion coefficients of two-electron systems with a quantum Monte Carlo calculation: A comparison with some *ab initio* calculations / Michel Caffarel, Michel Rérat, Claude Pouchan // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 47. — P. 3704–3717.
486. *Buldakov, M. A.* Dynamic polarizability functions of the hydrogen molecule / M. A. Buldakov, V. N. Cherepanov, N. S. Nagornova // *Comp. Lett.* — 2007. — Vol. 3, no. 2. — P. 115–130.
487. *Berns, R. M.* Finite field configuration interaction calculations on the distance dependence of the hyperpolarizabilities of H₂ / Rut M. Berns, Paul E. S. Wormer // *Mol. Phys.* — 1981. — Vol. 44, no. 5. — P. 1215–1227.
488. *Jaszuński, M.* An *ab initio* study of the non-linear optical properties of the He atom and the H₂ molecule / Michal Jaszuński, Björn O. Roos // *Mol. Phys.* — 1984. — Vol. 52, no. 5. — P. 1209–1224.
489. *Reinsch, E.-A.* Calculation of dynamic polarizabilities of He, H₂, Ne, HF, H₂O, NH₃, and CH₄ with MC-SCF wave functions / Ernst-Albrecht Reinsch // *J. Chem. Phys.* — 1985. — Vol. 83, no. 11. — P. 5784–5791.
490. *Bishop, D. M.* *AB INITIO* study of third-order nonlinear optical properties of the h₂ and d₂ molecules / David M. Bishop, Janusz Pipin // *Phys. Rev. A.* — 1987. — Vol. 36. — P. 2171–2181.

491. *Sauer, S. P. A.* Second-order polarization propagator calculations of dynamic dipole polarizabilities and C_6 coefficients / Stephan P. A. Sauer, Geerd H. F. Diercksen, Jens Oddershede // *Int. J. Quantum Chem.* — 1991. — Vol. 39, no. 5. — P. 667–679.
492. *Papadopoulos, M. G.* Rules for developing basis sets for the accurate computation of hyperpolarizabilities: Applications to He, H₂, Be, Ne, F⁻, and HF / M. G. Papadopoulos, J. Waite, A. D. Buckingham // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 102, no. 1. — P. 371–383.
493. Density-functional-theory response-property calculations with accurate exchange-correlation potentials / S. J. A. van Gisbergen, F. Kootstra, P. R. T. Schipper [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1998. — Vol. 57. — P. 2556–2571.
494. *Kobus, J.* Comparison of the polarizabilities and hyperpolarizabilities obtained from finite basis set and finite difference hartree-fock calculations for diatomic molecules / J. Kobus, D. Moncrieff, S. Wilson // *J. Phys. B.* — 2001. — Vol. 34, no. 24. — P. 5127.
495. *Krause, P.* Molecular response properties from explicitly time-dependent configuration interaction methods / Pascal Krause, Tillmann Klamroth, Peter Saalfrank // *J. Chem. Phys.* — 2007. — Vol. 127, no. 3. — P. 034107.
496. *Machado, A. M.* Variationally stable calculations for molecular systems: Polarizabilities and two-photon ionization cross section for the hydrogen molecule / Andréa M. Machado, Mauro Masili // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 120, no. 16. — P. 7505–7511.
497. *Foresman, J. B.* Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian / James B. Foresman, Æleen Frisch. — 2 edition. — Pittsburgh : Gaussian, Inc., 1996. — 305 p. — ISBN: 9780963676931.

498. *Montgomery Jr., H. E.* One-electron wavefunctions. accurate expectation values / H. E. Montgomery, Jr. // *Chem. Phys. Lett.* — 1977. — Vol. 50, no. 3. — P. 455 – 458.
499. *Peek, J. M.* Eigenparameters for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ orbitals of H_2^+ / James M. Peek // *J. Chem. Phys.* — 1965. — Vol. 43, no. 9. — P. 3004–3006.
500. *Wolniewicz, L.* Excited $^1\Pi_u$ states and the $^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition moments of the hydrogen molecule / L. Wolniewicz, G. Staszewska // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 220, no. 1. — P. 45 – 51.
501. *Wolniewicz, L.* $^1\Sigma_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition moments for the hydrogen molecule / L. Wolniewicz, G. Staszewska // *J. Mol. Spectrosc.* — 2003. — Vol. 217, no. 2. — P. 181 – 185.
502. Extended fourier-transform spectroscopy studies and deperturbation analysis of the spin-orbit coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ states in RbCs / A. Kruzins, K. Alps, O. Docenko [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 141, no. 18. — P. 184309.
503. Fourier transform spectroscopy and extended deperturbation treatment of the spin-orbit-coupled $a^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of the Rb_2 molecule / A. N. Drozdova, A. V. Stolyarov, M. Tamanis [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2013. — Vol. 88. — P. 022504.
504. *Ab initio* long-range interaction and adiabatic channel capture model for ultracold reactions between the KRb molecules / A. A. Buchachenko, A. V. Stolyarov, M. M. Szczyński, G. Chaasiński // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 137, no. 11. — P. 114305.
505. Deperturbation treatment of the $a^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ complex of NaRb and prospects for ultracold molecule formation in $X^1\sigma^+$ ($v = 0; j = 0$) / O. Docenko, M. Tamanis, R. Ferber [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2007. — Vol. 75. — P. 042503.

506. Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear / V. Tarnovsky, M. Bunimovicz, L. Vušković [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, no. 5. — P. 3894–3904.
507. Calculation of dynamic polarizabilities with a multideterminantal ket including a dipole-moment factor: Extrapolation method and application to Li₂, LiH, and CO / M. Rérat, C. Pouchan, M. Tadjeddine [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 1991. — Vol. 43. — P. 5832–5846.
508. *Mérawa, M.* Ab initio calculation of excited state dipole polarizability — application to the first $^{1,3}\Sigma_{g,u}^+$ states of Li₂ / M. Mérawa, M. Rérat // *Eur. Phys. J. D.* — 2001. — Vol. 17, no. 3. — P. 329–335.
509. *Müller, W.* Static dipole polarizabilities of Li₂, Na₂, and K₂ / Wolfgang Müller, Wilfried Meyer // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 85, no. 2. — P. 953–957.
510. *Urban, M.* Electronic structure and electric properties of the alkali metal dimers / Miroslav Urban, Andrzej J. Sadlej // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 103, no. 22. — P. 9692–9704.
511. *Uzer, T.* The photodissociation of Li₂ / T. Uzer, A. Dalgarno // *Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 51, no. 3. — P. 271 – 277.
512. *Watson, D. K.* Theoretical radiative lifetimes for the $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ band system of Li₂ / D. K. Watson // *Chem. Phys. Lett.* — 1977. — Vol. 51, no. 3. — P. 513 – 515.
513. *Ratcliff, L. B.* Electronic transition dipole moment functions for transitions among the twenty-six lowest-lying states of Li₂ / Lyn B. Ratcliff,

- James L. Fish, Daniel D. Konowalow // *J. Mol. Spectrosc.* — 1987. — Vol. 122, no. 2. — P. 293 – 312.
514. *Maroulis, G.* Bonding and (hyper)polarizability in the sodium dimer / George Maroulis // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 121, no. 21. — P. 10519–10524.
515. *Spelsberg, D.* Dynamic multipole polarizabilities and long range interaction coefficients for the systems H, Li, Na, K, He, H⁻, H₂, Li₂, Na₂, and K₂ / Dirk Spelsberg, Thomas Lorenz, Wilfried Meyer // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 99, no. 10. — P. 7845–7858.
516. Ground-state properties and static dipole polarizabilities of the alkali dimers from K₂ⁿ to Fr₂ⁿ ($n = 0, \pm 1$) from scalar relativistic pseudopotential coupled cluster and density functional studies / Ivan S. Lim, Peter Schwerdtfeger, Tilo Söhnle, Hermann Stoll // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122, no. 13. — P. 134307.
517. *Dulieu, O.* The formation and interactions of cold and ultracold molecules: new challenges for interdisciplinary physics / O. Dulieu, C. Gabbanini // *Rep. Prog. Phys.* — 2009. — Vol. 72, no. 8. — P. 086401.
518. *Kirby, K.* NaH and LiH in diffuse interstellar clouds / K. Kirby, A. Dalgarno // *Astrophys. J.* — 1978. — Vol. 224. — P. 444–447.
519. *Czarny, J.* A search for interstellar NaH and MgH in diffuse clouds / J. Czarny, P. Felenbok, E. Roueff // *Astron. Astrophys.* — 1987. — Vol. 188. — P. 155–158.
520. *Weisstein, E. W.* Submillimeter line search in Jupiter and Saturn / Eric W. Weisstein, E. Serabyn // *Icarus.* — 1996. — Vol. 123, no. 1. — P. 23 – 36.

521. *Combes, F.* Search for LiH in the ISM towards B0218+357 / F. Combes, T. Wiklind // *Astron. Astrophys.* — 1998. — Vol. 334. — P. L81–L84. — astro-ph/9804303.
522. *Stancil, P. C.* The Lithium Chemistry of the Early Universe / P. C. Stancil, S. Lepp, A. Dalgarno // *Astrophys. J.* — 1996. — Vol. 458. — P. 401.
523. *Bougleux, E.* Lithium hydride in the early Universe and in protogalactic clouds / E. Bougleux, D. Galli // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* — 1997. — Vol. 288. — P. 638–648. — astro-ph/9704287.
524. *Galli, D.* The chemistry of the early universe / D. Galli, F. Palla // *Astron. Astrophys.* — 1998. — Vol. 335. — P. 403–420. — astro-ph/9803315.
525. On the search for BF, BH and BS molecular lines in sunspot spectra / B. Karthikeyan, S. P. Bagare, N. Rajamanickam, V. Raja // *Astroparticle Phys.* — 2009. — Vol. 31. — P. 6–12.
526. *Vidovic, D.* Coordination and activation of the BF molecule / Dragoslav Vidovic, Simon Aldridge // *Angew. Chem.* — 2009. — Vol. 121, no. 20. — P. 3723–3726.
527. *Bernath, P. F.* Optical-optical double-resonance spectroscopy of CaF: The $E^2\Sigma^+$ and $E'^2\Pi$ states / Peter F. Bernath, Robert W. Field // *J. Mol. Spectrosc.* — 1980. — Vol. 82, no. 2. — P. 339 – 347.
528. *Dulick, M.* Rotational and vibrational analysis of the CaF $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ system / M. Dulick, P. Bernath, R. Field // *Can. J. Phys.* — 1980. — Vol. 58, no. 5. — P. 703–712.
529. Rydberg states and ionization potential of calcium monofluoride / J. E. Mur-

- phy, J. M. Berg, A. J. Merer [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 65. — P. 1861–1864.
530. *Ernst, W. E.* High resolution UV laser spectroscopy of CaF: Rotational analysis of the $C^2\Pi-X^2\Sigma^+$ (0,0) system / Wolfgang E. Ernst, Jörn Kändler, Olaf Knüppel // *J. Mol. Spectrosc.* — 1992. — Vol. 153, no. 1–2. — P. 81 – 90.
531. Observation and analysis of core-penetrating rydberg states of calcium monofluoride / John M. Berg, James E. Murphy, Nicole A. Harris, Robert W. Field // *Phys. Rev. A.* — 1993. — Vol. 48. — P. 3012–3029.
532. *Jakubek, Z. J.* Core-penetrating rydberg series of BaF: $s \sim p \sim d \sim f$ supercomplexes / Zygmunt J. Jakubek, Robert W. Field // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Vol. 72. — P. 2167–2170.
533. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R -matrix and generalized quantum defect theory // *J. Chem. Phys.* — 1997. — Vol. 106, no. 10. — P. 4102–4118.
534. The Stark effect in Rydberg states of a highly polar diatomic molecule: CaF / Vladimir S. Petrović, Jeffrey J. Kay, Stephen L. Coy, Robert W. Field // *J. Chem. Phys.* — 2009. — Vol. 131, no. 6. — P. 064301.
535. A quantum defect model for the s, p, d, and f Rydberg series of CaF / Jeffrey J. Kay, Stephen L. Coy, Bryan M. Wong [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 134, no. 11. — P. 114313.
536. *Magnier, S.* Electronic structure of lih^+ revisited by a model potential-type method / Sylvie Magnier // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — Vol. 108, no. 6. — P. 1052–1056.

537. *Maroulis, G.* Electric moments and polarizabilities for LiH ($X^1\Sigma^+$) / George Maroulis, David M. Bishop // *Theor. Chim. Acta.* — 1986. — Vol. 69, no. 2. — P. 161–170.
538. *Magnier, S.* Theoretical description of the electronic structure of the alkali hydride cation NaH^+ / Sylvie Magnier // *J. Phys. Chem. A.* — 2005. — Vol. 109, no. 24. — P. 5411–5414.
539. *Stwalley, W. C.* Spectroscopy and structure of the alkali hydride diatomic-molecules and their ions / W. C. Stwalley, W. T. Zemke, S. C. Yang // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1991. — Vol. 20, no. 1. — P. 153–187.
540. *Mérawa, M.* Ab initio calculation of the polarizability for the ground state $X^1\Sigma^+$ and the first low-lying excited states $a^3\sigma^+$ and $A^1\Sigma^+$ of LiH and NaH / M Mérawa, D Bégué, A Dargelos // *J. Phys. Chem. A.* — 2003. — Vol. 107, no. 45. — P. 9628–9633.
541. *Lee, H. S.* Singlet and triplet Σ^+ excited states of NaH and KH: undulating potential energy curves / Hyo Sug Lee, Yoon Sup Lee, Gwang-Hi Jeung // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 325, no. 1–3. — P. 46 – 52.
542. *Rosmus, P.* Ab initio calculations of infrared transition rates in the ground states of BF and BF^+ / Pavel Rosmus, Hans-Joachim Werner, Michael Grimm // *Chem. Phys. Lett.* — 1982. — Vol. 92, no. 3. — P. 250 – 256.
543. Dynamic polarizability and hyperpolarizability for the 14 electron molecules CO and BF / M. Mérawa, D. Bégué, M. Rérat, C. Pouchan // *Chem. Phys. Lett.* — 1997. — Vol. 280, no. 3–4. — P. 203 – 211.
544. *Huber, K.* Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Di-

- atomic Molecules / K. Huber, G. Herzberg. — 1 edition. — New York : Van Nostrand, 1979. — 716 p. — ISBN: [9780442233945](#).
545. *Partridge, H.* *Ab initio* calculations on the positive ions of the alkaline-earth oxides, fluorides, and hydroxides / Harry Partridge, Stephen R. Langhoff, Charles W. Bauschlicher // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 84, no. 8. — P. 4489–4496.
546. *Raouafi, S.* Permanent and transition dipole moments in CaF and CaCl / S. Raouafi, G.-H. Jeung, Ch. Jungen // *J. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 115, no. 16. — P. 7450–7459.
547. *Harris, N. A.* The core-penetrating Rydberg series of the CaF molecule: At the borderline between valence and Rydberg states / Nicole A. Harris, Robert W. Field // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, no. 4. — P. 2642–2646.
548. *Vrbik, J.* Infinitesimal differential diffusion quantum monte carlo: Diatomic molecular properties / Jan Vrbik, Daniel A. Legare, Stuart M. Rothstein // *J. Chem. Phys.* — 1990. — Vol. 92, no. 2. — P. 1221–1227.
549. *Tunega, D.* Static electric properties of LiH: explicitly correlated coupled cluster calculations / Daniel Tunega, Jozef Noga // *Theor. Chim. Acc.* — 1998. — Vol. 100, no. 1-4. — P. 78–84.
550. *Bishop, D. M.* Field and field-gradient polarizabilities of LiH / David M. Bishop, Brenda Lam // *Chem. Phys. Lett.* — 1985. — Vol. 120, no. 1. — P. 69 – 74.
551. *Rérat, M.* Performance of a gauge-invariant method on calculated dynamic polarizabilities / Michel Rérat, Mohammadou Mérawa, Claude Pouchan // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 45. — P. 6263–6267.

552. Calculations of the polarizability and hyperpolarizability of the NaH molecule including vibrational corrections / Marcello F. Costa, Tertius L. Fonseca, Orlando A.V. Amaral, Marcos A. Castro // *Phys. Lett. A.* — 1999. — Vol. 263, no. 3. — P. 186 – 192.
553. *Sadlej, A. J.* Medium-size polarized basis sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties: III. Alkali Li, Na, K, Rb and alkaline-earth (Be, Mg, Ca, Sr) atoms / A. J. Sadlej, M. Urban // *Theochem–J. Mol. Struct.* — 1991. — Vol. 80. — P. 147–171.
554. *Aymar, M.* Systematic trends in electronic properties of alkali hydrides / Mireille Aymar, Johannes Deiglmayr, Olivier Dulieu // *Can. J. Phys.* — 2009. — Vol. 87, no. 5. — P. 543–556.
555. *Davis, S. L.* Model polarizabilities and multipoles for ionic compounds. alkaline-earth monohalides / Stephen L. Davis // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 89, no. 3. — P. 1656–1663.
556. *Fano, U.* Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment / U. Fano // *Phys. Rev. A.* — 1970. — Vol. 2. — P. 353–365.
557. *Child, M. S.* Theory of Molecular Rydberg States / M. S. Child. Cambridge Molecular Science. — 1 edition. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2011. — 330 p. — ISBN: [9780521769952](#).
558. *Aquilanti, V.* Angular momentum coupling schemes in the quantum mechanical treatment of P -state atom collisions / Vincenzo Aquilanti, Gaia Grossi // *J. Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 73, no. 3. — P. 1165–1172.
559. *Варшалович, Д. А.* Квантовая теория углового момента / Д. А. Варша-

- лович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. — Ленинград : Наука, 1975. — 439 с.
560. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. — Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1983. — 232 с.
561. Аткинсон, Ф. Дискретные и непрерывные граничные задачи / Ф. Аткинсон. — Москва : Мир, 1968. — 749 с.
562. Никифоров, А. Ф. Классические ортогональные полиномы дискретной переменной / А. Ф. Никифоров, С. К. Суслов, В. Б. Уваров. — Москва : Наука, 1985. — 215 с.
563. Бейтмен, Г. Высшие трансцендентные функции. Т. 3. Эллиптические и автоморфные функции, функции Ламе и Матье / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. — Москва : Физматлит, 1967. — 300 с.
564. Годунов, С. К. Лекции по современным аспектам линейной алгебры / С. К. Годунов. — Новосибирск : Научная книга (ИДМИ), 2002. — ISBN: 5-88119-038-6.
565. Fues, E. Das eigenschwingungsspektrum zweiatomiger moleküle in der undulationsmechanik / E. Fues // *Ann. Phys. (Berlin)*. — 1926. — Bd. 385, H. 12. — S. 367–396.
566. Kratzer, A. Die ultraroten rotationsspektren der halogenwasserstoffe / A. Kratzer // *Z. Phys.* — 1920. — Bd. 3, H. 5. — S. 289–307.
567. Simons, G. New model potential for pseudopotential calculations / Gary Simons // *J. Chem. Phys.* — 1971. — Vol. 55, no. 2. — P. 756–761.
568. Adelman, S. A. Coulomb approximation for analytic multipole polarizabilities

- of ground- and excited-state atoms / S. A. Adelman, Attila Szabo // *Phys. Rev. Lett.* — 1972. — Vol. 28. — P. 1427–1430.
569. Theoretical calculation of transition probability for N atom and ions / Nengwu Zheng, Tao Wang, Ruyi Yang, Yonggang Wu // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, no. 16. — P. 7042–7056.
570. Ильинова, Е. Ю. Модифицированный потенциал Фьюса для многоэлектронных атомов / Е. Ю. Ильинова, В. Д. Овсянников // *Опт. и спектр.* — 2008. — Т. 105, № 5. — С. 709–719.
571. Electric quadrupole transition probabilities for singly ionized magnesium / Gültekin Çelik, Duygu Doğan, Şule Ateş, Mehmet Taşer // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* — 2012. — Vol. 113, no. 12. — P. 1601 – 1605.
572. Прудников, А. П. Интегралы и ряды. Т. 3. Специальные функции. Дополнительные главы / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. — 2е, испр. и доп. изд. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 688 с. — ISBN: 5-9221-0325-3.
573. Прудников, А. П. Интегралы и ряды. Т. 2. Специальные функции / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. — 2е, испр. и доп. изд. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 664 с. — ISBN: 5-9221-0324-5.
574. Pasternack, S. An orthogonality property of hydrogenlike radial functions / S. Pasternack, R. M. Sternheimer // *J. Math. Phys.* — 1962. — Vol. 3, no. 6. — P. 1280–1280.
575. Armstrong, L. Group properties of hydrogenic radial functions / Lloyd Armstrong // *Phys. Rev. A.* — 1971. — Vol. 3. — P. 1546–1550.

576. *Herrick, D.* Algebra of the noncompact group $O(3, 2)$ and the hydrogen-atom radial functions / David Herrick, Oktay Sinanoğlu // *Phys. Rev. A.* — 1972. — Vol. 5. — P. 2309–2313.
577. *Chacón, E.* Lie algebras in the Schrödinger picture and radial matrix elements / E. Chacón, D. Levi, M. Moshinsky // *J. Math. Phys.* — 1976. — Vol. 17, no. 10. — P. 1919–1929.
578. *Ojha, P. C.* On a simple relation between hydrogenic radial matrix elements / P. C. Ojha, D S. F. Crothers // *J. Phys. B.* — 1984. — Vol. 17, no. 24. — P. 4797.
579. *Blanchard, P.* A new recurrence relation for hydrogenic radial matrix elements / P. Blanchard // *J. Phys. B.* — 1974. — Vol. 7, no. 9. — P. 993.
580. *Swainson, R. A.* An alternative proof of some relations between hydrogenic matrix elements / R. A. Swainson, G. W. F. Drake // *J. Phys. B.* — 1990. — Vol. 23, no. 7. — P. 1079.
581. *Pasternack, S.* On the mean value of r^s for Keplerian systems / Simon Pasternack // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 1937. — Vol. 23, no. 2. — P. 91–94.
582. *Bockasten, K.* Mean values of powers of the radius for hydrogenic electron orbits / Kjell Bockasten // *Phys. Rev. A.* — 1974. — Vol. 9. — P. 1087–1089.
583. *Drake, G. W. F.* Expectation values of r^p for arbitrary hydrogenic states / G. W. F. Drake, R. A. Swainson // *Phys. Rev. A.* — 1990. — Vol. 42. — P. 1123–1126.
584. *Stolyarov, A. V.* Analytical approximations for adiabatic and non-adiabatic matrix elements of homonuclear diatomic Rydberg states. application to the

- singlet p -complex of the hydrogen molecule / A. V. Stolyarov, V. I. Pupyshev, M. S. Child // *J. Phys. B.* — 1997. — Vol. 30, no. 14. — P. 3077–3093.
585. *Stolyarov, A. V.* Radiative properties of diatomic Rydberg states in quantum defect theory. application to the hydrogen molecule / A. V. Stolyarov, M. S. Child // *J. Phys. B.* — 1999. — Vol. 32, no. 2. — P. 527–535.
586. *Берестецкий, В. Б.* Квантовая электродинамика / В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 720 с. — ISBN: 5-9221-0058-0.
587. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by David R. Lide. — 89th edition. — Boca Raton, Florida : CRC Press / Taylor and Francis, 2007.