

На правах рукописи



Чернов Владислав Евгеньевич

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

01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Воронеж – 2015

Работа выполнена в *ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный университет”*.

Научный консультант:

*доктор физико-математических наук, профессор*      **Зон Борис Абрамович**

Официальные оппоненты:

**Столяров Андрей Владиславович**

*доктор физико-математических наук, профессор,  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра лазерной химии, заведующий*

**Попруженко Сергей Васильевич**

*доктор физико-математических наук, профессор,  
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», факультет экспериментальной и теоретической физики, кафедра теоретической ядерной физики, профессор*

**Головинский Павел Абрамович**

*доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», строительно-технологический факультет, кафедра инноватики и строительной физики, профессор*

Ведущая организация:

*ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, отделение оптики*

Защита состоится 03 декабря 2015 г. в 15:10 час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.06 при ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный университет”, адрес: 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *ФГБОУ ВПО “Воронежский государственный университет”* и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>.

Автореферат разослан 24 июля 2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета  
Д 212.038.06, доктор физико-математических наук,



Дрождин Сергей Николаевич

## Общая характеристика работы

### 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 [1]. 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 [2]) либо атомов в высоковозбужденных состояниях [3], поэтому подавляющее большинство современных публикаций имеют дело со сложными квантовохимическими расчетами атомно-молекулярных свойств из первых принципов (*ab initio*) [4]. Несмотря на значительные успехи неэмпирических *ab initio* вычислений электромагнитных характеристик малоатомных систем [5], 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 возбуждённых состояний и практически применимы лишь к низковозбужденным состояниям [6]; при этом получаемые такими методами энергии даже низковозбуждённых состояний щелочных атомов имеют точность далекую от спектроскопической [7]. 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 бóльшим 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 движущимся 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 [8].

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 [9] 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 [10, 11]. 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 [12] 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 [13]) подобные молекулярные системы, называемые дипольно-связанными анионами (dipole-bound anions, DBA), проявляют высокую реакционную способность, с чем связан активный исследовательский интерес к ним [14]. В числе интересных экспериментальных результатов можно упомянуть установленную [15] зависимость сечения фотоотрыва DBA от частоты  $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$  в области больших частот  $\omega$ , измерения аномально больших времён жизни DBA в поле чернотельного излучения [16] и сечений перезарядки DBA на нейтральной молекуле [17].

Большинство теоретических исследований дипольно-связанных анионов ограничиваются масштабными численными расчетами *ab initio* [14], 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 [18], 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 [13] и плохо применимы для расчетов сечений реакций с переносом заряда между DBA и нейтральными молекулами.

**Цель диссертационной работы** состоит в разработке подхода, позволяющего 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 [17] 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 дальнего взаимодействия сталкивающихся частиц.
- Впервые построена аналитическая теория однофотонного фотоотрыва электрона от дипольно-связанного аниона (DBA), позволившая дать теоретическое объяснение экспериментально наблюдаемой [15] зависимости сечения фотоотрыва DBA от частоты  $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$  в области больших частот  $\omega$  и аномально большим временам жизни DBA в поле теплового излучения [16].
- 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 эффекта 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 BRNE — 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 31 печатных работах, из них 30 статей в журналах, входящих в базу Web of Science [A1]–[A30] и обзорная работа — глава в книге [A31].

**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 расчётов, 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. Акиндиновой (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.



## Содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели, задачи и научная новизна исследований, указан личный вклад автора и представлены выносимые на защиту положения.

**В первой главе** излагается общий формализм, который используется далее во всех остальных главах.

**Раздел 1.1** содержит изложение основной модели, используемой в теории ротационно-ридберговских состояний полярных молекул — квантово-механическая задача о движении электрона в нецентральной поле вращающегося молекулярного остова. В разделе 1.1.1 даётся краткое введение в модель дальнедействующих потенциалов и в теорию квантового дефекта. Движение электрона в высоковозбужденных (ридберговских) состояниях (РС) с достаточно высоким значением углового момента  $l \geq 2$  происходит на большом расстоянии  $r$  от атомного или молекулярного остова и определяется в основном дальнедействующей частью потенциала  $V(\vec{r})$  взаимодействия остов–электрон. Кроме кулоновского поля, создаваемого зарядом  $Z$  остова нейтрального атома или молекулы, роль таких дальнедействующих потенциалов играют члены разложения потенциала по степеням  $r^{-1}$ , определяемые, например, дипольным ( $d$ ) и квадрупольным ( $Q$ ) моментами, а также скалярной ( $\alpha_0$ ) и тензорной ( $\alpha_2$ ) дипольной поляризуемостью остова:

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

Полином Лежандра  $P_2$  зависит от азимутального угла  $\vartheta$  в связанной с остовом системе  $\xi, \eta, \zeta$ , ось  $\zeta$  которой направлена вдоль дипольного момента.

Общепотребительным для описания РС стал полуфеноменологический подход — теория квантового дефекта (quantum defect theory, QDT [19]). 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:

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

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,  $\mu_\eta$  — квантовый дефект для серии, определяемой квантовыми числами  $\eta$  (для атомов  $\eta = l$ , для молекул соответствующие квантовые числа описаны в дальнейших разделах 1й главы). Значения  $\mu_\eta$  определяются из экспериментальных значений энергий соответствующей серии уровней атома или молекулы. Квантовый дефект определяет отличие РС от “чисто-кулоновских” (водородоподобных). На языке классической механики это отличие

проявляется в прецессии кеплеровской эллиптической орбиты электрона со скоростью порядка  $\frac{\mu}{Z\nu^3}$ .

В атомах и неполярных молекулах дипольный момент отсутствует, поэтому основной вклад, определяющий отличие потенциала (1) от кулоновского, даёт квадрупольный момент и поляризуемость остова. Соответствующие части квантового дефекта ( $\mu^{\text{quad}}$ ,  $\mu^{\text{pol}}$ ) 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  $\mu^{\text{dip}}$  в первом порядке обращается в нуль. 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 (глава 3). Таким образом, теоретическое описание высоковозбуждённых электронных состояний в полярных молекулах (например, РС 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 электронными РС обычно много меньше интервалов между колебательными уровнями молекулярного остова (а для высоковозбуждённых РС — много меньше и вращательных интервалов, см. 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* (РРС). В соответствии с обозначениями, принятыми в литературе по РС молекул, все величины, относящиеся к молекулярному остову, будем обозначать верхним индексом “+”.

В разделе 1.1.2 молекулярный остов рассматривается как самостоятельная система, характеризуемая полным угловым моментом  $\vec{J}^+$ , его проекцией  $M_{J^+}$  на лабораторную ось  $z$  и спином  $\vec{S}^+$ . При этом схема связи остовного момента  $\vec{N}^+ = \vec{J}^+ - \vec{S}^+$  без спина и остовного спина  $\vec{S}^+$  может осуществляться как по одной из схем Гунда ( $a^+$ ,  $b^+$  или  $c^+$ ), так и быть промежуточной между ними. Состояния остова определяются из диагонализации остовного гамильтониана  $\widehat{H}^+$ :

$$H^+ \left| \begin{matrix} \kappa^+ & J^+ \\ & M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle = \mathcal{E}_{\kappa^+ J^+}^+ \left| \begin{matrix} \kappa^+ & J^+ \\ & M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle. \quad (3)$$

Совокупность  $\kappa^+$  квантовых чисел остова (отличных от  $J^+$  и  $M_{J^+}$ ) определяет энергетические уровни  $\mathcal{E}_{\kappa^+ J^+}^+$  остова — собственные значения задачи (3). Собственные же функции остова запишем в виде линейной комбинации функций

с типом связи  $a^+$ :

$$\left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle = \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}) \left| \Omega^{+'}, M_{J^+} \right\rangle \left| S^+ \right\rangle_{\Sigma^{+'}} \left| \Lambda^{+'} \right\rangle, \quad \Omega^{+'} = \Lambda^{+'} + \Sigma^{+'}, \quad (4)$$

которые выражаются через линейные комбинации электронной  $|\Lambda^{+'}\rangle$  и спиновой  $|S^+\rangle_{\Sigma^{+'}}$  частей волновой функции остова и  $D$ -функции Вигнера  $\left\langle \Theta \left| \begin{matrix} j \\ \omega, m \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{\omega, m}^j(\Theta)$ . Коэффициенты  $P_{\kappa^+}(\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'})$  и квантовых числа  $\kappa^+$  могут быть выписаны в явном виде для “чистых” случаев  $a^+$  и  $b^+$  Гунда для остова [A1].

В разделе 1.1.3 решения уравнения Шрёдингера  $\widehat{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi$  с гамильтонианом системы “молекулярный остов + электрон”:

$$\widehat{H} = \widehat{H}^+ + V(\vec{r}) + \widehat{T}_r + \frac{\widehat{p}^2}{2r^2}, \quad (5)$$

где потенциал остова  $V(\vec{r})$  имеет вид (1),  $\widehat{T}_r$  — оператор квадрата радиального импульса электрона, записываются в виде суммы по каналам, соответствующим различным значениям квантовых чисел остова:

$$\Psi = \sum_{\kappa^+ J^+ l} \mathcal{R}_{\kappa^+ J^+ l}(r) \Phi_{\kappa^+ J^+ l}^{JM_J} \left( v^+ \Theta; \frac{\theta}{\phi} \right) = \left\langle v^+ \Theta; \frac{\theta}{\phi} \left| \kappa^+ J^+ l \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle, \quad (6a)$$

$$\left| \kappa^+ J^+ l \begin{matrix} [J] \\ M_J \end{matrix} \right\rangle = \sum_{M_{J^+} m} \left\langle \begin{matrix} J^+ & l \\ M_{J^+} & m \end{matrix} \left| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| \kappa^+ \begin{matrix} J^+ \\ M_{J^+} \end{matrix} \right\rangle \left| l \right\rangle \quad (6b)$$

$$= \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+} \left| \Lambda^{+'} \right\rangle \left| S^+ \right\rangle_{\Sigma^{+'}} \sum_m \left\langle \begin{matrix} J^+ & l \\ M_{J^+} & m \end{matrix} \left| \begin{matrix} J \\ M_J \end{matrix} \right\rangle \left| m \right\rangle \left| \Omega^{+'}, M_{J^+} \right\rangle \quad (6c)$$

$$= \sum_{\Sigma^{+'}, \Lambda^{+'}} P_{J^+ \kappa^+} \left| \Lambda^{+'} \right\rangle \left| S^+ \right\rangle_{\Sigma^{+'}} \sum_{\lambda'} (-1)^{l+\lambda} \left\langle \begin{matrix} l & J \\ -\lambda' & \Omega' \end{matrix} \left| \begin{matrix} J^+ \\ \Omega^{+'} \end{matrix} \right\rangle \left| \lambda' \right\rangle \left| \Omega', M_J \right\rangle, \quad (6d)$$

где  $\Omega' = \Omega^{+'} + \lambda'$ . В силу векторной связи, заданной в (6b) коэффициентами Клебша–Гордана 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 нецентрального взаимодействия (1) между ними. В (6c) и (6d) соответственно входят сферические функции

$$\left\langle \frac{\theta}{\phi} \left| \begin{matrix} l \\ m \end{matrix} \right\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{и} \quad \left\langle \frac{\vartheta}{\varphi} \left| \begin{matrix} l \\ \lambda \end{matrix} \right\rangle = Y_{l\lambda}(\vartheta, \varphi), \quad (7)$$

зависящие соответственно от сферических углов  $(\theta, \phi)$  радиус-вектора электрона в лабораторной системе  $(x, y, z)$  и от его сферических углов  $(\vartheta, \varphi)$  в связанной с остовом системе  $(\xi, \eta, \zeta)$ .

В частном случае, когда взаимодействие (1) включает лишь кулоновский и дипольный потенциал остова

$$V^{\text{C-dip}}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} - \frac{(\vec{d} \cdot \vec{r})}{r^3}, \quad (8)$$

разложения (6) упрощаются в двух предельных случаях разделения переменных в уравнении Шрёдингера с гамильтонианом (5), (8).

В разделе 1.1.4 рассматривается 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  $\lambda$  орбитального момента электрона на ось  $\zeta$  остова. Условие применимости приближения Борна–Оппенгеймера состоит в малости интервалов вращательной структуры спектра по сравнению с разностью между ридберговскими уровнями:

$$2B_{\xi}(J^+ + 1) \ll \frac{Z^2 \Delta\mu}{\nu^3}, \quad (9)$$

где  $\nu$  — главное квантовое число ридберговского электрона,  $\Delta\mu$  — разность квантовых дефектов электронных состояний с ближайшими к  $\nu$  главными числами. Это условие несколько отличается от традиционных представлений о применимости ВОА. Именно, наличие квантового дефекта в (9) показывает, что для выполнения RBOA требуется медленность вращения остова не по сравнению с движением электрона по кеплеровской орбите, а по сравнению с прецессией самого кеплеровского эллипса.

В разделе 1.1.4.1 с помощью выписанных в Приложении А формул пересвязывания моментов для аксиально-симметричных систем из общего разложения (1.14) по каналам строятся RBOA-состояния с сохраняющейся проекцией  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} \Psi^{\text{RBOA}} &= R_{\ell}(r) \sum_l a_{\ell\lambda,l} \left| \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda & \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle = R_{\ell}(r) \sum_l a_{\ell\lambda,l} \sum_{J^+} (-1)^{-l-\lambda} C_{l-\lambda J \Omega}^{J^+ \Omega^+} \left| \begin{matrix} J^+ & [J] \\ \Omega^+ & M_J \end{matrix} \right\rangle \\ &= R_{\ell}(r) \left| \begin{matrix} J \\ \Omega, M_J \end{matrix} \right\rangle \sum_l a_{\ell\lambda,l} \left| \begin{matrix} l \\ \lambda \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Omega, M_J}^J(\Theta) R_{\ell}(r) \mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi) \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\mathcal{Z}_{\ell\lambda}(\vartheta, \varphi) = \sum_{l \geq |\lambda|} a_{\ell\lambda,l} Y_{l\lambda}(\vartheta, \varphi). \quad (10b)$$

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

$$\sum_{k\chi} k(k+1) \left[ C_{j_1-\omega_1 j_2\omega_2}^{k\chi} \right]^2 = j_1(j_1+1) - 2\omega_1\omega_2 + j_2(j_2+1), \quad (11)$$

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  $\vec{a}_{\ell\lambda} = \{a_{\ell\lambda,l}\}$ ,  $l = \lambda, \lambda + 1, \dots$  и собственные значения  $\eta_{\ell\lambda}$  трёхдиагональной матрицы оператора квадрата квазиорбитального момента:

$$Q\vec{a}_{\ell\lambda} = \sum_l Q_{ll'} a_{\ell\lambda,l'} = \eta_{\ell\lambda} \vec{a}_{\ell\lambda}, \quad Q_{ll'} = \left\langle \begin{matrix} l & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \middle| \widehat{\ell}^2 \middle| \begin{matrix} l' & [J] \\ \lambda \Omega M_J \end{matrix} \right\rangle; \quad \widehat{\ell}^2 = \widehat{\ell}^2 - 2d \cos \vartheta. \quad (12)$$

Векторы  $\vec{a}_{\ell\lambda}$  образуют угловую волновую функцию электрона в  $l$ -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  $\ell$  нумерует собственные значения  $\eta_{\ell\lambda}$  в порядке возрастания (при фиксированном  $\lambda$ ); такая индексация является удобной, поскольку собственные числа  $\eta_{\ell\lambda}$  довольно быстро сходятся к асимптотическому значению  $\ell(\ell + 1)$  в пределе малых  $d \ll \ell$ , а точнее при

$$\frac{d}{\ell} \left[ \frac{\ell^2 - \lambda^2}{4\ell^2 - 1} \right]^{1/2} \ll 1. \quad (13)$$

Исследованию задачи на собственные векторы и собственные значения для трёхдиагональных матриц общего вида посвящено Приложение Г. В разделе 1.1.4.2 вводятся угловые функции РВОА — диполь-сферические функции (ДСФ), которые являются собственными функциями оператора квадрата квазиорбитального момента, соответствующие собственным значениям  $\eta_{\ell\lambda}$ , т.е. удовлетворяют уравнению

$$\widehat{\ell}^2 \mathcal{Z}_{\ell\lambda} = (\widehat{\ell}^2 - 2d \cos \vartheta) \mathcal{Z}_{\ell\lambda} = \eta_{\ell\lambda} \mathcal{Z}_{\ell\lambda} = \tilde{\ell}_{\ell\lambda} (\tilde{\ell}_{\ell\lambda} + 1) \mathcal{Z}_{\ell\lambda}, \quad (14)$$

где нецелое квазиорбитальное квантовое число  $\tilde{\ell}$  для электрона в дипольно-кулоновском поле переходит в целое орбитальное число  $\ell$  в сферически симметричном пределе малого дипольного момента (13). Как видно из левого рисунка 1, по мере приближения дипольного момента к нулю квазиорбитальные числа  $\tilde{\ell}$  приближаются к своим предельным значениям  $\ell$  тем быстрее, чем больше  $\ell$ .

ДСФ используются во многих разделах диссертации. Так, в главе 2 с их помощью вычисляются зеемановское расщепление [A13] и силы осцилляторов для полярных молекул [A3, A4]; в главе 3 — фотораспад атомных анионов в сильном поле [A6] и однофотонный фотораспад дипольно-связанных молекулярных анионов [A5]; в главе 4 — динамическая поляризуемость полярных молекул [A16]. Поэтому в Приложении Д результаты общего формализма приложения Г применяются к построению приближенных аналитических выра-

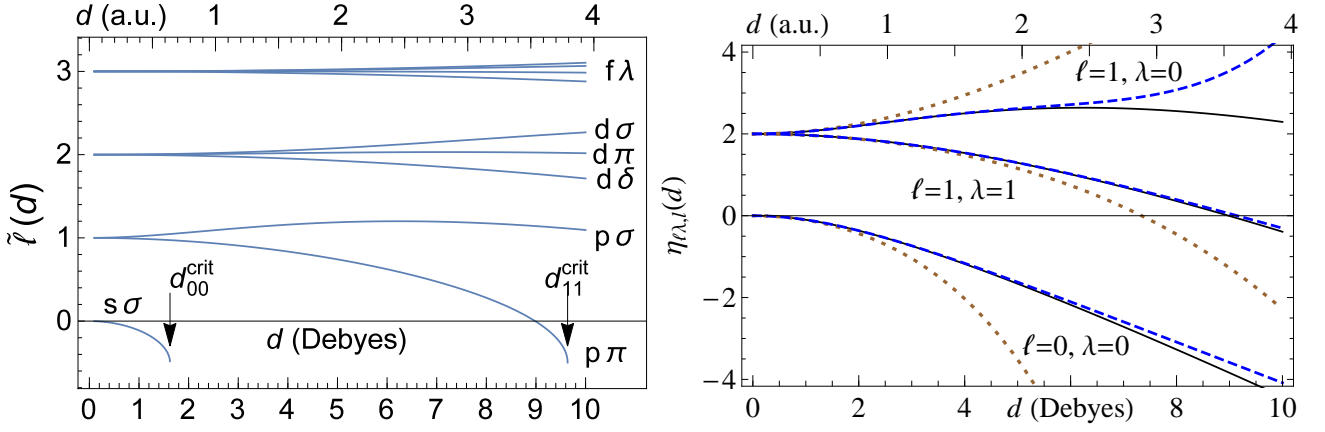


Рис. 1. Слева: квазиорбитальное число  $\tilde{\ell}_{\ell\lambda}(d)$  как функция дипольного момента для разных  $\ell\lambda$ . Показаны два критических значения дипольного момента, соответствующих “падению на центр” в притягивающем центробежном потенциале при  $\eta_{\ell\lambda} < \frac{1}{4}$ . Справа: собственные числа  $\eta_{\ell\lambda}(d)$  для различных  $\ell\lambda$

жений для коэффициентов разложения (10b) ДСФ

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}]^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(1+\ell-\tilde{\ell})\Gamma(2+\ell+\tilde{\ell})}{\Gamma(1+l-\tilde{\ell})\Gamma(2+l+\tilde{\ell})}, & l \geq \ell \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}]^{-\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(1-\ell+\tilde{\ell})\Gamma(1+l+\tilde{\ell})}{\Gamma(1-l+\tilde{\ell})\Gamma(1+\ell+\tilde{\ell})}, & |\lambda| \leq l \leq \ell; \end{cases} \quad (15a)$$

$$a_{\ell\lambda,l}^{(\text{PT})}(d) = \begin{cases} (2d)^{l-\ell} [P_{\ell\lambda,l}]^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(1+\ell-\tilde{\ell})\Gamma(2+\ell+\tilde{\ell})}{\Gamma(1+l-\tilde{\ell})\Gamma(2+l+\tilde{\ell})}, & l \geq \ell \\ (-2d)^{\ell-l} [P_{\ell\lambda,l}]^{-\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(1-\ell+\tilde{\ell})\Gamma(1+l+\tilde{\ell})}{\Gamma(1-l+\tilde{\ell})\Gamma(1+\ell+\tilde{\ell})}, & |\lambda| \leq l \leq \ell; \end{cases} \quad (15b)$$

а также для собственных значений через гипергеометрические функции:

$$\begin{aligned} \eta_{\ell\lambda}^{(\text{PT})} &= \ell(\ell+1) + \frac{[\lambda^2 - (\ell+1)^2](2d)^2}{(2\ell+1)(2\ell+3)(\ell-\tilde{\ell}+1)(\tilde{\ell}+\ell+2)} \\ &\times {}_3F_6 \left( \begin{matrix} 1, & 2+\ell-\lambda, & 2+\ell+\lambda \\ \frac{3}{2}+\ell, & \frac{5}{2}+\ell, & 2-\tilde{\ell}+\ell, & 1-\tilde{\ell}+\ell, & 2+\tilde{\ell}+\ell, & 3+\tilde{\ell}+\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right) \\ &+ \frac{(\ell^2 - \lambda^2)(2d)^2}{(2\ell-1)(2\ell+1)(\tilde{\ell}-\ell+1)(\tilde{\ell}+\ell)} \\ &\times {}_3F_6 \left( \begin{matrix} 1, & 1-\ell-\lambda, & 1-\ell+\lambda \\ \frac{3}{2}-\ell, & \frac{1}{2}-\ell, & 2+\tilde{\ell}-\ell, & 1-\tilde{\ell}-\ell, & 1+\tilde{\ell}-\ell, & -\tilde{\ell}-\ell \end{matrix} \middle| d^2 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Примеры графиков собственных чисел  $\eta_{\ell\lambda}(d)$ , а также коэффициентов  $l$ -перемешивания  $a_{\ell\lambda,l}$  как функций дипольного момента  $d$  и индекса представления  $l$  для различных  $\ell, \lambda$ -состояний даны на рисунках 1 (справа) и 2. Сплошные линии или отдельные жирные точки соответствуют численному решению задачи (12), пунктирные линии — формулам (16) и (15), точечные линии — тем же формулам с  $\tilde{\ell} \rightarrow \ell$ , что соответствует приближению (13). 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.



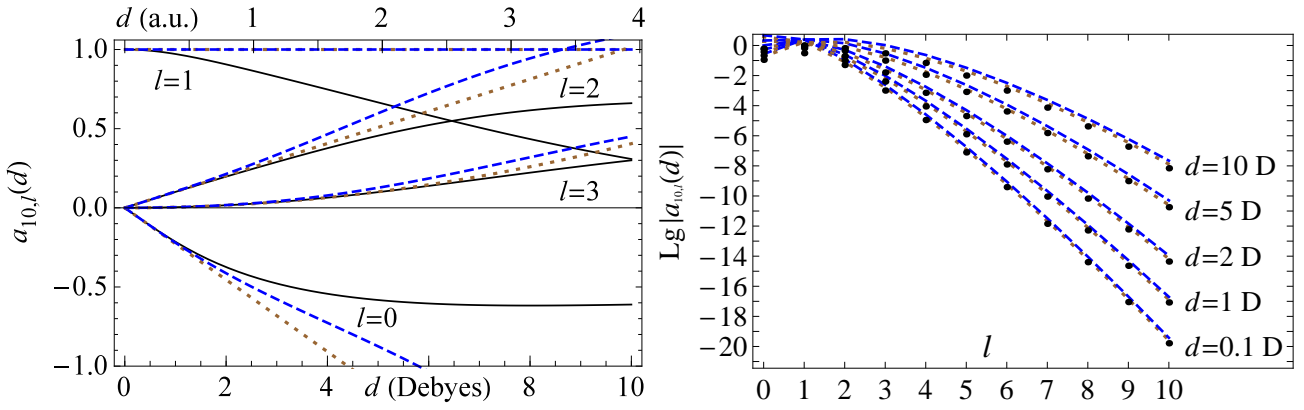


Рис. 2. Коэффициенты  $l$ -перемешивания  $a_{\ell\lambda,l}(d)$  для  $\ell = 1, \lambda = 0$

Далее в разделе 1.1.4.3 показывается, что радиальные функции и энергии электрона в РВОА имеют квазикулоновский вид

$$R_{nq}(r) = \langle r | Z\nu nq \rangle = \frac{2M_{Z\nu, q+\frac{1}{2}}(z)}{z Z^{\frac{1}{2}} \nu_{n, \ell^*}^2 \Gamma(2q+2)} \sqrt{\frac{\Gamma(n+2q+2)}{n!}}; \quad (17a)$$

$$\varepsilon_{n, \ell^*} = -\frac{1}{2\nu_{nq}} = -\frac{Z^2}{2(n_{nq}^*)^2}; \quad n_{nq}^* = Z\nu_{nq} = n + q + 1. \quad (17b)$$

Роль целого эффективного орбитального квантового числа  $\ell^*$  в диполь-кулоновском случае (17) играет нецелое квазиорбитальное число  $\tilde{\ell}$ . Сравнивая (17b) с (2), первую можно интерпретировать также в терминах дипольного квантового дефекта  $\mu_{\ell\lambda}^{\text{dip}} = \ell - \tilde{\ell}_{\ell\lambda}(d)$ , определяемого дробной частью  $\tilde{\ell}$ . В первом исчезающем порядке выписываются также квантовые дефекты, соответствующие квадрупольному и поляризационному взаимодействию электрона с остовом в (1).

Необходимые радиальные квазикулоновские матричные элементы вычисляются в Приложении E, где даются также некоторые общие формулы для матричных элементов между состояниями с одинаковыми эффективными главными квантовыми числами  $\nu$ ; для произвольных нецелых эффективных орбитальных чисел  $q = \ell^*$  выводится специфическое правило отбора

$$\langle Z\nu n_1 \ell_1^* | r^s | Z\nu n_2 \ell_2^* \rangle = 0, \quad \text{если } 2 \leq -s \leq |\ell_1^* - \ell_2^*| + 1, \quad (18)$$

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, соответствующие этому потенциалу поправки появляются во втором, четвёртом и вообще лишь в чётных порядках теории возмущений, что видно, например, из выражений (16). Этот результат демонстрируется также и в терминах классической механики.

В разделе 1.1.5 рассматривается второй предельный случай, в котором возможно разделение переменных в уравнении Шрёдингера с гамильтонианом (5), (8) — обратное вращательное приближение Борна–Оппенгеймера (In-

verse Rotational Born–Oppenheimer Approximation, IRBOA). Оно характеризуется условием, обратным (9), т.е. при быстрых вращениях остова по сравнению с прецессией орбиты электрона; такое условие реализуется для высоковозбужденных электронных РС, 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 (6) остаётся лишь один член, соответствующий сохраняющемуся моменту  $J^+$ . Далее в разделе (1.1.5) приводится описание квантовых чисел, разделение переменных, выражения для угловых функций и квазиорбитальных чисел, а также квантовых дефектов для IRBOA.

Результаты, излагаемые в разделе 1.1, опубликованы в работах [A1, A13]; 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  $\mu_q$  и фазами рассеяния  $\delta_q$  (СФКД), при этом особое внимание уделено аналитическим свойствам этих функций как для целых, так и для нецелых значений параметра  $q$ , в случае атомов или полярных молекул имеющего смысл (квази)орбитального квантового числа. Получены несколько представлений 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

$$\operatorname{ctg} \delta_q = \operatorname{ctg} \mu_q, \quad \operatorname{ctg} \delta_l = (1 - \exp(-2\pi Z/k)) \operatorname{ctg} \pi \mu_l, \quad (19)$$

и поясняется, в чем состоит неудовлетворительность этих результатов с теоретической точки зрения. Раздел 1.2.2 содержит вывод основного СФКД. В разделе 1.2.2.1 рассматривается абстрактное уравнение Уиттекера

$$\widehat{L}_u[f] \equiv \left\{ \frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} + \frac{Z\nu}{z} + \frac{1/4 - (q + 1/2)^2}{z^2} + u(z) \right\} f(z) = 0. \quad (20)$$

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 модифицирует невозмущённый (“чисто-кулоновский”) дискретный спектр  $\nu_{nq}^0 = \frac{1}{2}(n + q + 1)$  незначительно, так что он принимает вид (17b) и описывается формулой Ридберга (2) с квантовым дефектом  $\mu_q$ ; непрерывный же спектр соответствует положительным энергиям  $\varepsilon = \frac{1}{2}k^2$ . Для удобства дальнейшего использования перечисляются несколько фундаментальных систем (базисных пар) решений невозмущённого 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 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 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:

$$\begin{aligned} \operatorname{ctg} \delta_q(\nu) &\longrightarrow \left[ 1 - e^{i2\pi(Z\nu - q)} \right] \operatorname{ctg} \pi \mu_q(\nu) - ie^{i2\pi(Z\nu - q)} && \text{для вещественных} \quad (21) \\ \operatorname{ctg} \pi \mu_q(\nu) &\longrightarrow \frac{\operatorname{ctg} \delta_q(\nu) + ie^{i2\pi(Z\nu - q)}}{1 - e^{i2\pi(Z\nu - q)}} && \text{для мнимых} \quad \nu, \quad (22) \end{aligned}$$

являющееся аналитически корректным обобщением формул Ситона (19). Последняя формула тестируется численно в разделе 1.2.2.5. Полученные соотношения показывают, что  $\mu_q$  является комплексной функцией при надпороговых энергиях, по аналогии с тем, что  $\delta_q$  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 приводятся выражения для “чисто-кулоновской” ФГ  $g_q^0(\nu; z, z')$  (КФГ, при  $u = 0$  в (20) [8]) для подпороговых и надпороговых значений  $\nu$ . В разделе 1.2.3.2 аналогичные выражения выписываются для QDT-ФГ  $g_q(\nu; z, z')$  (при  $u \neq 0$  в (20)). 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 (21). Построенные QDT-ФГ содержат всю информацию о решениях уравнения Уиттекера, в частности волновых функциях дискретного и непрерывного 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 QDT-ФГ на регулярную ( $g^{(s)}$ ) и полюсную часть:

$$\begin{aligned} g_q(\nu; z, z') &= -\frac{\pi \nu \operatorname{ctg} \pi(\mu_q + Z\nu - q)}{\Gamma(Z\nu - q)\Gamma(1 + q + Z\nu)} W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z) W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z') + g_q^{(s)}(\nu; z, z'), \\ g_q^{(s)}(\nu; z, z') &= \nu e^{i\pi Z\nu} W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{>}) W_{-Z\nu, q + \frac{1}{2}}(-z_{<}) - i\pi \nu \frac{W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z) W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z')}{\Gamma(Z\nu - q)\Gamma(1 + q + Z\nu)} \\ &= \nu \Gamma(1 + q - Z\nu) \left[ \frac{M_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{<})}{\Gamma(2q + 2)} + \frac{\cos \pi(Z\nu - q) W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(-z_{<})}{\Gamma(1 + q - Z\nu)} \right] W_{Z\nu, q + \frac{1}{2}}(z_{>}) \\ &= \nu \sqrt{zz'} \int_0^1 dt \frac{t^{-Z\nu - \frac{1}{2}}}{1 - t} \exp \left[ -\frac{1}{2}(z + z') \frac{1 + t}{1 - t} \right] \times \\ &\times \left[ I_{2q+1} \left( \frac{\sqrt{zz'} t}{1 - t} \right) - \frac{2}{\pi} \sin \pi(Z\nu + q) \cos \pi(Z\nu - q) K_{2q+1} \left( \frac{\sqrt{zz'} t}{1 - t} \right) \right]. \end{aligned} \quad (23a)$$

При этом лишь полюсная часть QDT-ФГ содержит информацию об экспери-

ментальных энергиях дискретных уровнях (которые являются входными данными для QDT).

В разделе 1.2.4 конкретизируется физический смысл параметров  $Z$ ,  $q$ ,  $\nu$ ,  $\mu_q$  в некоторых физических задачах, для которых соответствующие функции Грина (QDT-ФГ) и 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 анализируется соответствие между результатами раздела 1.2 и общей формой QDT, разработанной Фано с сотрудниками [20] и причины, не позволившие им получить корректное СФКД (21).

В разделе 1.2.5 даётся рецепт 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 сокращались полюсы, соответствующие “невозмущенному квазикулоновскому” спектру. Введение этих функций позволяет модифицировать традиционную QDT и расширить область её применения на сложные атомы и малоатомные молекулы. В общих выражениях для радиальной QDT-ФГ

$$g_{\kappa}(\varepsilon; r, r') = \frac{\nu}{Zrr'} \frac{\Gamma(q_{\kappa} + 1 - \nu)}{\Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu)} W_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left( \frac{2Zr_{>}}{\nu} \right) \times \quad (24)$$

$$\times \left[ \frac{\Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu)}{\Gamma(2q_{\kappa} + 2)} M_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left( \frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) + \frac{\sin \pi(\mu_{\kappa} + q_{\kappa})}{\sin \pi(\mu_{\kappa} + \nu)} \frac{\Xi_{\kappa}(\varepsilon)}{\Pi_{\kappa}(\nu)} W_{\nu, q_{\kappa} + 1/2} \left( \frac{2Zr_{<}}{\nu} \right) \right]$$

и для радиальной части QDT-волновой функции

$$\langle r | nq_{\kappa} \rangle = \frac{Z^{1/2}}{r \nu_{nq_{\kappa}}} \left[ \frac{\Xi_{\kappa}(\varepsilon_{n\kappa})}{\Pi_{\kappa}(\nu_{n\kappa})} \right]^{1/2} \frac{W_{\nu_{n\kappa}, q_{\kappa} + 1/2} (2Zr/\nu_{nq_{\kappa}})}{\left[ \Gamma(q_{\kappa} + 1 + \nu_{nq_{\kappa}}) \Gamma(\nu_{n\kappa} - l) (1 + \partial \mu_{\kappa}(\nu_{n\kappa}) / \partial \nu) \right]^{1/2}}, \quad (25)$$

зависимость от специфической спектроскопической информации для рассматриваемой системы (атома с/без учёта тонкой структуры или (не)полярной молекулы — см. табл. 2) содержится в квантовых числах  $\kappa$ , от которых зависит параметр  $q$ , фигурирующий в общей QDT для уравнения Уиттекера (раздел 1.2.2.1).

Результаты, излагаемые в разделе 1.2, опубликованы в работах [A2, A7]

**Во второй главе** представлены расчёты матричных элементов первого порядка между РС в атомах и молекулах.

**В разделе 2.1.1** представлены основные результаты расчётов с помощью модифицированной QDT (25) сил осцилляторов атомов Au, Ag, Cu, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Zn, Sr, In. Эти расчёты были использованы для анализа экспериментальных ИК-спектров этих атомов, измеренных в Институте физической химии им. Я. Гейровского АН Чешской Республики. Полностью описанные в данном разделе результаты представлены в работах [A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A30]. Помимо обширных таблиц рассчитанных матричных элементов дипольных переходов в

Таблица 1. Сводные результаты анализа экспериментальных ИК спектров атомов в разделе 2.1.1. 2я строка: раздел диссертации, содержащий соответствующие результаты; 3я строка: количество классифицированных линий, не наблюдавшихся ранее в лабораторных экспериментах; 4я строка: количество полученных из эксперимента энергий уровней, не известных из прежних лабораторных измерений.

Атом	Au	Ag	Cu	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Zn	In
Раздел	2.1.1.2			2.1.1.3					2.1.1.4				
Линий	32	12	20	4	18	25	21	21	3	28	19	47	15
Уровней	8	3	4	3	3	3	4	2	2	8	10	15	5

вышеуказанных атомах, результаты раздела 2.1.1 включают проведенную на основе этих расчётов классификацию новых экспериментально измеренных атомных переходов в ИК области ( $800\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ ), а также полученных с помощью этой классификации значений энергий для многих атомных состояний, в том числе с высоким значением орбитального момента, которые ранее не были опубликованы. Эти результаты кратко представлены в таблице 1.

**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 ДСФ (10b). 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). Показано, что величины сил осцилляторов переходов между РС 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 [A3, A4].

**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 РРС 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 М. Вводимое в работе подразделение на подслучаи Хунда даётся в разделе 2.2.3 в виде деревьев, ветви которых



разделяются в соответствии с соотношениям 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 РРС 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 [A13].

**В третьей главе** рассматриваются слабосвязанные электронные состояния в отрицательных ионах, для которых дипольный момент атомного или молекулярного остова существенным образом влияет как на само существование этих состояний, так и на взаимодействие их с электромагнитными полями.

**В разделе 3.1** развивается одноэлектронная 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) связанных состояний электрона в поле точечного дипольного момента  $d$  молекулярного остова, соответствующих энергии связи (средства)  $\epsilon = -\frac{1}{2}\hbar^2\kappa^2/m_e$ :

$$R_{\kappa\eta}(r) = \left( \frac{2 \sinh \pi s}{\pi s} \right)^{1/2} \frac{\kappa}{\sqrt{r}} K_{is}(\kappa r), \quad s = \sqrt{|\eta| - 1/4}, \quad \eta < -1/4. \quad (26)$$

Параметр  $\eta$  имеет тот же смысл, что и  $\eta$  в (14), а  $s$  есть мнимая часть квазиорбитального числа  $\tilde{\ell}$ . Связанные состояния (26) возникают лишь при сверхкритических диполях  $d > d^{\text{crit}} = 1.625 \text{ D}$ , т.е. при  $\eta < -1/4$  (см. рис. 1). С помощью регуляризации этой (сингулярной) задачи Штурма–Лиувилля (в модели непроницаемого остова с радиусом  $r_c$ ) получено аналитическое выражение для энергии связи  $\epsilon$  электрона как функции  $d$

$$\epsilon_{ns} = -\frac{\kappa_n^2(s)}{2m_e} = -\frac{2\hbar^2}{m_e r_c^2} \exp \left\{ -\frac{2\pi n}{s} + \frac{2}{s} \arg \Gamma(1 + is) \right\}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (27)$$



которое адекватно описывает целый ряд ДВА с различными  $d$  (рис. 3 слева).

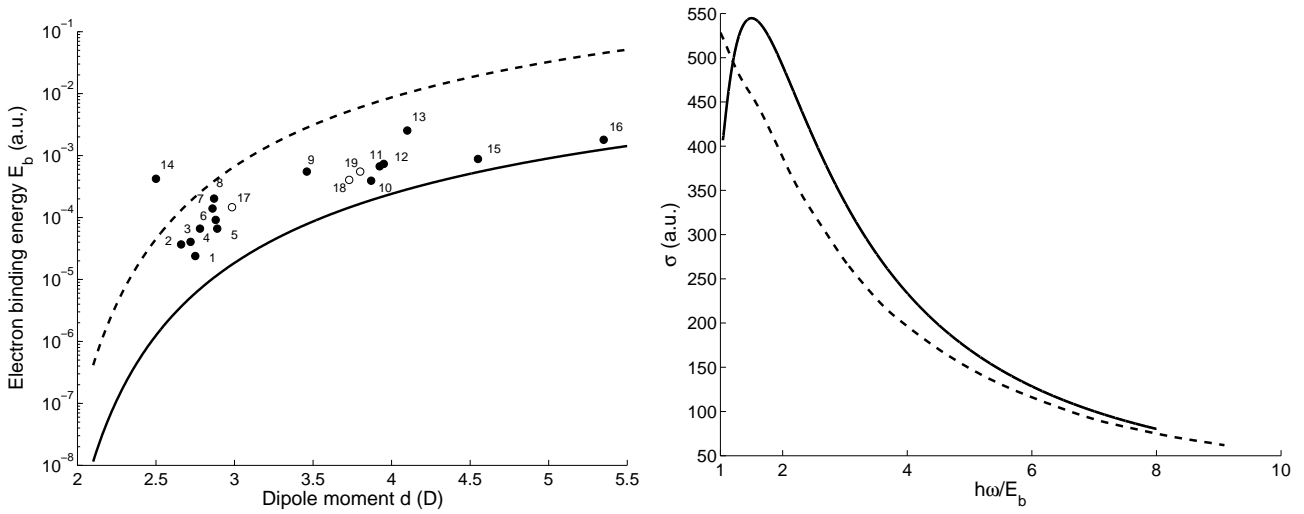


Рис. 3. Слева: Энергия связи электрона  $\epsilon$  как функция дипольного момента  $d$ , рассчитанная по формуле (27) с  $r_c = 0.5$  а. е. (верхняя кривая) и  $r_c = 3$  а.е. (нижняя кривая) в сравнении с экспериментальными (●) и теоретическими *ab initio* (○) значениями. Справа: Сечение фотоотрыва как функция частоты фотона для аниона  $\text{HCN}^-$ : сплошная линия — настоящая работа; пунктирная линия — работа [18]

В разделе 3.1.2 также получены радиальные функции непрерывного спектра, выражающиеся через функцию Бесселя вещественного аргумента для докритических и надкритических значений  $d$ . С помощью этих выражений, а также ДСФ (10b), в разделе 3.1.3 построены волновые функции конечного состояния рассеяния с асимптотикой сходящейся и расходящейся волн.

**В разделе 3.2** с помощью вышеупомянутых волновых функций построена теория фотодиссоциации (ФД) ДВА (или фотоотрыва электрона от ДВА). После краткого обзора (в разделе 3.2.1) соответствующей литературы, в разделе 3.2.2 в рамках вышеуказанной модели выписываются аналитические выражения для сечения фотораспада ДВА как функции частоты  $\omega$  фотона, энергии связи  $\epsilon$  начального состояния и импульса  $k$  конечного состояния электрона. Сечение имеет вид суммы по каналам парциальных сечений; канал характеризуется значением  $\eta'$  или квазиорбитальным квантовым числом. В разделе 3.2.3 приводятся общие свойства сечения ФД: его частотная зависимость  $\sigma(\omega)$  при разных  $d$  и при разных  $\epsilon$ , а также зависимость максимума сечения  $\sigma_{\max}(\epsilon)$  при различных  $d$  и зависимость  $\sigma_{\max}(d)$  при различных  $\epsilon$ . Сравнение представленных на рисунке 3 (справа) результатов модели осцилляторов Друде [18] показывает удовлетворительное согласие с расчётами  $\sigma(\omega)$  настоящей работы. В разделе 3.2.4 получен предел больших частот  $\sigma(\omega) \propto \omega^{-2}$ . Такая зависимость отличается от сечения ФД из  $s$ -состояния

атомного аниона ( $\sigma(\omega) \sim \omega^{-3/2}$ ), но согласуется с экспериментальными данными [15] для молекулярных ДВА. Отличие от потенциала нулевого радиуса возникает благодаря  $1/\sqrt{r}$  поведению волновых функций (26) при малых  $r$ , тогда как волновые функции потенциала нулевого радиуса ведут себя как  $1/r$ .

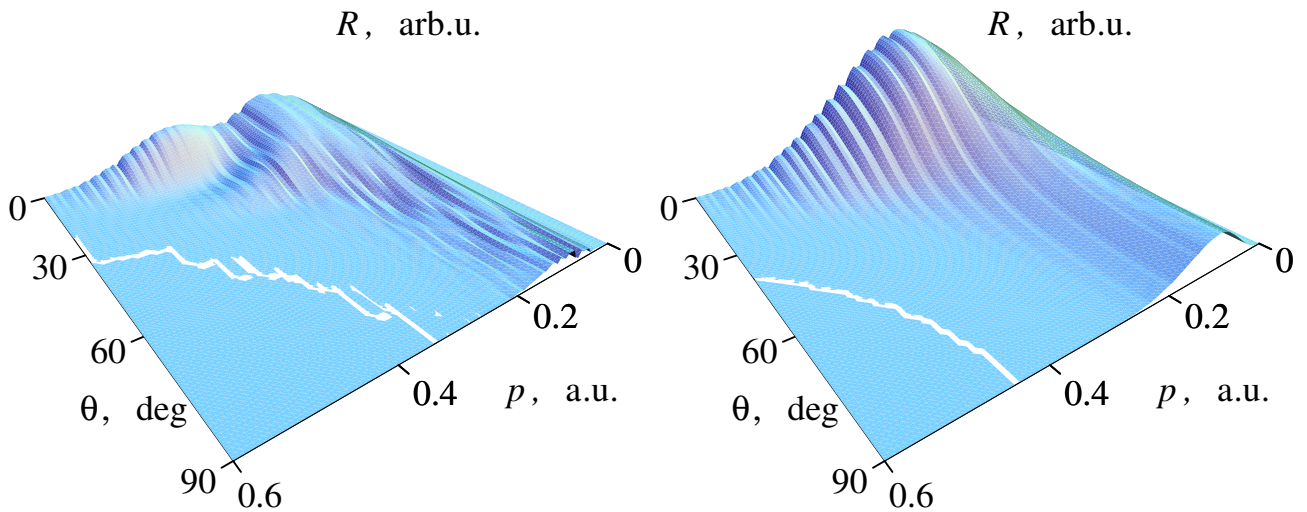


Рис. 4. Импульсно-угловое распределение  $R(p, \theta)$  для  $\text{Cs}^-$  без учета поляризации остова ( $\alpha = 0$ , слева) и с учетом поляризации остова ( $\alpha = 400$  а. е., справа). Пиковая интенсивность  $I_0 = 5.0 \times 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>

Пороговое поведение сечения исследовано в разделе 3.2.5. В то время как для докритических каналов пороговое подведение сечения  $\sigma(\chi\eta; \omega) \propto_{\omega \rightarrow \epsilon/\hbar} (\hbar\omega - \epsilon)^p$  похоже на пороговый закон Вигнера, для надкритических каналов ( $\eta = -\frac{1}{4} + \rho^2$ ) пороговое поведение сечения демонстрирует осцилляции Гайлитиса–Дамбурга.

Результаты, приведённые в разделах 3.1 и 3.2, опубликованы в статье [A5].

**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. Результаты, приведённые в разделе 3.3, опубликованы в статье [A11].

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 для вероятности многофотонной ФД в модели Грибакина–Кучиева [21] и даётся модификация этой модели, использующая описанные в разделе 1.1.4.2 ДСФ. В разделе 3.4.3 получено выражение для вероятности ФД в низкочастотном приближении с помощью метода перевала, в котором использованы коэффициенты  $l$ -перемешивания  $a_{\ell m, l}(d)$ , 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 (рис. 4), из чего 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 перевальных точек на плоскости комплексного времени. Этот вывод существенно использует свойства коэффициентов  $l$ -перемешивания (например, рисунок (2) или аналитические аппроксимации (15)).

Результаты, приведённые в разделе 3.4, опубликованы в статье [A6].

**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 [22]. В разделе 3.5.2 строятся адиабатические термы  $E_{a,b}(R)$  и квазимолекулярные волновые функции  $\chi^{a,b}(\vec{r}, R)$  с помощью вариационной процедуры Гайтлера–Лондона. На основе этих выражений вычисляется квазиклассическое сечение (3.71). В разделе 3.5.3 полученная зависимость адиабатических термов от расстояния  $R$  между сталкивающимися молекулами 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  $\text{H}_2^+$  обычным электроном), который может быть образован при межмолекулярных расстояниях  $R_{\text{dimer}} \approx 2/\kappa$ , где величина  $1/\kappa$  имеет порядок геометрического размера сталкивающихся DBA. В разделе 3.5.4 исследуется асимптотический вид сечения резонансной перезарядки при больших значениях параметра Мессе  $\gamma = \sqrt{2\pi} \frac{Ad\kappa}{v}$ ,  $A = \frac{4 \operatorname{sh} \pi s}{s(4s^2 + 1)}$ .

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  $1/\kappa$ . Полученное для сечения простое

выражение  $\sigma \approx \frac{\pi}{2\kappa^2} \ln^2 \gamma = \frac{\pi}{4|\epsilon|} \ln^2 \left( \frac{Ad \sqrt{2\pi|\epsilon|}}{v} \right)$  удовлетворительно согласуется с экспериментом группы Rice University, для объяснения которого это выражение и было предложено [A12]. Оно отличается логарифмическим множителем  $\ln^2 \gamma$  от модели твёрдых сфер, что может рассматриваться как проявление дальнедействующего характера дипольного взаимодействия, которое и приводит к отмеченному в работе [A12] различию между экспериментальным сечением и грубой оценкой на основе модели твёрдых сфер.

Результаты, приведённые в разделе 3.5, опубликованы в статьях [A12,

Таблица 2. Значения параметров  $\kappa$  и  $q_\kappa$  в (24) и (25). <sup>(a)</sup> “определяются схемой связи моментов”

Система (раздел)	$\kappa$	$q_\kappa$	Угл. часть $\Psi_{\varepsilon, \kappa m}^{\text{QDT}}$
Атомы (без тонкой структуры; 4.1.2, 4.1.3)	$l$	$l$	$Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$
Атомы (с учётом тонкой структуры; 4.1.4)	$\gamma^{(a)}, J$	$l$	<sup>(a)</sup>
Неполярные молекулы (4.2.2)	$l, \lambda$	$l$	$Y_{l\lambda}$
Полярные молекулы (4.2.3)	$\ell, \lambda$	$\tilde{\ell}_{\ell, \lambda}$	$\mathcal{Z}_{\ell\lambda}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right)$ (10b)

A14].

**В четвертой 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

$$\alpha_{ij}(\omega) = k_s \langle s | D_i \widehat{\mathcal{G}}(\varepsilon_s + \omega) D_j + D_j \widehat{\mathcal{G}}(\varepsilon_s - \omega) D_i | s \rangle. \quad (28)$$

для тензора поляризуемости состояния  $|s\rangle$  (в котором находятся  $k_s$  эквивалентных электронов) через т.н. “замещённую” QDT-ФГ

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\varepsilon, \vec{r}, \vec{r}') &= G^{\text{QDT}}(\varepsilon, \vec{r}, \vec{r}') \\ &- \sum_{d=0}^{N^{\text{subst}}-1} \frac{\Psi_d^{\text{QDT}*}(\vec{r}') \Psi_d^{\text{QDT}}(\vec{r})}{\varepsilon - \varepsilon_d} + \sum_{d=0}^{N^{\text{subst}}-1} \frac{\Psi_d^{\text{CC}*}(\vec{r}') \Psi_d^{\text{CC}}(\vec{r})}{\varepsilon - \varepsilon_d}, \end{aligned} \quad (29)$$

получаемую из 3-мерной QDT-ФГ раздела 1.2.3 с помощью процедуры замещения в её спектральном разложении первых  $N^{\text{subst}}$  нижних QDT-состояний (25)  $\Psi_d^{\text{QDT}}(\vec{r})$  состояниями  $\Psi_d^{\text{CC}}(\vec{r})$ , 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 низковозбужденных состояний). Пример сходимости процедуры замещения показан на рис. 5 справа.

Радиальная часть 3-мерной QDT-ФГ даётся формулой 24 и является коэффициентом разложения 3-мерной QDT-ФГ по угловым функциям, которые конкретизируются для разных типов атомно-молекулярных систем в табл. 2.

В разделе 4.1.2 приводятся сводные (подробнее см. [A7]) результаты расчетов по формуле (28) скалярных динамических поляризуемостей атомов Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Si, P, S, O, Al, Ge, C, N, F, Ne, 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. [A8]) 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, характеризующих 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, в котором, как вариант процедуры замещения, проводится замена сил линий в QDT-приближении 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 [A7, A8, A9, A10].

**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 нецентрального (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.

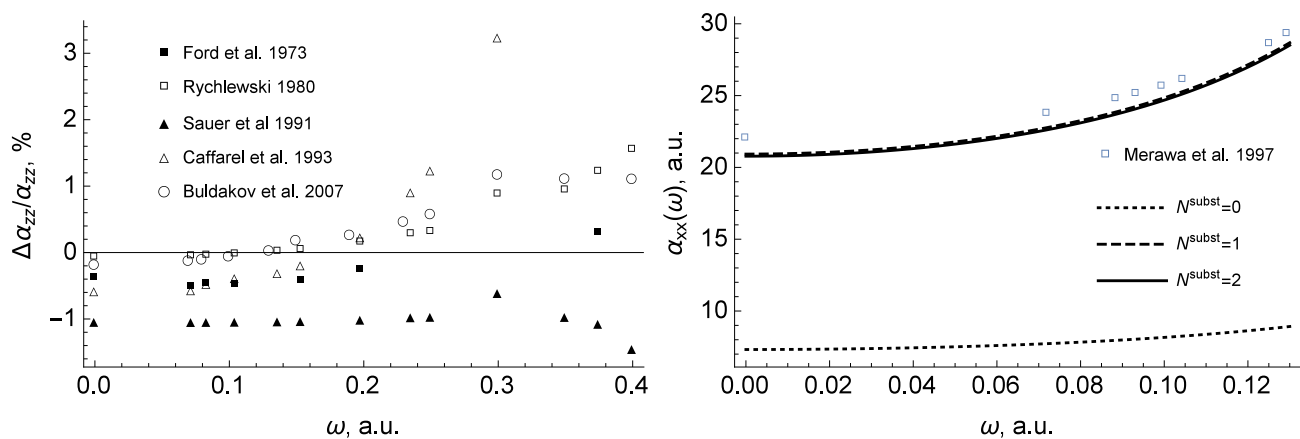


Рис. 5. Сравнение QDT-ФГ-расчётов (28) с результатами других авторов. Слева: параллельная динамическая поляризуемость  $\alpha_{zz}(\omega)$  молекулы  $\text{H}_2$  (относительные отклонения в %). Справа: перпендикулярная динамической поляризуемости  $\alpha_{xx}(\omega)$  молекулы фторида бора  $\text{BF}$  при разных значениях  $N^{\text{subst}}$  с результатами *ab initio* расчётов

В разделе 4.2.2 представлены результаты вычислений динамической поляризуемости для молекулы водорода и щелочных димеров  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2$  и  $\text{Rb}_2$ . 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, см. рис. 5 слева. 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  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{BF}$  и  $\text{CaF}$ . Пример результатов приведён на рис. 5 справа.

Результаты, излагаемые в разделе 4.1, опубликованы в работах [A15, A16].

**В Заключении** приведена сводка **основных результатов** диссертации:

1. 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.
2. 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.

3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Исследован процесс фотораспада атомного отрицательного иона в сильном поле с простым аналитически учетом переменного дипольного момента, индуцированного в атомном остове внешним лазерным полем.
10. Получено аналитическое выражение для обусловленного взаимодействием с тепловыми фотонами времени жизни диполь-анионов, явно зависящее от дипольного момента молекулярного нейтрала, энергии сродства электрона электрона и температуры среды.

11. 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).

## Цитированная литература

1. Pickering J., Blackwell-Whitehead R., Thorne A. et al. Laboratory measurements of oscillator strengths and their astrophysical applications // *Can. J. Phys.* 2011. Vol. 89, no. 4. P. 387–393.
2. Manakov N. L., Ovsianikov V. D., Rapoport L. P. Atoms in a laser field // *Phys. Rep.* 1986. Vol. 141, no. 6. P. 320–433.
3. Lebedev V. S., Beigman D. I. L. *Physics of Highly Excited Atoms and Ions*. Springer Series on Atoms + Plasmas 22. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. 298 p. ISBN: 978-3-642-72175-5.
4. Sauer S. P. A. *Molecular Electromagnetism: A Computational Chemistry Approach*. Oxford Graduate Texts. New York: Oxford University Press, USA, 2011. 316 p. ISBN: 9780199575398.
5. Pugh D. *Polarizabilities, Hyperpolarizabilities and Analogous Magnetic Properties* // *Chemical Modelling: Applications and Theory* / Ed. by A. Hinchliffe. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 4. P. 69–107.
6. Young D. C. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. 1 edition. New York, NY, USA: Wiley-Interscience, 2003. 381 p. ISBN: 0-471-33368-9.
7. Pal R., Safronova M. S., Johnson W. R. et al. Relativistic coupled-cluster single-double method applied to alkali-metal atoms // *Phys. Rev. A*. 2007. Vol. 75. P. 042515.
8. Рапопорт Л. П., Зон Б. А., Манаков Л. Н. Теория многофотонных процессов в атомах. Москва: Атомиздат, 1978. 184 с.
9. Arif M., Jungen C., Roche A. L. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by *R*-matrix and generalized quantum defect theory // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, no. 10. P. 4102–4118.
10. Chichkov B. N., Shevelko V. P. Dipole Transitions in Atoms and Ions With One Valence Electron // *Phys. Scr.* 1981. Vol. 23, no. 6. P. 1055–1065.

11. Астапенко В. А., Буреева Л. А., Лисица В. С. Поляризационные эффекты в атомных переходах // *УФН*. 2002. Т. 172, № 2. С. 155–192.
12. Fermi E., Teller E. The Capture of Negative Mesotrons in Matter // *Phys. Rev.* 1947. Vol. 72, no. 5. P. 399–408.
13. Abdoul-Carime H., Desfrancois C. Electrons weakly bound to molecules by dipolar, quadrupolar or polarization forces // *Eur. Phys. J. D.* 1998. Vol. 2, no. 2. P. 149–156.
14. Jordan K., Wang F. Theory of dipole-bound anions // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 2003. Vol. 54. P. 367–396.
15. Bailey C. G., Dessent C. E. H., Johnson M. A., Kit H. Bowen J. Vibronic effects in the photon energy-dependent photoelectron spectra of the  $\text{CH}_3\text{CN}^-$  dipole-bound anion // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104, no. 18. P. 6976–6983.
16. Suess L., Liu Y., Parthasarathy R., Dunning F. B. Dipole-bound negative ions: Collisional destruction and blackbody-radiation-induced photodetachment // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, no. 24. P. 12890–12894.
17. Liu Y., Suess L., Dunning F. B. Rydberg electron transfer to  $\text{SF}_6$ : Product ion lifetimes // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122, no. 21. P. 214313.
18. Sindelka M., Spirko V., Jungwirth P. et al. Calculation of the photodetachment cross sections of the  $\text{HCN}^-$  and  $\text{HNC}^-$  dipole-bound anions as described by a one-electron Drude model // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121, no. 4. P. 1824–1829.
19. Seaton M. J. Quantum defect theory // *Rep. Prog. Phys.* 1983. Vol. 46, no. 2. P. 167–257.
20. Greene C., Fano U., Strinati G. General form of the quantum-defect theory // *Phys. Rev. A.* 1979. Vol. 19. P. 1485–1509.
21. Gribakin G. F., Kuchiev M. Y. Multiphoton detachment of electrons from negative ions // *Phys. Rev. A.* 1997. Vol. 55. P. 3760–3771.
22. Mott N. F., Massey H. S. W. *Theory of Atomic Collisions*. 3rd edition. Oxford: Clarendon Press, 1965. 858 p. ISBN: 9780198512424.

## **Список публикаций по теме диссертации**

- A1. 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.

- A2. 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.
- A3. 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.
- A4. 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.
- A5. 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.
- A6. Induced dipole effect in strong-field photodetachment of atomic negative ions / V. E. Chernov, I. Yu. Kiyan, H. Helm, B. A. Zon // *Phys. Rev. A.* — 2005. — Vol. 71, no. 3, B. — P. 033410.
- A7. 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.
- A8. 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.
- A9. Метод квантово-дефектной функции Грина для вычисления динамических поляризуемостей атомов / Д. Л. Дорофеев, И. Ю. Кренин, В. Е. Чернов, Б. А. Зон // *Опт. и спектр.* — 2005. — Т. 99, № 4. — С. 562–566.
- A10. Зон, Б. А. Поляризуемости компонент тонкой структуры низковозбужденных состояний атомов F, Cl и Br / Б. А. Зон, И. Ю. Кренин, В. Е. Чернов // *Опт. и спектр.* — 2006. — Т. 101, № 4. — С. 533–539.
- A11. 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.
- A12. 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.
- A13. 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.

- A14. 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.
- A15. 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.
- A16. 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.
- A17. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Au in the 1800–4000-cm<sup>-1</sup> region: Rydberg transitions / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *Phys. Rev. A.* — 2010. — Vol. 81, no. 1. — P. 012510.
- A18. Time-resolved Fourier-transform infrared emission spectroscopy of Ag in the (1300–3600)-cm<sup>-1</sup> 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.
- A19. Time-resolved FTIR emission spectroscopy of Cu in the 1800–3800 cm<sup>-1</sup> 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.
- A20. Low-excited *f*-, *g*- and *h*-states in Au, Ag and Cu observed by Fourier-transform infrared spectroscopy in the 1000–7500 cm<sup>-1</sup> region / S. Civiš, I. Matulková, V. E. Chernov [et al.] // *J. Phys. B.* — 2011. — Vol. 44, no. 10. — P. 105002.
- A21. 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.
- A22. Potassium spectra in the 700–7000 cm<sup>-1</sup> domain: Transitions involving *f*-, *g*-, and *h*-states / Civiš, S., Ferus, M., Chernov, V. E. [et al.] // *Astron. Astrophys.* — 2012. — Vol. 541. — P. A125.
- A23. 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.
- A24. Laser ablation of CsI: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of atomic cesium in the 800–8000 cm<sup>-1</sup> range / Svatopluk Civiš, Martin Ferus, Vladislav E. Chernov [et al.] // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2012. — Vol. 29, no. 5. — P. 1112–1118.



- A25. 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.
- A26. 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.
- A27. 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.
- A28. 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.
- A29. Zn I spectra in the 1300–6500  $\text{cm}^{-1}$  range / S. Civiš, M. Ferus, V. E. Chernov [et al.] // [J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.](#) — 2014. — Vol. 134. — P. 64 – 73.
- A30. Laser ablation of an indium target: time-resolved Fourier-transform infrared spectra of In I in the 700–7700  $\text{cm}^{-1}$  range / S. Civiš, P. Kubelík, V. E. Chernov [et al.] // [J. Anal. At. Spectrom.](#) — 2014. — Vol. 29. — P. 2275–2283.
- A31. 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.