

На правах рукописи



Елфимов Сергей Викторович

**Многоканальная теория квантового дефекта для
полярных молекул**

01.04.05 – Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н., доц.

Дорофеев Дмитрий Львович

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
Обзор литературы	12
Глава 1. Прямое приближение Борна-Оппенгеймера	14
1.1. Эффективный гамильтониан	14
1.2. Общий формализм	14
1.3. Результаты для молекулы SO	27
1.4. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие	28
1.5. Выводы к первой главе	31
Глава 2. Обратное приближение Борна-Оппенгеймера	33
2.1. Общий формализм	33
2.2. Результаты для молекулы SO	44
2.3. Влияние остоного ω -удвоения на ридберговские состояния	44
2.4. Выводы к второй главе	48
Глава 3. Построение волновых функций с использованием техни- ки MQDT	50
3.1. Общие формализм	50
3.2. Оценка точности	52
3.3. Обсуждение результатов для молекулы SO	61
3.4. Выводы к третьей главе	76
Заключение	78
Приложение А. Кулоновские функции	80

Приложение Б. Матрица перехода между угловыми функциями ВО и ИВО	82
Список литературы	86

Список сокращений и условных обозначений

BO	—	приближение Борна-Оппенгеймера "Born–Oppenheimer"
IBO	—	обратное приближение Борна-Оппенгеймера "inverse Born–Oppenheimer"
MQDT	—	многоканальная теория квантового дефекта "multichannel quantum defect thoery"
MND	—	сшивание с ближним диполем "matching with near dipole"
MFD	—	сшивание с дальним диполем "matching with far dipole"
d	—	дипольный момент молекулярного остова
B	—	вращательная постоянная молекулярного остова
r_M	—	оптимальный радиус сшивания
n	—	главное квантовое число
l	—	орбитальное момент
m	—	проекция орбитального момента
ν	—	эффективное главное квантовое число
\tilde{l}	—	эффективное орбитальный момент
μ	—	квантовый дефект
J	—	полный момент молекулы
L^+	—	суммарный орбитальный момент электронов остова
S^+	—	суммарный спиновый момент электронов остова
j	—	полный момент остова
Ω	—	углы Эйлера
M	—	проекция J на лабораторную ось
Λ	—	проекция J на молекулярную ось
D	—	функций Вигнера
λ	—	постоянная разделения
Y	—	сферические гармоники
\tilde{Y}	—	диполь-сферические функции

ΔE_{qd}	—	квантоводефектный сдвиг энергии уровня
n_r	—	радиальное квантовое число
Q	—	квадрупольный момент молекулярного остова
W	—	тензор Рака
μ_B	—	магнетон Бора
δ	—	величина расщипления остовного ω – дублета
ω	—	проекция $\hat{\mathbf{L}}^+ + \hat{\mathbf{S}}^+$ на молекулярную ось

Введение

Актуальность темы исследования. Спектроскопия высоковозбужденных состояний представляет собой важную область атомной и молекулярной спектроскопии [1]. К ним относятся состояния с энергиями, близкими к порогу ионизации системы, известные как *ридберговские состояния*. Такие состояния допускают эффективное описание в одночастичном приближении, при котором один из электронов, так называемый ридберговский электрон, обладает большой энергией и движется в поле потенциала атомного или молекулярного остова. В поле остова доминирует монополюсный кулоновский потенциал, тогда как вклад высших мультиполюсных компонент относительно невелик. По этой причине состояние ридберговского электрона близко к водородоподобному, отличие от которого характеризуется поправкой к главному квантовому числу ридберговского электрона, называемой *квантовым дефектом*. Таким образом, именно анализ квантовых дефектов ридберговских состояний позволяет получить информацию о свойствах остова системы.

Метод квантового дефекта был разработан Ситоном в классических работах [2–4]. На его основе была развита многоканальная теория квантового дефекта (MQDT, multichannel quantum defect theory), учитывающая взаимодействие ридберговских состояний, относящихся к разным уровням остова. MQDT получила широкое применение как для атомов [5–9], так и для молекул [10–18]. Современный уровень развития MQDT представлен в работах [19–21].

Обобщенное теоретическое описание высоковозбужденных атомных и молекулярных ридберговских состояний имеет важное значение для интерпретации спектров астрономических объектов [22–24]. В лабораторных условиях ридберговские состояния получают вплоть до значений главного квантового числа $n \simeq 300$ [25]. Высокая чувствительность ридберговских состояний к внешним полям и их дальнедействующие взаимодействия являются очень привлекательными для технологических приложений, например, таких как квантовые вы-

числения [26–34]. Особую группу ридберговских состояний образуют состояния с высокими значениями орбитального момента l . Их волновые функции слабо перекрываются с волновыми функциями остовных электронов, поэтому эти состояния принято называть *непроникающими*. Спектры непроникающих ридберговских состояний представляют существенный интерес, потому что их интерпретация позволяет определять с высокой точностью свойства остова (атомного или молекулярного) [11, 13, 35–37]. Непроникающие ридберговские состояния ответственны за аномальное повышение времени жизни высоких ридберговских состояний важных для *zero electron kinetic energy* (ZEKE) и *mass analyzed threshold ionization* (MATI) спектроскопий [38–51]. Этот эффект наблюдается не только для атомов и простых молекул, но и для больших многоатомных молекул [52]. В то же время, даже небольшие квантовые дефекты непроникающих ридберговских состояний имеют важное значение для процессов полевой ионизации, так как значение квантового дефекта определяет механизм ионизации [15, 38].

Недавняя идентификация ряда новых ридберговских серий с высокими значениями l в атомных спектрах [53–57] позволяет ожидать появления точных спектроскопических данных и для молекулярных непроникающих ридберговских состояний, что вызывает потребность в разработке соответствующих теоретических методов.

Вместе с тем, оксид серы SO и его катион SO^+ представляют большой интерес для ряда химических и астрофизических задач. В частности, они наблюдались в межзвездных облаках и планетарных атмосферах, таких как атмосфера Юпитера и тропосфера Земли, где они выступают важным звеном в атмосферных химических процессах [58–64]. К сожалению, традиционные техники *ab initio* являются неэффективными для расчета спектра и волновых функций высоковозбужденных состояний. В связи с этим возникает потребность в разработке техники, основанной на методе квантового дефекта.

Цель диссертационной работы – обобщение MQDT для ридберговских

состояний полярных молекул. В рамках данной цели выделяются следующие конкретные задачи:

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

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

Впервые в рамках MQDT разработана техника сшивания волновых функций, получаемых в приближениях ВО и ИВО для полярных молекул, на приме-

ре молекулы SO. Проанализирована значимость отвязывания углового момента ридберговского электрона от оси симметрии молекулярного остова. Обнаружено и исследовано резонансное поведение ридберговских термов, связанное с кратностью частот обращения ридберговского электрона, прецессии его орбиты и вращение молекулярного остова.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Общая классификация ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO. Асимптотические выражения для значения квантового дефекта. Сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Оценка влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон. Вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект является пренебрежимо малым.
2. Обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы на примере молекулы SO с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала.
3. Оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций на примере молекулы SO.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные резуль-

таты диссертации докладывались на следующих конференциях:

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

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 4 печатных работах, из них 2 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК [65, 66] и 2 публикации в сборниках трудов и тезисов конференций [67, 68] .

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

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

В первой главе дан обзор ридберовских состояний полярных молекул на основе прямого приближения Борна-Оппенгеймера (ВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Также показано, что вклад магнитного диполь-дипольного взаимодействия в квантовый дефект пренебрежимо мал.

Во второй главе дан классификации ридберовских состояний полярных молекул на основе обратного приближения Борна-Оппенгеймера (ОВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов,

получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Даны оценки для влияния ω -удвоения остовных состояний на ридберговский электрон.

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

Общий объем диссертации 95 страниц, из них 85 страницы текста, включая 35 рисунков. Библиография включает 101 наименование на 10 страницах.

Обзор литературы

Метод квантового дефекта был разработан Ситоном в классических работах [2–4]. Впоследствии был развит мощный аппарат на основе метода квантового дефекта – многоканальная теория квантового дефекта (MQDT), учитывающая взаимодействие ридберговских состояний, относящихся к разным уровням остова [10, 15, 69–72].

Движение электрона в непроникающем ридберговском состоянии описывается его дальнедействующим взаимодействием с остовом, а именно, взаимодействием с кулоновским потенциалом, комбинированным с потенциалом свободно вращающегося диполя. В настоящее время существует два подхода для анализа этого взаимодействия. С одной стороны, используется *приближение Борна-Оппенгеймера* (ВО), применимое когда диполь покоится или медленно движется по сравнению с движением электрона. Показано, что в данном приближении можно разделить радиальные и угловые переменные и в явном виде записать решение уравнения Шредингера для ридберговского электрона [73, 74]. С другой стороны, рассмотрен противоположенный случай, так называемое *обратное приближение Борна-Оппенгеймера* (ОВО), которое имеет место, когда движение диполя намного быстрее, чем движение электрона. Оказалось, что и в этом случае удастся разделить переменные и явно выписать решение [75]. Этот подход был обобщен на случай сложной структуры остова [76]. В работе [77] рассматривалось влияние стационарных состояний остова на ридберговский электрон. Эти остовные состояния в общем случае представляют собой компоненты остовного ω -дублета. В этих стационарных состояниях средний остовный дипольный момент равен нулю, так что ридберговский электрон движется в чисто кулоновском поле [77]. Подход, описанный в работах [73, 75] в комбинации с техникой функции Грина, был использован для расчета поляризуемостей неполярных молекул [78] и расширен на полярные молекулы NO [79], LiH, NaH, CaF, BF [80].

Влияние осовного дипольного момента в рамках MQDT на ридберговские спектры реальных полярных молекул широко исследовалось как теоретически, так и экспериментально группами Юнгена (Jungen) и Филда (Field) и другими исследователями [11–13, 19, 81–87]. В частности, в работе [11] были рассчитаны ридберговские спектры молекул CaF и BaF для $5 \leq n \leq 12$, $0 \leq l \leq 6$. Однако, этот расчет был полностью выполнен в приближении ВО, так что влияние вращения остова не было учтено. Вращение остова было учтено в работах [13, 19, 88], но при этом эффект дальнедействующего дипольного потенциала не был последовательно учтен в области ИВО.

В отличие от упомянутых выше работ, в настоящем исследовании предлагается общая классификация ридберговских состояний полярных молекул на примере молекулы SO, включающая в качестве предельных как ВО так и ИВО случаи, и предлагается обобщенный метод MQDT, пригодный в промежуточной энергитической области и обеспечивающий учет воздействия дипольного потенциала в дальней пространственной области.

Глава 1

Прямое приближение Борна-Оппенгеймера

1.1. Эффективный гамильтониан

Возьмем гамильтониан для описания ридберговских состояний полярной двухатомной молекулы в следующем виде [89]:

$$H = H^+ + \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{r} - \frac{\mathbf{d}\mathbf{r}}{r^3}, \quad (1.1)$$

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

$$H^+ = B\hat{\mathbf{N}}^2, \quad (1.2)$$

B – вращательная константа, $\hat{\mathbf{N}}$ – орбитальный момент ядер:

$$\hat{\mathbf{N}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}}^+ - \hat{\mathbf{S}}^+ - \hat{\mathbf{l}}. \quad (1.3)$$

$\hat{\mathbf{J}}$ – полный момент молекулы (исключая спин ридберговского электрона), $\hat{\mathbf{L}}^+$ и $\hat{\mathbf{S}}^+$ – суммарный орбитальный и спиновый моменты электронов остова, $\hat{\mathbf{l}}$ – орбитальный момент ридберговского электрона. Предполагается случай Хунда (а) для остова, следовательно проекция $\hat{\mathbf{L}}^+ + \hat{\mathbf{S}}^+$ на молекулярную ось есть хорошее квантовое число ω . Спин ридберговского электрона и колебания остова не учитываются.

1.2. Общий формализм

Дополнительные трудности в описании молекулярных ридберговских состояний по сравнению с атомными обусловлены двумя обстоятельствами: (1)

наличие колебательного и вращательного спектров и (2) присутствие дальнего действующего дипольного потенциала остова. Действительно, квадрупольные моменты характерны как для молекул так и для атомов, а мультипольные моменты высших порядков в обоих случаях могут быть включены в короткодействующую часть потенциала. Влияние поляризуемости атомного остова на квантовые дефекты рассматривалось в работе [90]. Эффекты, связанные со спином ридберговского электрона, не рассматриваются в настоящей работе, за исключением магнитного диполь-дипольного взаимодействия (формула (1.25) ниже).

Ограничимся рассмотрением непроникающих ридберговских состояний, т.е. состояний с незначительным проникновением ридберговского электрона в молекулярный остов. Оценки показывают, что, например, для H_2 и CaF ридберговские состояния с $l \geq 2$ и $l \geq 3$, соответственно, можно рассматривать как непроникающие (см., например, работы [11, 91]). Можно предположить, что состояния с такими l будут непроникающими и для большинства других двухатомных молекул. В непроникающих состояниях движение ридберговского электрона в основном зависит от кулоновской и дипольной частей остовного потенциала, что позволяет провести разделение волновой функции ридберговского электрона на радиальную и угловую части в приближениях ВО и ИВО, как будет показано ниже. В промежуточной области между ВО и ИВО такое разделение невозможно, и волновая функция должна быть найдена численно.

В этом разделе рассмотрим вопрос о влиянии дипольного момента на движение ридберговского электрона в приближении ВО. В этом приближении момент импульса ридберговского электрона сильно связан с осью симметрии остова. Как показано в работах [73, 92], это имеет место, когда прецессия орбиты ридберговского электрона имеет более высокую частоту, чем вращение молекулы в целом:

$$4B J \ll |\Delta E_{qd}| = \frac{|\mu|}{n^3}. \quad (1.4)$$

Здесь J – полный момент молекулы (исключая спин ридберговского элек-

трона), n – главное квантовое число, μ – квантовый дефект т.е. поправка к главному квантовому числу в формуле Ридберга

$$E_n = -\frac{1}{2}(n - \mu)^{-2}, \quad (1.5)$$

а

$$\Delta E_{qd} = \frac{|\mu|}{n^3} \quad (1.6)$$

квантоводефектный сдвиг энергии уровня. В этом приближении движение ридберговского электрона можно рассматривать в молекулярной системе отсчета, приближенно считая эту систему неподвижной. При этом гамильтониан (1.1) переписется в следующем виде:

$$H = BJ^2 + H_{BO}, \quad H_{BO} = \frac{p^2}{2} - \frac{d}{r^2} \cos \theta - \frac{1}{r}. \quad (1.7)$$

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

$$\Psi_{lm}^{\text{BO}} = R_{\nu lm}^{\text{BO}}(r) Z_{lm}^{\text{BO}}(\theta, \varphi, \Omega), \quad (1.8)$$

Ψ_{lm}^{BO} будем называть кулон-дипольной функцией в приближении Борна-Оппенгеймера. Угловую функцию для непроникающих ридберговских состояний неполярной молекулы ($d = 0$) можно записать в виде

$$Z_{lm}^{\text{BO}}(\theta, \varphi, \Omega) = \Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.9)$$

где Ω – углы Эйлера, определяющие пространственную ориентацию молекулы, Y – сферические гармоники, θ и φ – сферические углы ридберговского электрона в молекулярной системе отсчета, M и $\Lambda = \omega + m$ – проекции \mathbf{J} на лабораторную и молекулярную оси соответственно. Компонента Φ связана с вращением всей молекулы и может быть выражена через D -функцию Вигнера [93, 94].

$$\Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega). \quad (1.10)$$

Для полярных молекул ($d \neq 0$) сферические гармоники Y в (1.9) должны быть модифицированы:

$$Z_{lm}^{\text{BO}}(\theta, \varphi, \Omega) = \Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega) \tilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.11)$$

где \tilde{Y} – диполь-сферические функции (см. Рис. (1.1-1.5)):

$$-\Delta_{\theta,\varphi} \tilde{Y} - 2d \cos(\theta) \tilde{Y} = \tilde{l}(\tilde{l} + 1) \tilde{Y}, \quad (1.12)$$

которые можно разложить по обычным сферическим гармоникам:

$$\tilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = \sum_{\ell=|m|}^{\infty} a_{\ell}^{(lm)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (1.13)$$

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

$$\begin{aligned} -2d \sum_{l'=\ell\pm 1} \left(\frac{2l'+1}{2\ell+1} \right)^{1/2} C_{l'010}^{\ell 0} C_{l'm10}^{\ell m} a_{l'}^{(lm)} \\ = [\lambda^{(lm)} - \ell(\ell+1)] a_{\ell}^{(lm)}, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где λ – постоянная разделения. Если $d = 0$, то $\lambda^{(lm)} = l(l+1)$ для всех m . Таким образом, $\lambda^{(lm)}$ и набор коэффициентов $a_{l'}^{(lm)}$ можно найти численно, как собственные значения и собственные векторы системы (1.14) [73]. Значения $\lambda^{(lm)}$ можно выразить через эффективный орбитальный момент \tilde{l} :

$$\lambda^{(lm)} = \tilde{l}(\tilde{l} + 1), \quad (1.15)$$

и наоборот,

$$\tilde{l} = \sqrt{\lambda^{(lm)} + 1/4} - 1/2. \quad (1.16)$$

Следует отметить, что индекс l в (1.11, 1.13) перестает быть моментом ридберговского электрона \mathbf{l} . Здесь это лишь индекс, нумерующий модифицированные функции \tilde{Y} . Тогда квантовые дефекты, связанные с остовным дипольным моментом можно найти как

$$\mu_d = l - \tilde{l} = l - \sqrt{\lambda^{(lm)} + 1/4} + 1/2. \quad (1.17)$$

Радиальные функции удовлетворяют уравнению:

$$\Delta_r R + 2 \left[\frac{1}{r} + E \right] R - \frac{\lambda^{(lm)}}{r^2} R = 0, \quad (1.18)$$

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

$$R_{\nu lm}^{\text{BO}}(r) = \frac{1}{\nu r} \left(\frac{n_r!}{\Gamma(n_r + \tilde{l} + 1)} \right)^{1/2} \left(\frac{2r}{\nu} \right)^{\tilde{l}+1} \times \exp \left(-\frac{r}{\nu} \right) L_{n_r}^{2\tilde{l}+1} \left(\frac{2r}{\nu} \right), \quad \nu = n_r + \tilde{l} + 1. \quad (1.19)$$

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

Как можно видеть из рис. 1.1 – 1.5, влияние остоного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента [95].

Можно дополнительно учесть квадрупольный момент молекулярного остова Q , включив его как малое возмущение в гамильтониан:

$$H_{\text{BO}} = \frac{p^2}{2} - \frac{d}{r^2} \cos \theta - \frac{1}{r} + \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \frac{Q}{r^3} Y_{20}(\theta, \varphi). \quad (1.20)$$

Для малых d и Q можно вывести следующие асимптотические выражения для соответствующих вкладов в квантовый дефект при $l > 0$ [11, 13, 65, 67, 74]:

$$\mu_d = -\frac{2(l(l+1) - 3m^2)}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)} d^2, \quad (1.21)$$

$$\mu_Q = \frac{2(l(l+1) - 3m^2)}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)} Q. \quad (1.22)$$

Для $l = 0$, $\mu_d \approx 2d^2/3$ и $\mu_Q = 0$. Для некоторых $l \neq 0$ значения квантовых дефектов приведены на рисунках (1.6 – 1.8). Как можно видеть из рисунков (1.6 – 1.8), асимптотическое выражение (1.21) дает хорошее согласие с решением системы уравнений (1.14).

Энергия вращения остова в приближении ВО дается усреднением [96]:

$$E_{\text{rot}}^+ = \langle \Psi_{lm}^{\text{BO}} | H^+ | \Psi_{lm}^{\text{BO}} \rangle = B \overline{(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}}^+ - \hat{\mathbf{S}}^+ - \hat{\mathbf{1}})^2} = B \left(J(J+1) - 2m\Lambda + \tilde{l}(\tilde{l}+1) - 2\omega^2 + \overline{(\hat{\mathbf{L}}^+ + \hat{\mathbf{S}}^+)^2} \right). \quad (1.23)$$

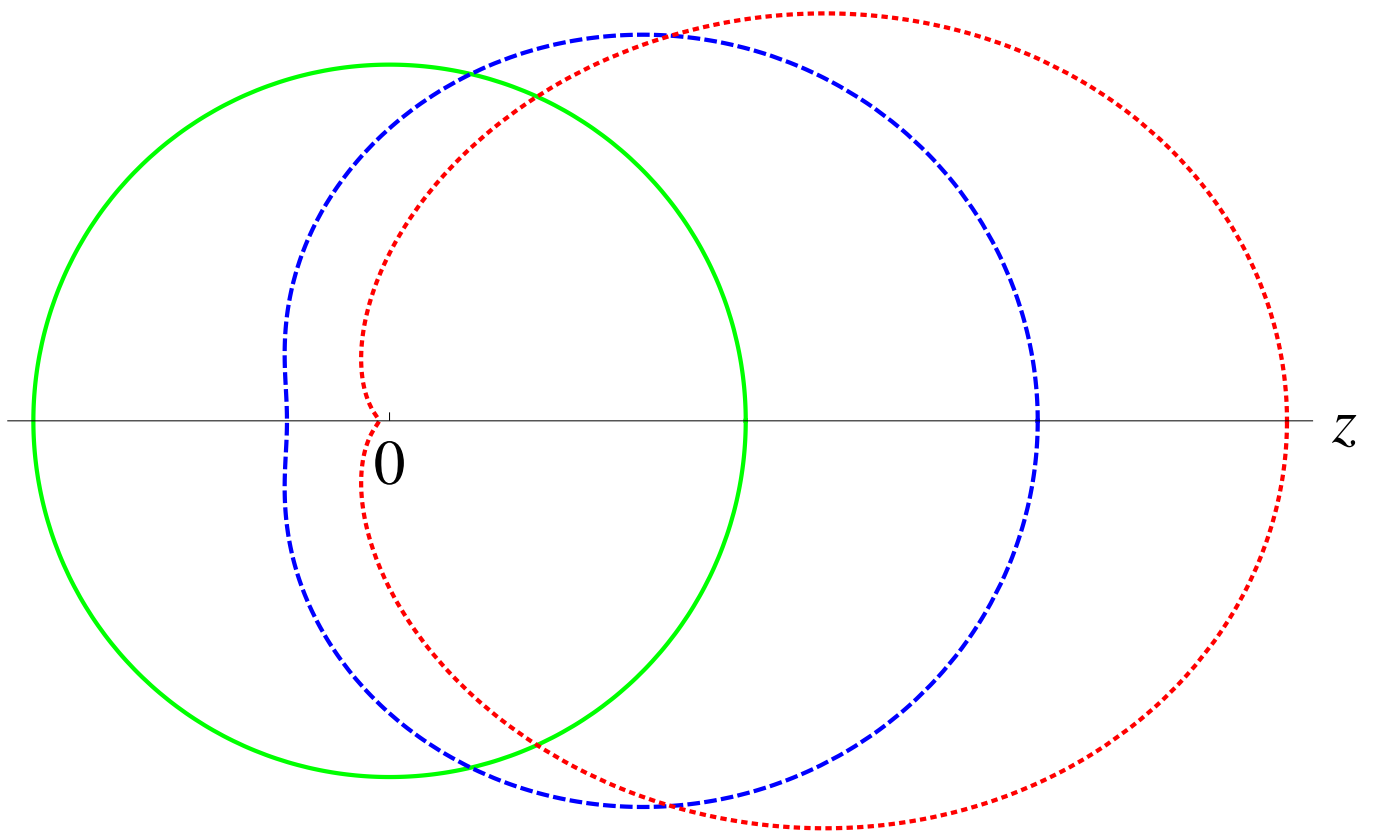


Рис. 1.1. $|\tilde{Y}_{00}|$ при $d = 0$ ат. ед. – сплошная линия, $d = 1$ ат. ед. – пунктирная линия, $d = 3$ ат. ед. – точечная линия. Ось z направлена вдоль дипольного момента. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

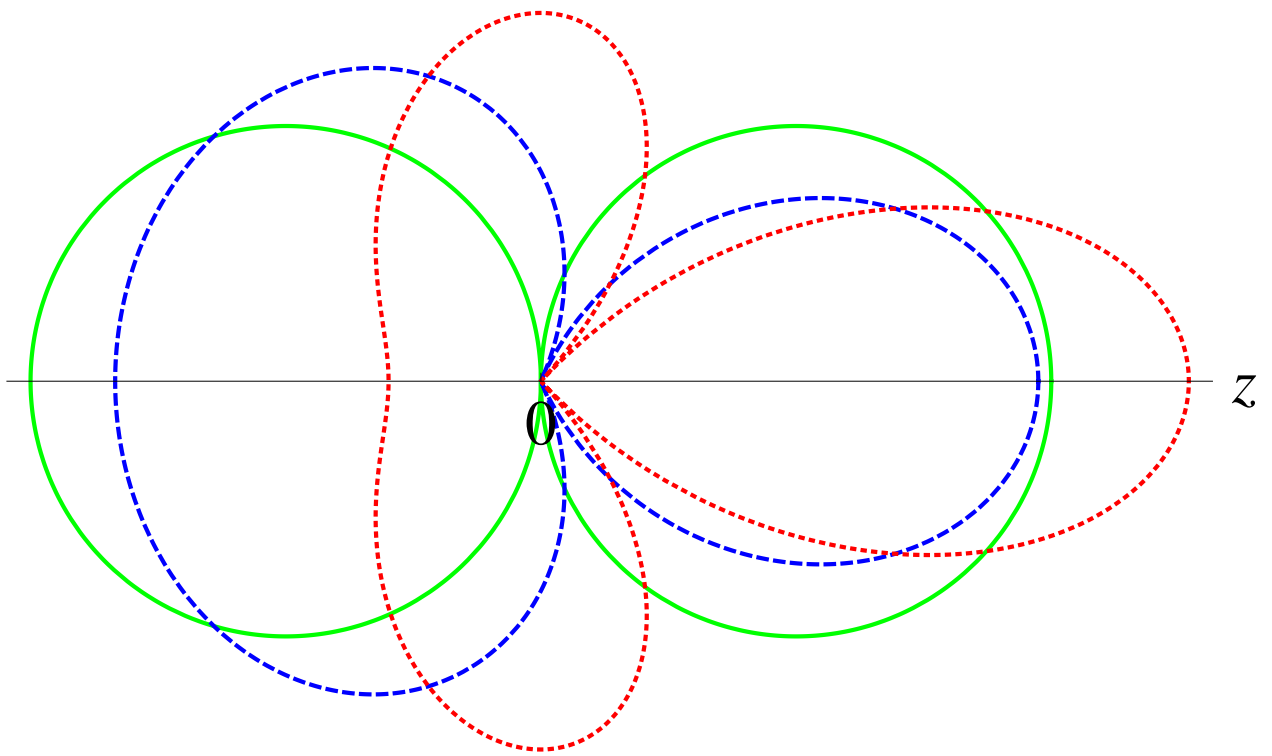


Рис. 1.2. $|\tilde{Y}_{10}|$ при $d = 0$ ат. ед. – сплошная линия, $d = 1$ ат. ед. – пунктирная линия, $d = 3$ ат. ед. – точечная линия. Ось z направлена вдоль дипольного момента. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

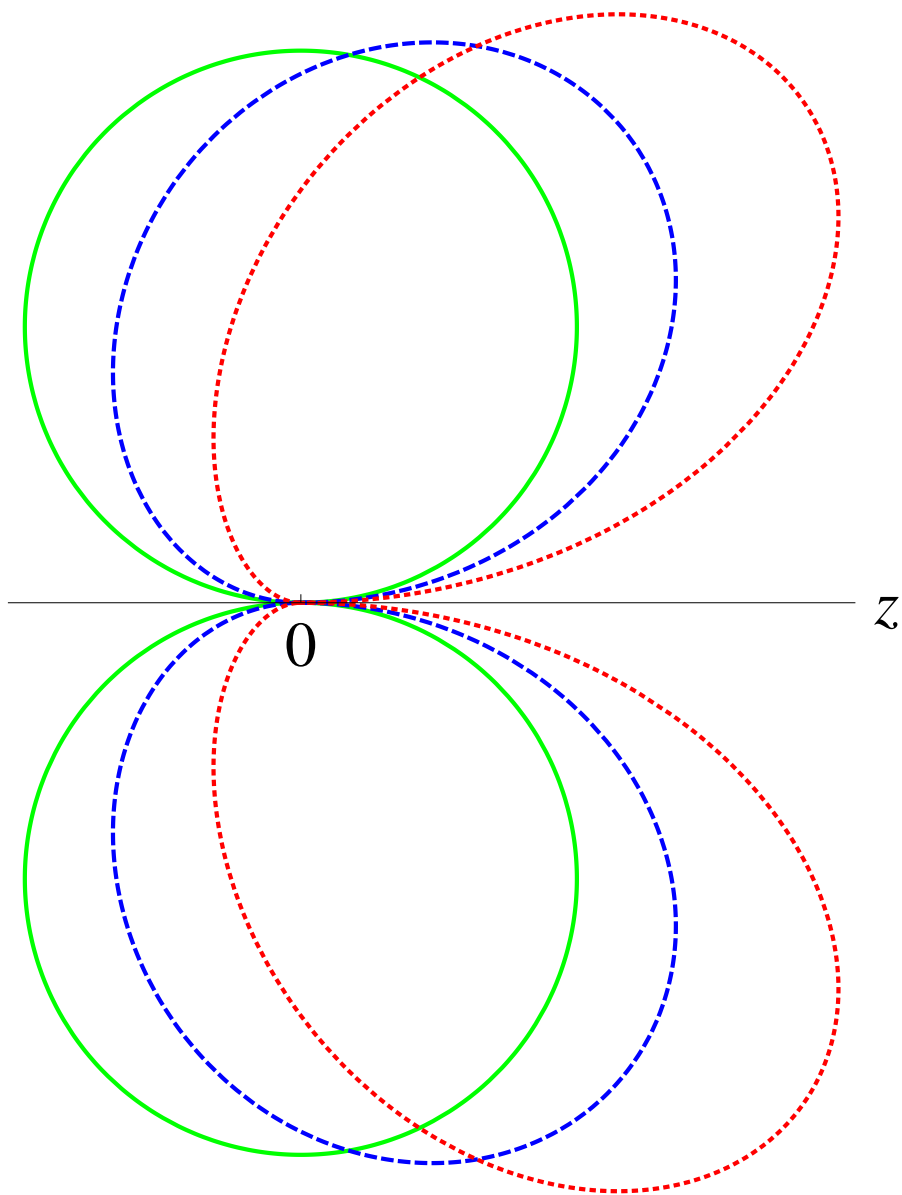


Рис. 1.3. $|\tilde{Y}_{11}|$ при $d = 0$ ат. ед. – сплошная линия, $d = 1$ ат. ед. – пунктирная линия, $d = 3$ ат. ед. – точечная линия. Ось z направлена вдоль дипольного момента. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

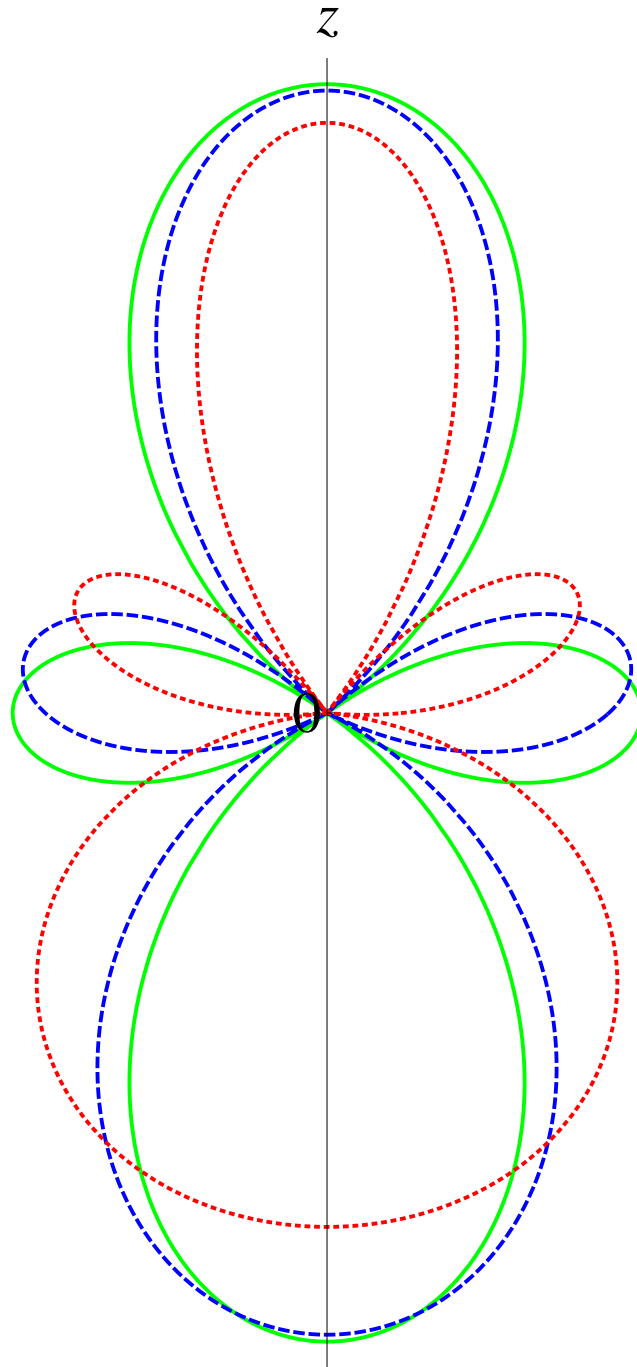


Рис. 1.4. $|\tilde{Y}_{21}|$ при $d = 0$ ат. ед. – сплошная линия, $d = 1$ ат. ед. – пунктирная линия, $d = 3$ ат. ед. – точечная линия. Ось z направлена вдоль дипольного момента. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

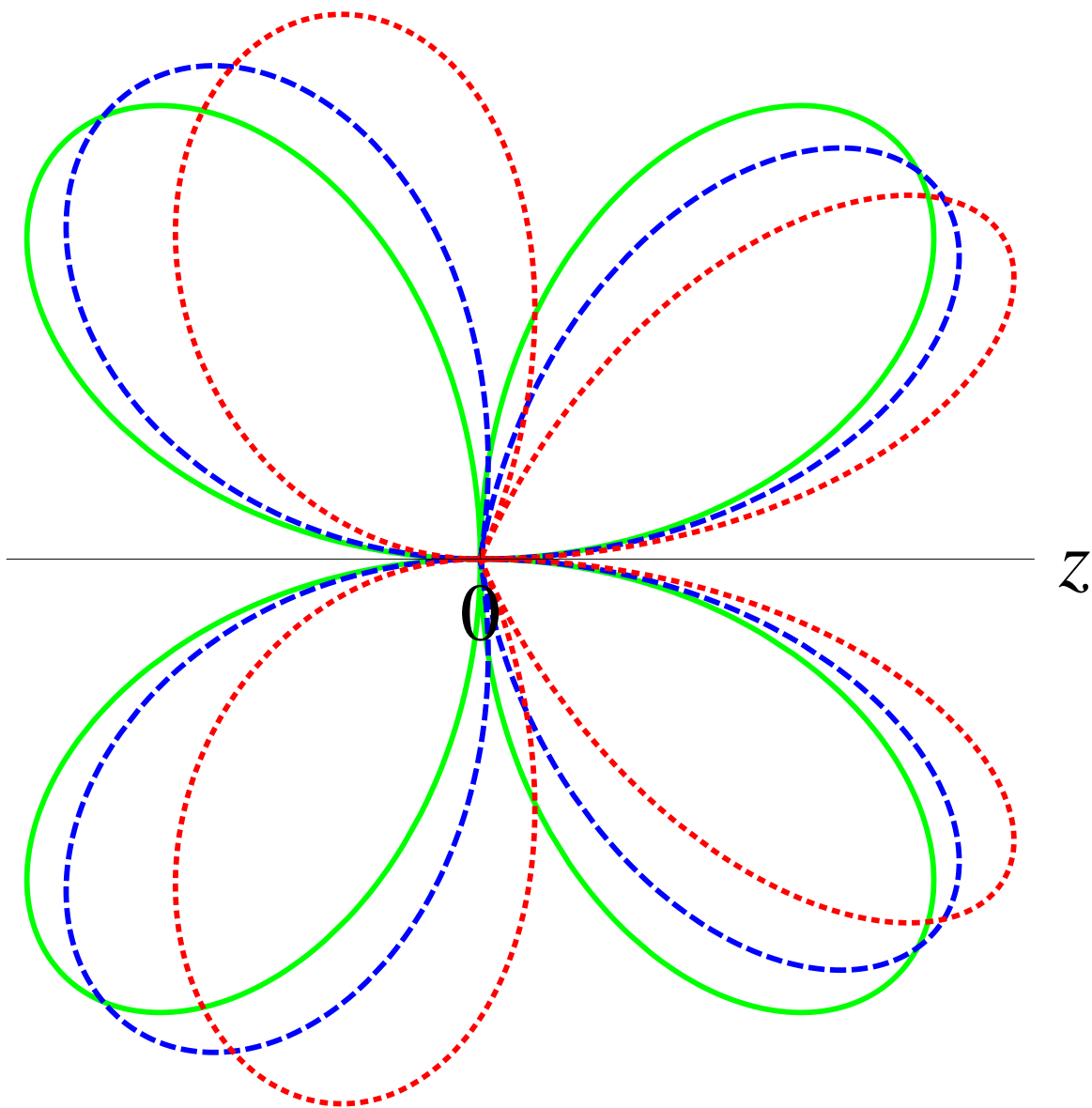


Рис. 1.5. $|\tilde{Y}_{21}|$ при $d = 0$ ат. ед. – сплошная линия, $d = 1$ ат. ед. – пунктирная линия, $d = 3$ ат. ед. – точечная линия. Ось z направлена вдоль дипольного момента. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

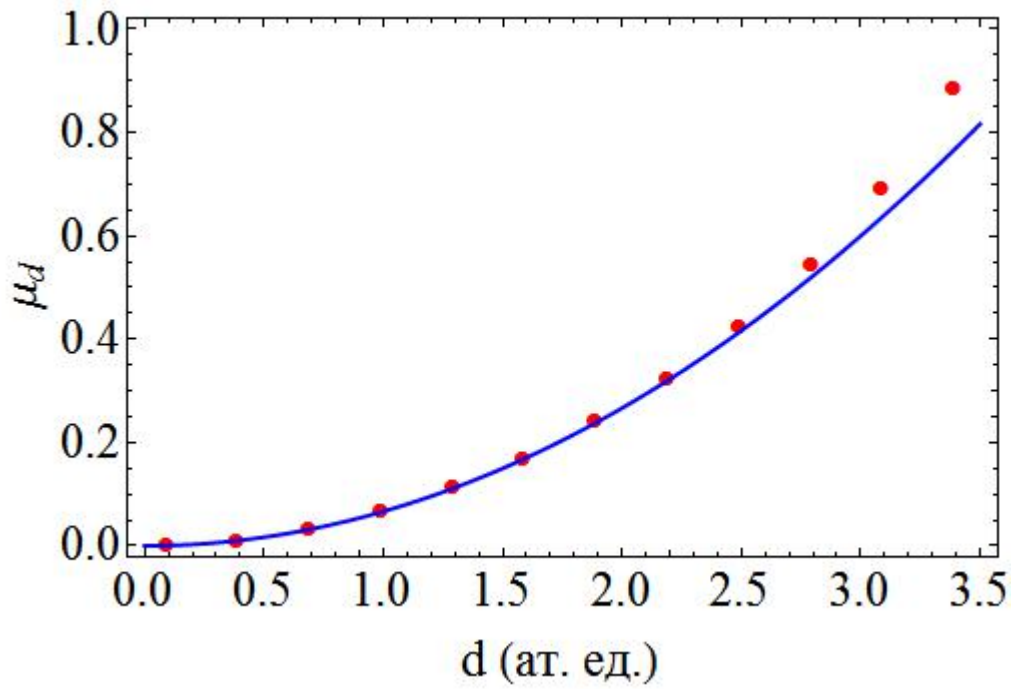


Рис. 1.6. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 1$ $m = 1$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (1.21), красные точки – решение системы (1.14). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений.

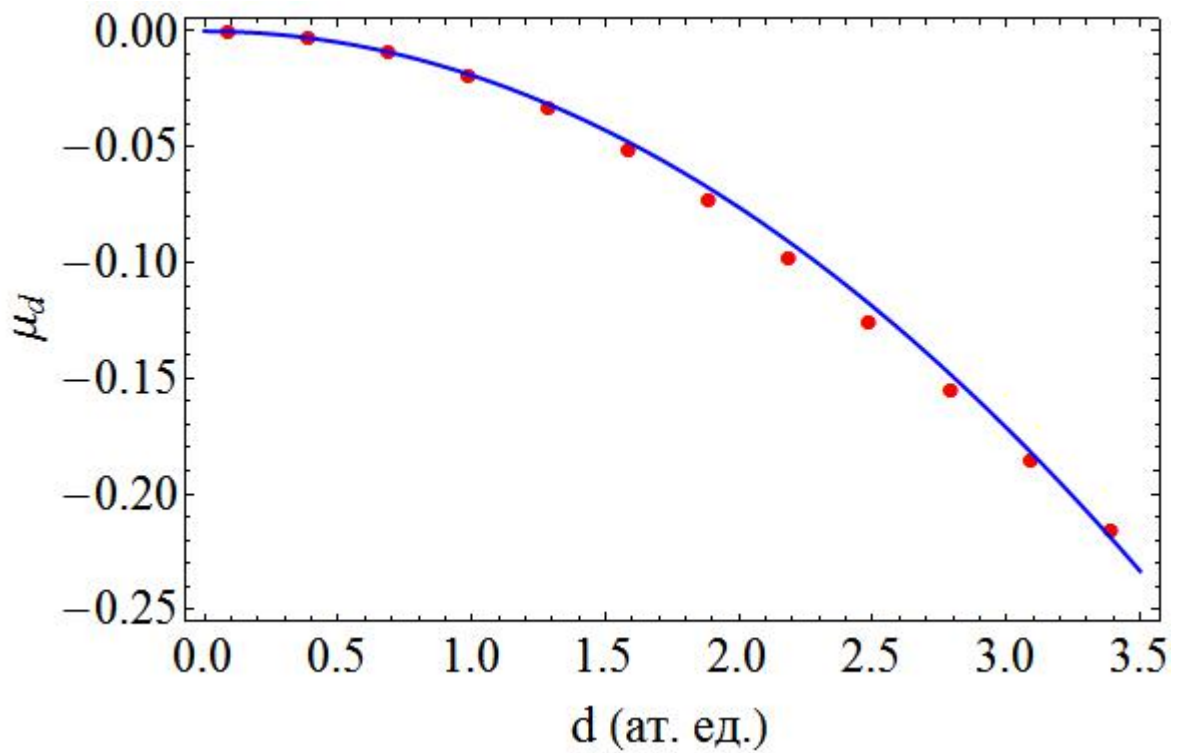


Рис. 1.7. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 2$ $m = 0$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (1.21), красные точки – решение системы (1.14). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений.

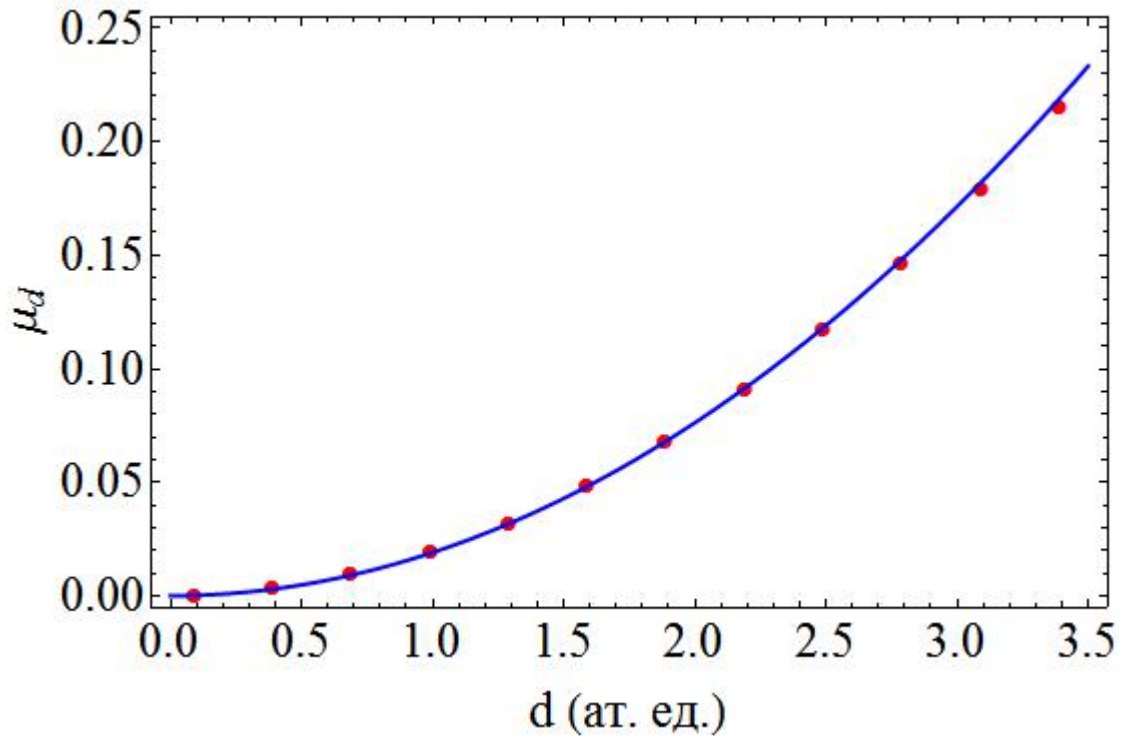


Рис. 1.8. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 2 \ m = 2$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (1.21), красные точки – решение системы (1.14). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений.

Таблица 1.1. Квадрупольный момент Q_{zz} катиона SO^+ .

базисный набор	метод			
	HF	MP2	MP4	B3LYP
6-311G	0.64	0.71	0,79	0.72
6-311+G	0.67	0.70	0,77	0.77
6-311++G	0.63	0.69	0,78	0.75

Два последних слагаемых в этом выражении постоянны для конкретно-го электронного состояния остова поэтому их можно опустить. Тогда полная энергия молекулы в этом приближении имеет вид

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \Psi_{lm}^{\text{BO}} | H | \Psi_{lm}^{\text{BO}} \rangle = \\
 &B \left(J(J+1) - 2\Lambda m + \tilde{l}(\tilde{l}+1) \right) - \frac{1}{2\nu^2}, \\
 \nu &= n - \mu^{\text{BO}}, \quad \mu^{\text{BO}} = l - \tilde{l}.
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

1.3. Результаты для молекулы SO

В данном разделе обсуждаются квантовые дефекты и волновые функции, рассчитанные в приближении ВО с помощью выражений (1.14), (1.22) для молекулы SO с дипольным моментом $d = 1$ ат. ед. и вращательной константой $B = 3.271 \times 10^{-6}$ ат. ед. [97, 98]. Значение квадрупольного момента $Q_{zz} \approx 0.75$ ат. ед. (см. Таблицу 1.1) рассчитывались с помощью пакета *Gaussian 09* различными методами: HF – метод Хартри-Фока, MP2 и MP4 – теория возмущений Меллера-Плессе второго и четвертого порядка (соответственно), B3LYP – функционал Бека (метод функционала плотности).

Результаты расчетов для нескольких ридберговских серий в приближении ВО представлены в таблицах (1.2 – 1.4). В приближении ВО квантовые дефекты

Таблица 1.2. Дипольный квантовые дефекты в приближении ВО (1.17) для молекулы SO.

m	l					
	0	1	2	3	4	5
0	0.6667	-0.0929	-0.0196	-0.0064	-0.0029	-0.0016
1		0.0664	-0.0085	-0.0047	-0.0025	-0.0014
2			0.0190	0.00008	-0.0011	-0.0009
3				0.0079	0.0010	-0.0002
4					0.0040	0.0009
5						0.0023

даются формулой (1.17). В таблице 1.2 даны дипольные квантовые дефекты. В таблице 1.3 представлены квадрупольные квантовые дефекты рассчитанные по формуле (1.22). В таблицах (1.4 – 1.6) представлены коэффициенты $a_V^{(lm)}$.

1.4. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие

Магнитные эффекты также могут быть приняты во внимание. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие между остовом и ридберговским электроном имеет вид:

$$H_M = \frac{\mu_B^2}{r^3} (\mathbf{L}^+ + 2\mathbf{S}^+) (\mathbf{l} + 2\mathbf{s}), \quad (1.25)$$

где μ_B – магнетон Бора, \mathbf{L}^+ , \mathbf{S}^+ , \mathbf{l} , \mathbf{s} – угловой момент и спин остовных электронов и ридберговского электрона. Соответствующий вклад в квантовый де-

Таблица 1.3. Квадрупольные квантовые дефекты в приближении ВО (1.22) для молекулы SO.

m	l				
	1	2	3	4	5
0	0.1	0.01429	0.00476	0.00216	0.00117
1	-0.05	0.00714	0.00357	0.00184	0.00105
2		-0.01429	0	0.00087	0.00070
3			-0.00595	-0.00076	0.00012
4				-0.00303	-0.00070
5					-0.00175

Таблица 1.4. Коэффициенты $a_{l'}^{(lm)}$ в приближении ВО при $m=0$ для молекулы SO

l	l'					
	0	1	2	3	4	5
0	0.898	0.434	0.069	0.006	0.0003	-0.00001
1	0.436	-0.865	-0.247	-0.026	-0.001	-0.00005
2	0.047	-0.253	0.951	0.166	0.012	0.0005
3	-0.002	0.017	-0.167	0.978	0.124	0.007
4	0.00003	-0.0005	0.009	-0.125	0.987	0.0999
5	$-3 * 10^{-7}$	$8 * 10^{-6}$	-0.0002	0.006	-0.1	0.991

Таблица 1.5. Коэффициенты $a_{l'}^{(lm)}$ в приближении ВО при $m=1$ для молекулы SO

l	l'				
	1	2	3	4	5
1	0.976876	0.212862	0.0200676	0.00107838	0.0000376961
2	-0.213347	0.964286	0.156571	0.0109793	0.000451802
3	0.0140313	-0.157395	0.979988	0.120865	0.0066365
4	-0.000411307	0.00828755	-0.121149	0.987748	0.0979196
5	$7 * 10^{-6}$	-0.000212136	0.00532164	-0.0980311	0.991768

фект, как правило, на несколько порядков меньше, чем μ_d и μ_Q из-за малости $\mu_B = e\hbar/(2mc) \simeq 1/274$ ат.ед.

1.5. Выводы к первой главе

В первой главе дан обзор ридберовских состояний полярных молекул на основе прямого приближения Борна-Оппенгеймера (ВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефекта и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью решения системы алгебраических уравнений.

Таблица 1.6. Коэффициенты $a_{l'}^{(lm)}$ в приближении ВО при $m=2$ для молекулы SO

l	l'			
	2	3	4	5
2	0.992231	0.124173	0.00770925	0.000295027
3	-0.124275	0.98631	0.108247	0.00554845
4	0.0058495	-0.108414	0.989847	0.0916461
5	-0.000140156	0.00445171	-0.0917322	0.992665

Обратное приближение Борна-Оппенгеймера

2.1. Общий формализм

Обратное приближение Борна-Оппенгеймера (ИВО) имеет место для высоких ридберговских состояний, когда частота прецессии орбиты ридберговского электрона меньше, чем частота вращения остова [75]

$$4B N \gg |\Delta E_{qd}| = \frac{|\mu|}{n^3}, \quad (2.1)$$

и угловой момент электрона отвязывается от оси остова [92]. В этом случае полный момент остова $\mathbf{j} = \mathbf{J} - \mathbf{l}$ является хорошим квантовым числом, и волновую функцию можно взять в виде

$$\Psi_{lj}^{\text{ИВО}} = R_{\nu lj}^{\text{ИВО}}(r) Z_{lj}^{\text{ИВО}}(\theta', \varphi', \Omega), \quad (2.2)$$

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

$$Z_{lj}^{\text{ИВО}} = \sum_{l_z, j_z} C_{jj_z ll_z}^{JM} \Phi_{j_z, \omega}^j(\Omega) Y_{ll_z}(\theta', \varphi') \quad (2.3)$$

и для полярной молекулы:

$$\begin{aligned} Z_{lj}^{\text{ИВО}} &= \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{l_z, j_z} C_{jj_z \ell l_z}^{JM} \Phi_{j_z, \omega}^j(\Omega) Y_{\ell l_z}(\theta', \varphi') = \\ &= \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega \ell m'}^{J\Lambda} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) \Phi_{M, \Lambda}^J(\Omega), \end{aligned} \quad (2.4)$$

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

$$-2d\omega \sqrt{\frac{(2j+1)(2\ell+1)}{j(j+1)}} \sum_{l''=\ell\pm 1} C_{\ell 0 1 0}^{l'' 0} W(j \ 1 \ \bar{s} \ l''; j \ell) a_{l''}^{(lj)} = \quad (2.5)$$

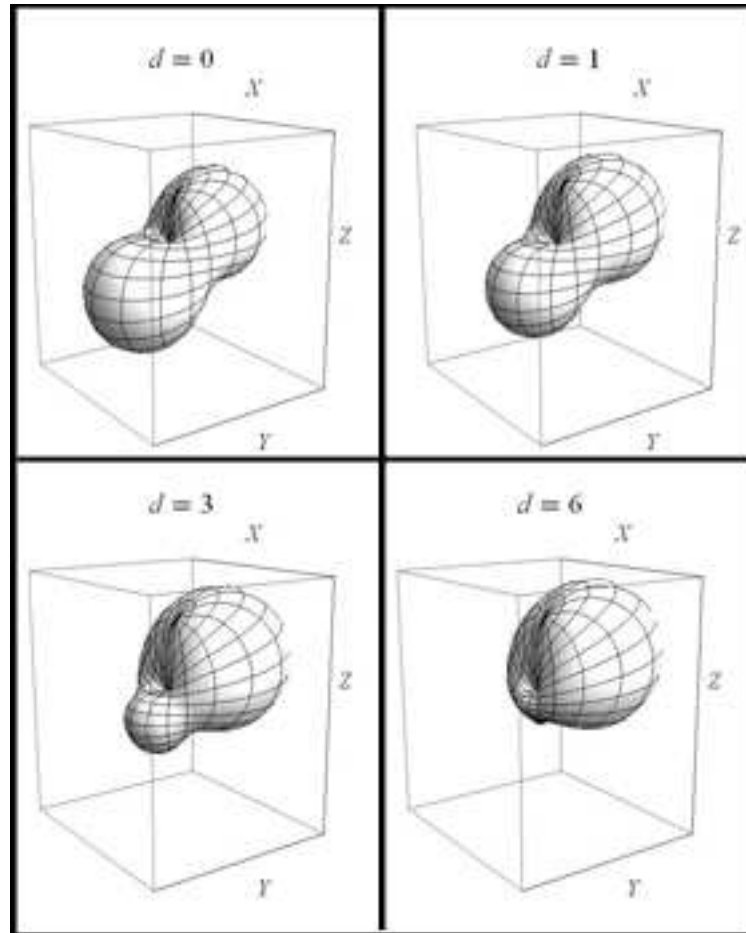


Рис. 2.1. $|Z_{lj}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3, M = 2, \omega = 1, l = 1, \Omega = \{\pi/2, \pi/2, \pi/2\}$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

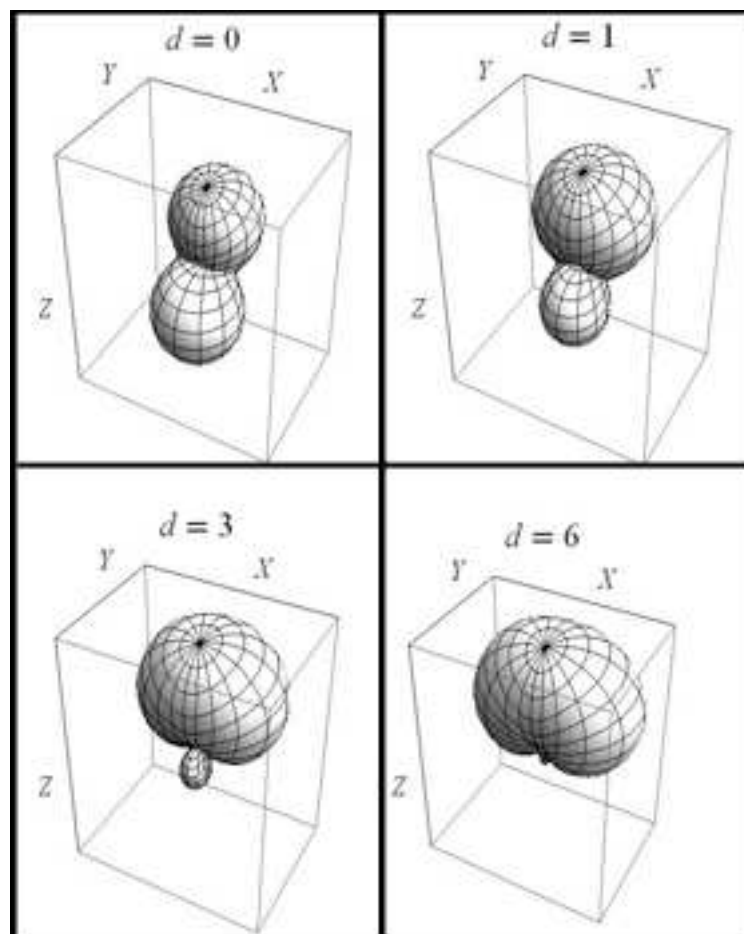


Рис. 2.2. $|Z_{lj}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3, M = 2, \omega = 1, l = 1, \Omega = \{\pi/2, \pi/4, \pi/2\}$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

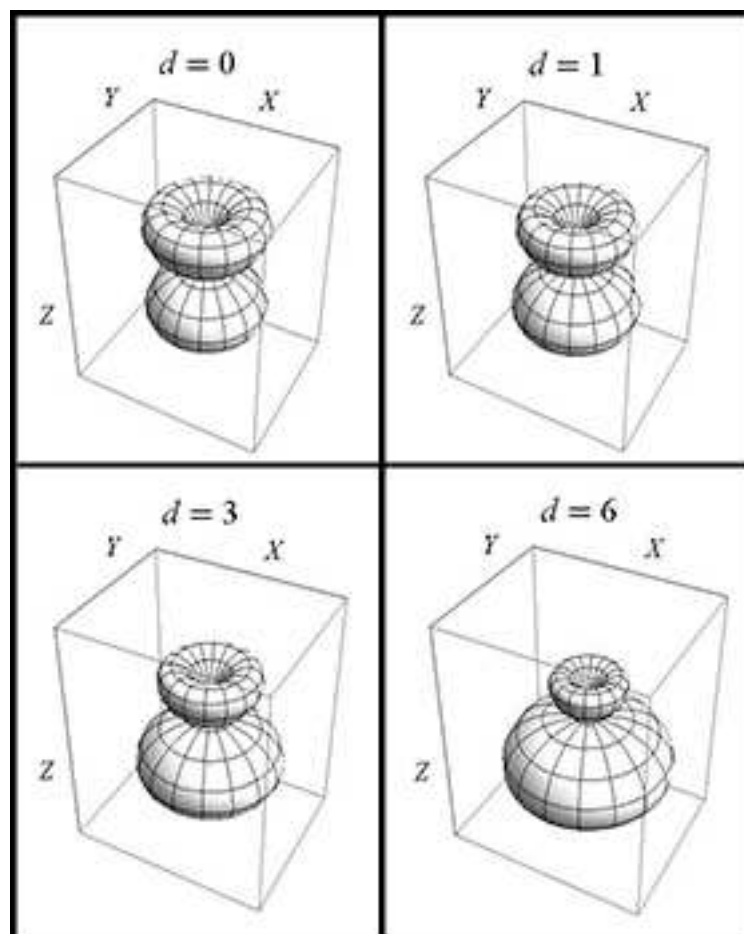


Рис. 2.3. $|Z_{lj}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3$, $M = 2$, $\omega = 1$, $l = 2$, $\Omega = \{0, 0, 0\}$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

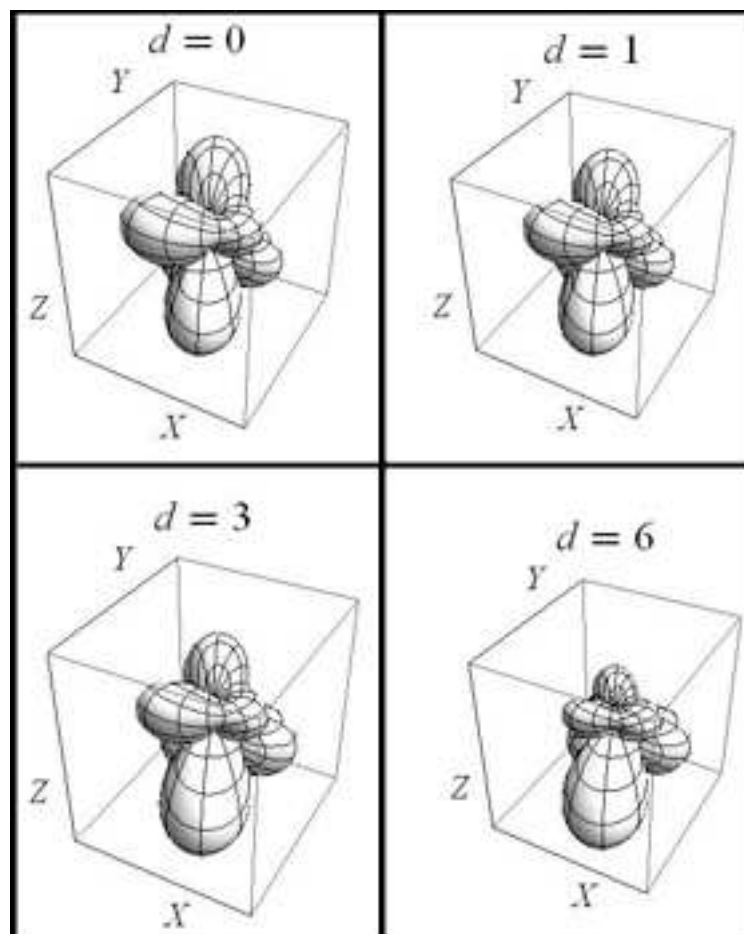


Рис. 2.4. $|Z_{ij}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3$, $M = 2$, $\omega = 1$, $l = 2$, $\Omega = \{0, \pi/2, 0\}$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

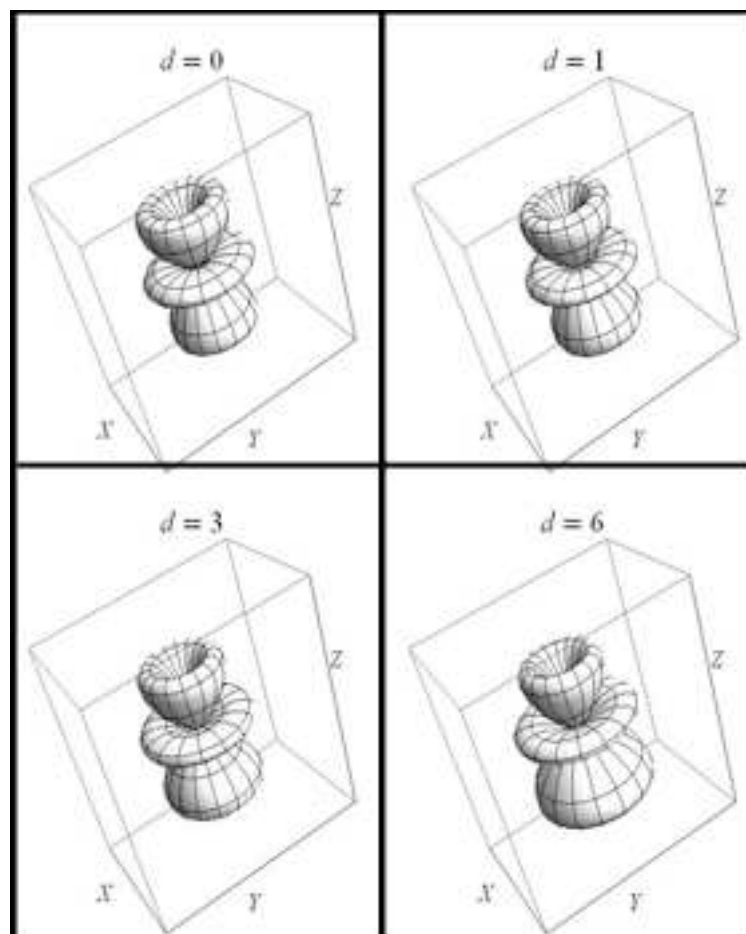


Рис. 2.5. $|Z_{lj}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3, M = 2, \omega = 1, l = 3, \Omega = \{0, 0, 0\}$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

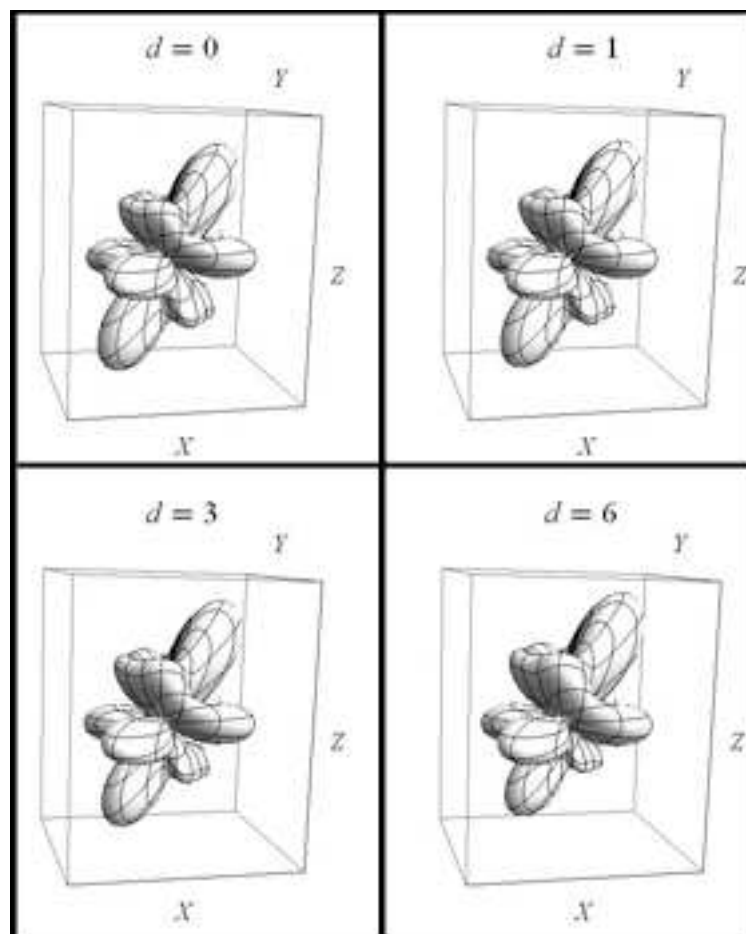


Рис. 2.6. $|Z_{lj}^{IBO}|$ как функция θ, φ для $J = j = 3, M = 2, \omega = 1, l = 3, \Omega = 0, \pi/2, 0$ и $d = 0, 1, 3, 6$ ат.ед. Как можно видеть, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента.

$$= [\ell(\ell + 1) - \lambda^{(lj)}]a_\ell^{(lj)},$$

где W – тензор Рака, $\lambda^{(lj)} = \tilde{l}(\tilde{l}+1)$ – собственные значения системы (2.5). Можно заметить, что эта система конечна, в отличие от ВО, где соответствующая система (1.14) бесконечна. Наборы коэффициентов $a_{l'}^{(lj)}$ – собственные векторы, которые можно найти путем численного решения уравнения (2.5). Если $d = 0$, то $\lambda^{(lj)} = l(l+1)$, $a_{l'}^{(lj)} = \delta_{ll'}$, где $\delta_{ll'}$ – символ Кронекера. Для $d \neq 0$ значения \tilde{l} и μ_d могут быть снова введены, как в (1.15)-(1.17), с $\lambda^{(lm)}$ замененным на $\lambda^{(lj)}$.

Как можно видеть из Рис. 2.4 – 3.3, влияние основного дипольного момента приводит к смещению распределения электронной плотности, в связи с появлением силы, действующей на электрон в направлении дипольного момента. Радиальная функция ридберговского электрона R дается той же формулой (1.19).

По аналогии с (1.21), (1.22), асимптотические выражения для дипольных и квадрупольных вкладов в квантовый дефект могут быть записаны в виде [65, 67, 76, 99]:

$$\mu_d = -\frac{2(2j+1)}{j(j+1)(2l+1)} \times \quad (2.6)$$

$$\times (W^2(j1\bar{s}l-1; jl) - W^2(j1\bar{s}l+1; jl)) (d\omega)^2,$$

$$\mu_Q = \frac{\sqrt{(2j+1)(2l+1)}}{l(l+1)(2l+1)^2} C_{j\omega 20}^{j\omega} C_{l0 20}^{l0} W(j2\bar{s}l; jl) Q. \quad (2.7)$$

Значения квантовых дефектов для некоторых состояний приведены на рис. (2.7 – 2.9). Как можно видеть из рис. (2.7 – 2.9), асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений при относительно высоких значениях орбитального момента.

Вращательная энергия остова в приближении ИВО дается выражением

$$E_{rot}^+ = \langle \Psi_{lj}^{IBO} | H^+ | \Psi_{lj}^{IBO} \rangle = B(\hat{\mathbf{j}} - \hat{\mathbf{L}}^+ - \hat{\mathbf{S}}^+)^2 = \quad (2.8)$$

$$B \left(j(j+1) - 2\omega^2 + \overline{(\hat{\mathbf{L}}^+ + \hat{\mathbf{S}}^+)^2} \right).$$

Два последних слагаемых в этом выражении постоянны для конкретного электронного состояния остова, поэтому их можно опустить. Таким образом, полная

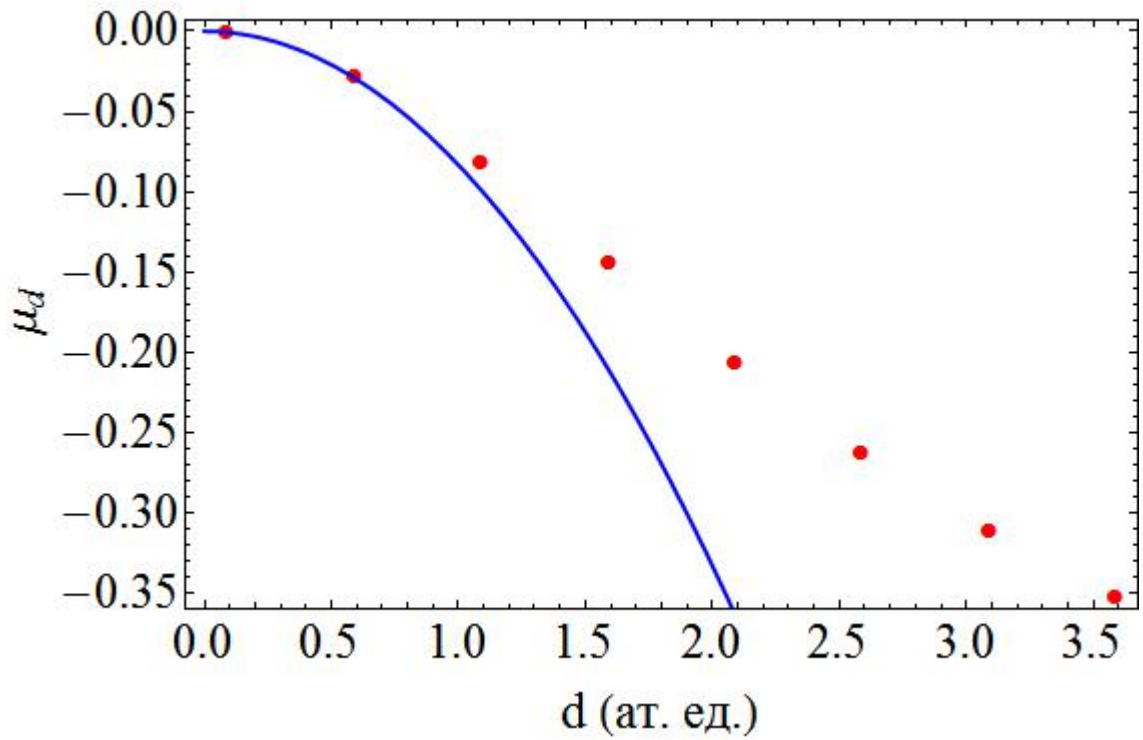


Рис. 2.7. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 1$ $j = 1$ $J = 1$ $\omega = 1$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (2.6), красные точки – решение системы (2.5). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает плохое согласие с решением системы уравнений начиная с $d = 1$.

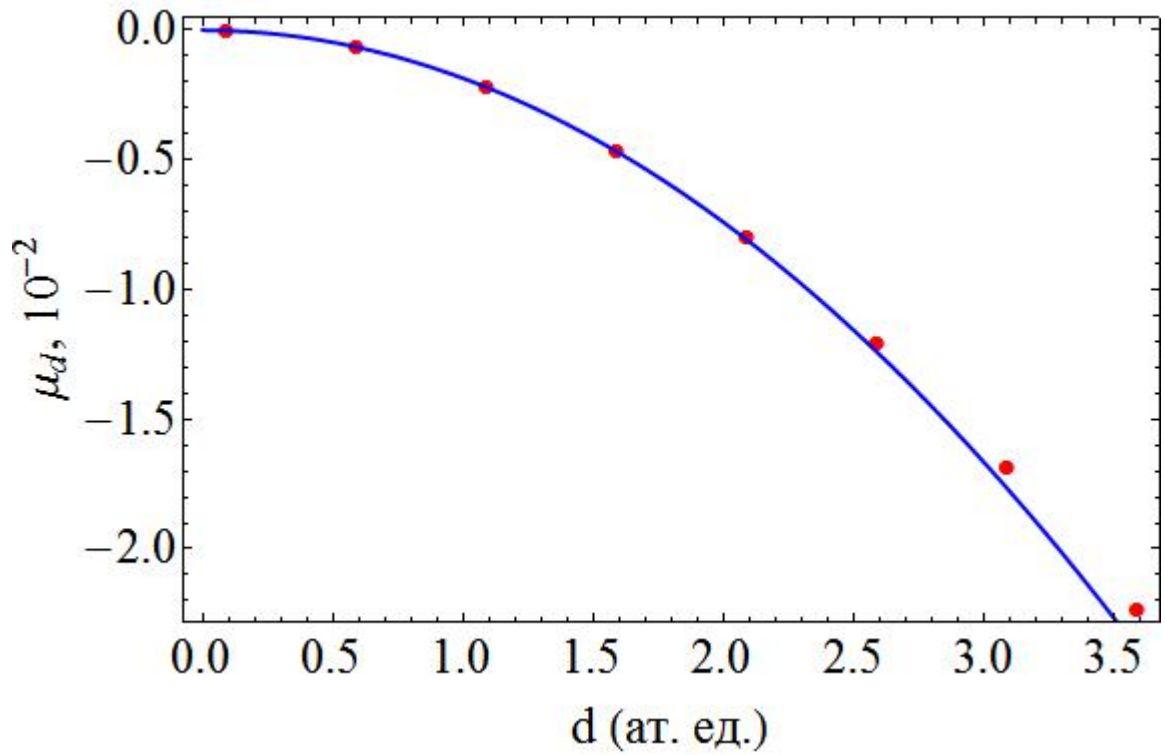


Рис. 2.8. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 2 \ j = 2 \ J = 1$ $\omega = 1$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (2.6), красные точки – решение системы (2.5). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений.

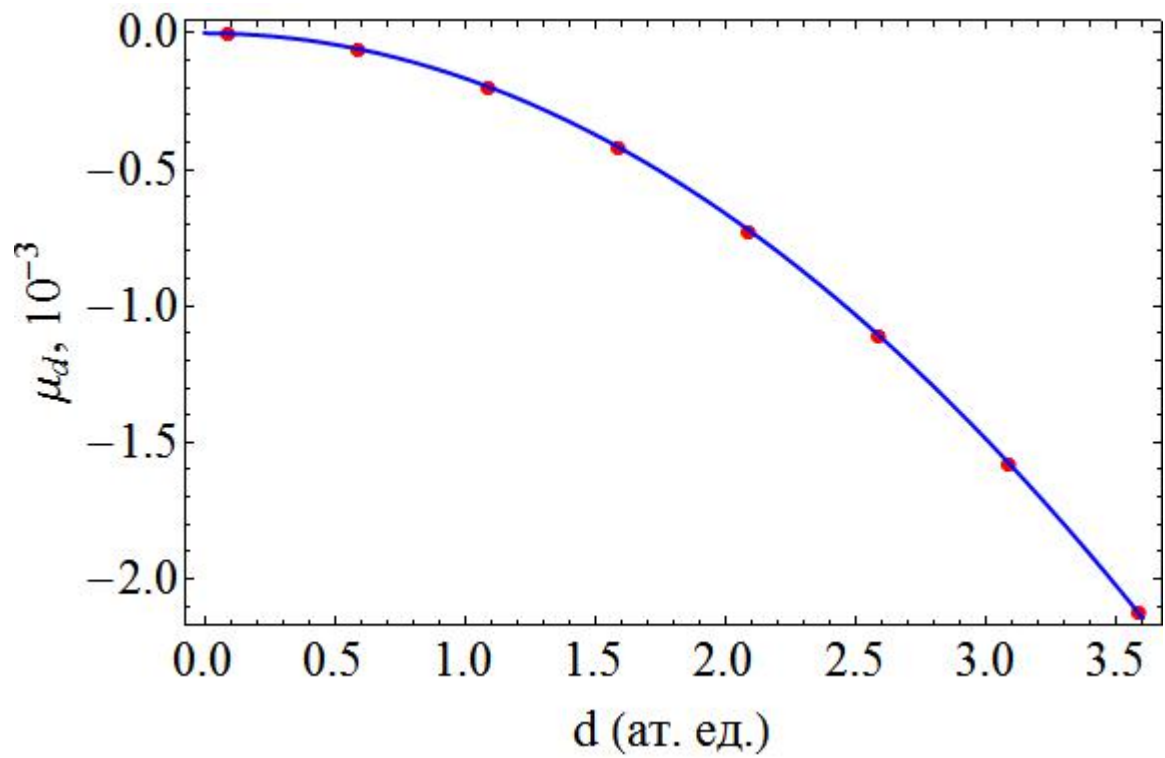


Рис. 2.9. Квантовый дефект как функция дипольного момента состояния $l = 3 \ j = 3 \ J = 1$ $\omega = 1$. Сплошная синяя линия – асимптотическое выражение (2.6), красные точки – решение системы (2.5). Как можно видеть, асимптотическое выражение дает хорошее согласие с решением системы уравнений.

энергия молекулы в случае ИВО имеет вид

$$E = \langle \Psi_{lj}^{\text{IBO}} | H | \Psi_{lj}^{\text{IBO}} \rangle = Bj(j+1) - \frac{1}{2\nu^2},$$

$$\nu = n - \mu^{\text{IBO}}, \quad \mu^{\text{IBO}} = l - \tilde{l}. \quad (2.9)$$

2.2. Результаты для молекулы SO

В данном разделе обсуждаются квантовые дефекты и волновые функции, рассчитанные в приближении ИВО с помощью выражений (2.5), (2.7) для молекулы SO с дипольным моментом $d = 1$ ат. ед. и вращательной константой $B = 3.271 \times 10^{-6}$ ат. ед. [97, 98]. Значения квадрупольного момента (см. Таблицу 1.1) рассчитывались с помощью пакета *Gaussian09*. Результаты расчетов для нескольких ридберговских серий приближении ИВО представлены в таблицах (2.1 – 2.3).

В приближении ИВО квантовые дефекты даются формулой (1.17). В таблице 2.1 даны дипольные квантовые дефекты. В таблице 2.2 представлены квадрупольные квантовые дефекты рассчитанные по формуле (1.22). В таблицах (2.3 – 2.5) представлены коэффициенты $a_r^{(lj)}$ при разных значениях квантовых чисел j и J .

2.3. Влияние остоного ω -удвоения на ридберговские

состояния

При сохранении пространственной четности стационарные состояния квантовой системы не могут обладать отличным от нуля дипольным моментом [100]. В случае двухатомной молекулы эти состояния в общем случае представляют собой симметричные и антисимметричные суперпозиции волновых функций с противоположенными знаками проекции полного момента на ось симметрии молекулы. В таких состояниях средний дипольный момент молекулы равен нулю.

Таблица 2.1. Дипольный квантовые дефекты в приближении ИВО (2.5) для молекулы SO при $\omega = 1$.

J	j	l					
		0	1	2	3	4	5
1	1	-0.333	-0.069	-0.017			
	2		0.006	-0.002	-0.001		
	3			0.0005	-0.0002	-0.0002	
2	2	-0.111	-0.022	-0.004	-0.002	-0.001	
	3		0.004	-0.001	-0.0004	-0.0002	-0.0002
3	3	-0.056	-0.011	-0.002	-0.001	-0.0003	-0.0002

Таблица 2.2. Квадрупольные квантовые дефекты в приближении ИВО (2.7) для молекулы SO при $\omega = 1$.

J	j	l				
		1	2	3	4	5
1	1	-0.004	-0.0005			
	2	0.004	-0.0004	0.0001		
	3		0.001	-0.0002	0.0001	
2	2	0.004	-0.0002	-0.00004	0.00005	
	3	0.005	-0.0002	0.00008	-0.00005	0.00003
3	3	0.00625	-0.0004	0.00004	$9.01876 * 10^{-6}$	-0.00002

Таблица 2.3. Коэффициенты $a_{l'}^{(lj)}$ в приближении ИВО при $j = J = 1$ и $\omega = 1$ для молекулы SO.

l	l'		
	0	1	2
0	0.989428	-0.143735	-0.0192903
1	0.141599	0.928738	0.342631
2	-0.0313327	-0.341741	0.939272

Таблица 2.4. Коэффициенты $a_{l'}^{(lj)}$ в приближении ИВО при $j = 2$, $J = 1$ и $\omega = 1$ для молекулы SO.

l	l'		
	1	2	3
1	0.999383	-0.0351104	-0.000905875
2	0.035096	0.997318	0.0642287
3	-0.00135165	-0.0642209	0.997935

Таблица 2.5. Коэффициенты $a_{l'}^{(lj)}$ в приближении ИВО при $j = J = 2$ и $\omega = 1$ для молекулы SO.

l	l'				
	0	1	2	3	4
0	0.999	-0.031	-0.001	0.00002	$4 * 10^{-7}$
1	0.031	0.998	0.056	-0.002	-0.0001
2	-0.001	-0.056	0.993	-0.098	-0.008
3	-0.00005	-0.003	0.098	0.970	0.221
4	$5 * 10^{-6}$	0.0004	-0.014	-0.221	0.975

Ввиду этого обстоятельства измеряемый дипольный момент полярных молекул определяется смешиванием этих состояний в процессе измерения [100].

По той же самой причине, формирование ненулевого дипольного потенциала молекулярного остова оказывается возможным только при достаточно сильном воздействии ридберговского электрона на остовные состояния, приводящем к смешиванию остовных состояний с противоположной четностью. Если же расстояние между последовательными ридберговскими уровнями с различными значениями главного квантового числа становится много меньше чем величина расщепления остовного ω -дублета δ , то это перемешивание становится пренебрежимо мало [77]. В этом случае остов находится в одном из состояний с нулевым дипольным моментом, и ридберговский электрон движется в чисто кулоновском поле. Следовательно, если имеет место неравенство

$$n > n_\delta = (2\delta)^{-1/3}, \quad (2.10)$$

то вклад остовного дипольного потенциала в квантовый дефект ридберговских состояний практически равен нулю [77]. В таблице 2.6 приведены оценочные значения n_δ для ряда молекул в основном состоянии остова.

Таблица 2.6. Критическое значение n_δ

	SO	CaF	NO	CO	CaCl	BaF
n_δ	100	120	90	95	125	130

2.4. Выводы к второй главе

Во второй главе дан обзор ридберговских состояний полярных молекул на основе обратного приближения Борна-Оппенгеймера (ИВО) на примере молекулы SO. Получены асимптотические выражения для значения квантового дефек-

та и произведен сравнительный анализ величин квантовых дефектов, получаемых из асимптотических выражений и с помощью процедуры диагонализации. Даны оценки главного квантового числа для влияния ω -удвоения основных состояний на ридберговский электрон.

Построение волновых функций с использованием техники MQDT

3.1. Общие формализм

Если времена, проводимые электроном вблизи и вдали остова – одного порядка, то волновую функцию можно построить используя модифицированный подход MQDT [10]. В рамках этого подхода требуется выбрать оптимальный радиус r_M , который разделяет пространство на две области – вблизи остова ($r < r_M$) и вдали от него ($r > r_M$). В ближней области предполагается справедливое приближение ВО, следовательно, волновую функцию можно искать в виде суперпозиции (1.8):

$$\Psi^{\text{BO}} = \sum_{l,m} C_{lm} \Psi_{lm}^{\text{BO}}, \quad (3.1)$$

тогда как в дальней области

$$\Psi^{\text{IBO}} = \sum_{l,j} C_{lj} \Psi_{lj}^{\text{IBO}}. \quad (3.2)$$

Таким образом, полная волновая функция дается выражением

$$\Psi = \begin{cases} \Psi^{\text{BO}}, & r < r_M, \\ \Psi^{\text{IBO}}, & r > r_M, \end{cases} \quad (3.3)$$

При этом должны выполняться условия сшивания при $r = r_M$:

$$\Psi^{\text{BO}} = \Psi^{\text{IBO}}, \quad \frac{\partial}{\partial r} \Psi^{\text{BO}} = \frac{\partial}{\partial r} \Psi^{\text{IBO}}. \quad (3.4)$$

Здесь функции Ψ_{lm}^{BO} и Ψ_{lj}^{IBO} по-прежнему определяются формулами (1.8) и (2.2), но с ненормированными радиальными функциями, построение которых изложено в Приложении А. Подставляя (3.1) и (3.2) в (3.4), приходим к следующей

системе уравнений на коэффициенты C_{lj}, C_{lm} [66, 68]

$$C_{lm}R_{lm}^{\text{BO}}(E, r_M) = \sum_{l'j} C_{l'j}R_{l'j}^{\text{IBO}}(E, r_M)\langle l'j | lm \rangle, \quad (3.5)$$

$$C_{lm}\frac{d}{dr}R_{lm}^{\text{BO}}(E, r_M) = \sum_{l'j} C_{l'j}\frac{d}{dr}R_{l'j}^{\text{IBO}}(E, r_M)\langle l'j | lm \rangle, \quad (3.6)$$

где

$$\begin{aligned} \max\{-\omega - J, -l\} &\leq m \leq \min\{-\omega + J, l\}, \\ \max\{|J - l|, \omega\} &\leq j \leq J + l, \end{aligned} \quad (3.7)$$

и $\langle lj | l'm \rangle$ -матрица перехода между угловыми функциями ВО и ИВО. Если молекула неполярная, или её дипольный момент мал и его вклад незначителен, как в ближней области, так и в дальней, то матрица перехода может быть легко получена из уравнений (1.9), (2.3) (см. Приложение Б):

$$\langle lj | l'm \rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm}^{J\Lambda} \delta_{l'l}. \quad (3.8)$$

Если эффект дипольного момента существенен только в ближней области, то матрица перехода может быть получена из уравнений (1.11), (2.3) (см. Приложение Б):

$$\langle lj | l'm \rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} a_l^{(l'm)} C_{j\omega lm}^{J\Lambda}. \quad (3.9)$$

Сшивание, выполненное с матрицей перехода (3.9), будет обозначаться далее MND ("matching with near dipole"сшивание с ближним диполем). Для иллюстрации, матричные элементы (3.9) для дипольного момента $d = 1$ представлены в Таблице 3.1. Наконец, если эффект дипольного момента существенен, как в ближней области, так и в дальней, то из уравнений (1.11), (2.4) получим (см. Приложение Б):

$$\langle lj | l'm \rangle = \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} a_{\ell}^{(l'm)} C_{j\omega \ell m}^{J\Lambda}, \quad (3.10)$$

и сшивание, сделанное с матрицей перехода, будет обозначаться MFD ("matching with far dipole"сшивание с дальним диполем). Матричные элементы (3.10) для

дипольного момента $d = 1$ представлены в Таблице 3.2. Сравнение результатов, получаемых с помощью MND и MFD, позволяет видеть, насколько значим учет дипольного потенциала в дальней зоне. Уравнения (3.5), (3.6) представляют однородную линейную систему на коэффициенты C_{lj}, C_{lm} . Эта система имеет нетривиальное решение, когда её определитель равен нулю. Этот критерий дает собственные значения полной энергии молекулы E . Решая систему (3.5, 3.6) для фиксированной энергии E получим значения C_{lj}, C_{lm} .

3.2. Оценка точности

Как правило, общая точность решения стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом (1.1) дается значением некоторого целевого функционала на этом решении. Несколько упрощая, это можно трактовать как взвешенную среднеквадратичную ошибку решения, проинтегрированную по всему пространству. Правильный выбор целевого функционала или, другими словами, весовой функции, не универсален, он зависит от конкретной задачи. Например, расчет сечения туннельной ионизации чувствителен к точности волновой функции в дальней области, следовательно, бóльшим весом должна обладать ошибка в дальней области, и т.д. В качестве примера целевого функционала возьмем в данной работе норму невязочной функции:

$$\chi = (H - E)\Psi, \quad \|\chi\|^2 = \langle \chi | \chi \rangle = \int \chi^2 dV. \quad (3.11)$$

Для волновых функций ВО (1.8)

$$\|\chi\|^2 = B^2 \overline{(j(j+1) - J(J+1))^2}.$$

Для волновых функций ИВО (2.2):

$$\begin{aligned} \|\chi\|^2 &= \frac{2d^2}{\nu^5 \tilde{l}(\tilde{l}+1)(2\tilde{l}+2)} \sum_{\ell\ell'} a_\ell^{(lj)} a_{\ell'}^{(lj)} \\ &\times \sum_{\ell'', j'' \neq j} \sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)} C_{\ell 0 1 0}^{\ell'' 0} C_{\ell' 0 1 0}^{\ell'' 0} \end{aligned}$$

Таблица 3.1. MND матрица перехода (3.9) для $d = 1$.

(l, j)	(l', m)								
	(0,0)	(1,-1)	(1,0)	(2,-2)	(2,-1)	(2,0)	(3,-2)	(3,-1)	(3,0)
(0,1)	0.898	0.	0.436	0.	0.	0.048	0.	0.	0.002
(1,1)	-0.307	0.691	0.611	0.	0.151	0.179	0.	0.010	0.012
(1,2)	0.307	0.691	-0.611	0.	0.151	-0.179	0.	0.010	-0.012
(2,1)	0.0219	-0.117	-0.078	0.769	0.528	0.301	0.096	0.086	0.053
(2,2)	-0.049	0.087	0.175	0.572	-0.394	-0.673	0.072	-0.064	-0.118
(2,3)	0.044	0.155	-0.157	0.256	-0.704	0.602	0.032	-0.115	0.106
(3,2)	0.002	-0.012	-0.010	0.086	0.097	0.063	-0.681	-0.605	-0.370
(3,3)	-0.004	0.006	0.018	0.080	-0.045	-0.117	-0.637	0.283	0.691
(3,4)	0.003	0.015	-0.016	0.041	-0.115	0.099	-0.323	0.717	-0.584

Таблица 3.2. MFD матрица перехода (3.10) для $d = 1$.

(l, j)	(l', m)								
	(0,0)	(1,-1)	(1,0)	(2,-2)	(2,-1)	(2,0)	(3,-2)	(3,-1)	(3,0)
(0,1)	0.844	0.102	0.521	-0.015	0.011	0.067	-0.002	-0.0002	0.002
(1,1)	-0.419	0.681	0.532	-0.263	-0.041	0.056	-0.033	-0.020	-0.007
(1,2)	0.304	0.693	-0.605	0.020	0.137	-0.203	0.003	0.008	-0.016
(2,1)	-0.112	0.127	0.122	0.722	0.548	0.342	0.090	0.084	0.054
(2,2)	-0.060	0.063	0.197	0.566	-0.404	-0.669	0.115	-0.026	-0.094
(2,3)	0.044	0.156	-0.156	0.257	-0.705	0.600	0.023	-0.111	0.115
(3,2)	-0.001	-0.008	0.002	0.122	0.071	0.019	-0.675	-0.608	-0.376
(3,3)	-0.005	0.004	0.021	0.077	-0.036	-0.125	-0.635	0.286	0.691
(3,4)	0.003	0.015	-0.016	0.041	-0.115	0.099	-0.323	0.717	-0.584

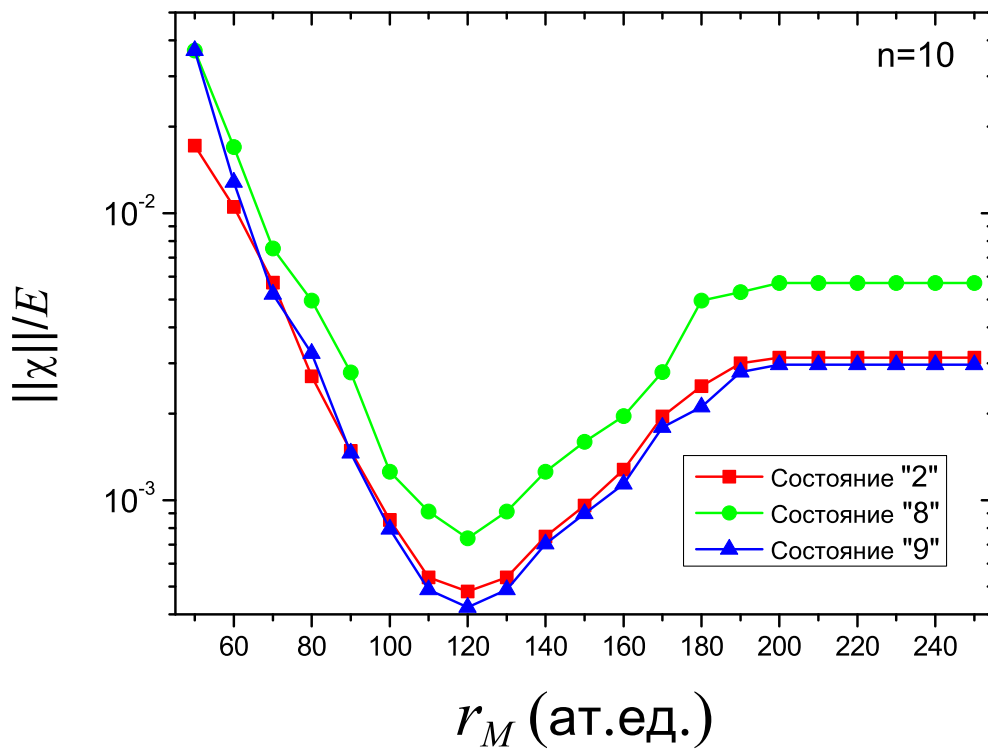


Рис. 3.1. Зависимость невязки (3.11) от радиуса шивания для волновых функций MFD. Можно видеть ярко выраженный минимум, соответствующий оптимальному радиусу шивания. Для $n = 10$ это $r_M \simeq 120$.

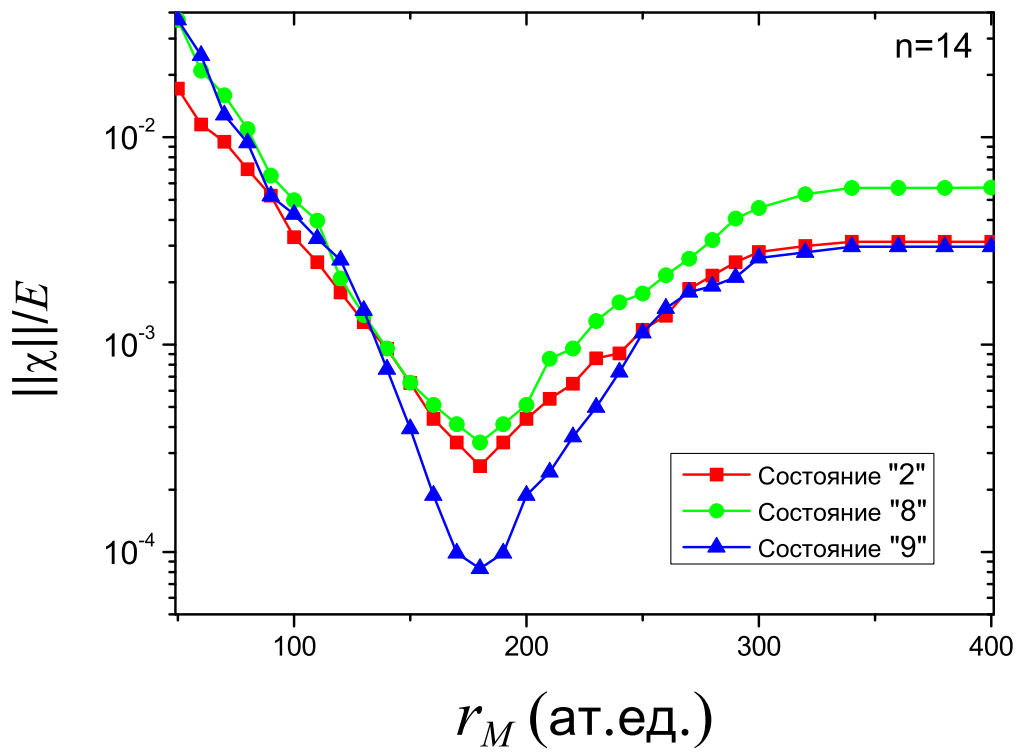


Рис. 3.2. Зависимость невязки (3.11) от радиуса сшивания для волновых функций MFD. Можно видеть ярко выраженный минимум, соответствующий оптимальному радиусу сшивания. Для $n = 14$ это $r_M \simeq 180$.

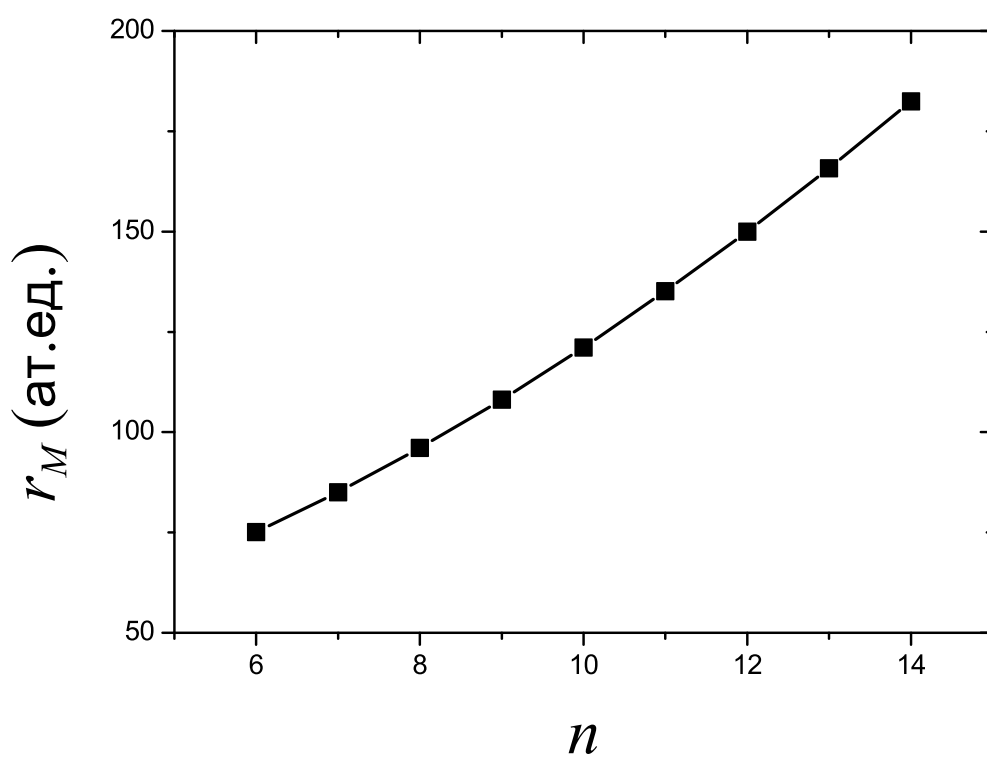


Рис. 3.3. Оптимальный радиус шивания r_M как функция n .

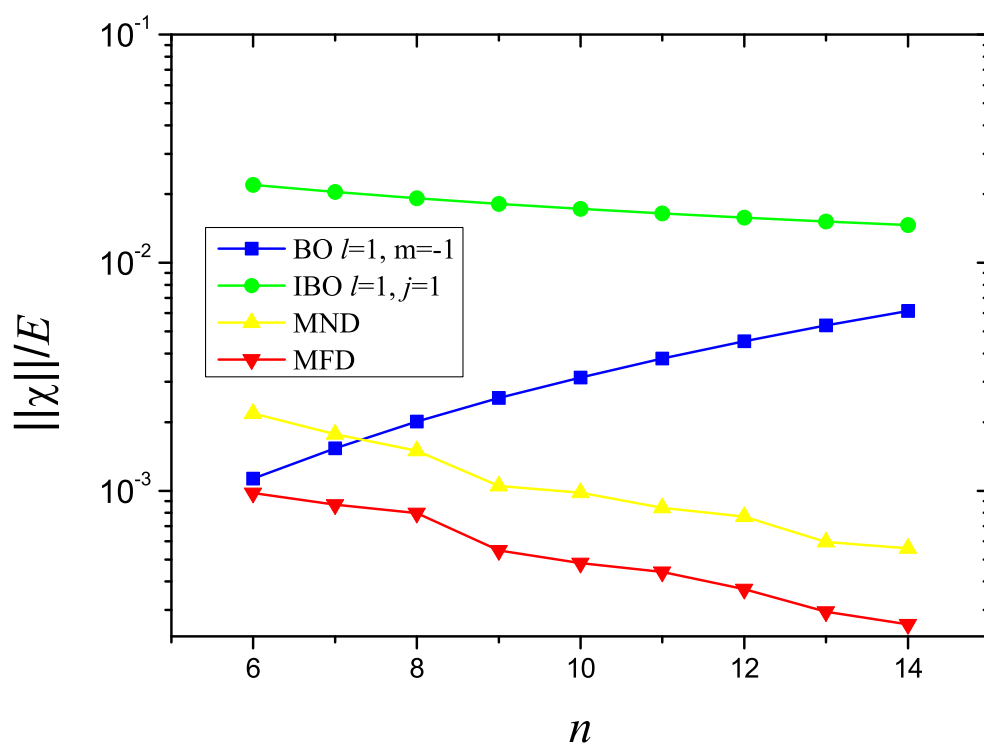


Рис. 3.4. Невязки для состояний “2” как функции n . Синие квадраты: BO. Зеленые круги: IBO. Желтые треугольники: MND. Красные треугольники: MFD. Как можно видеть, лучший результат дает MFD.

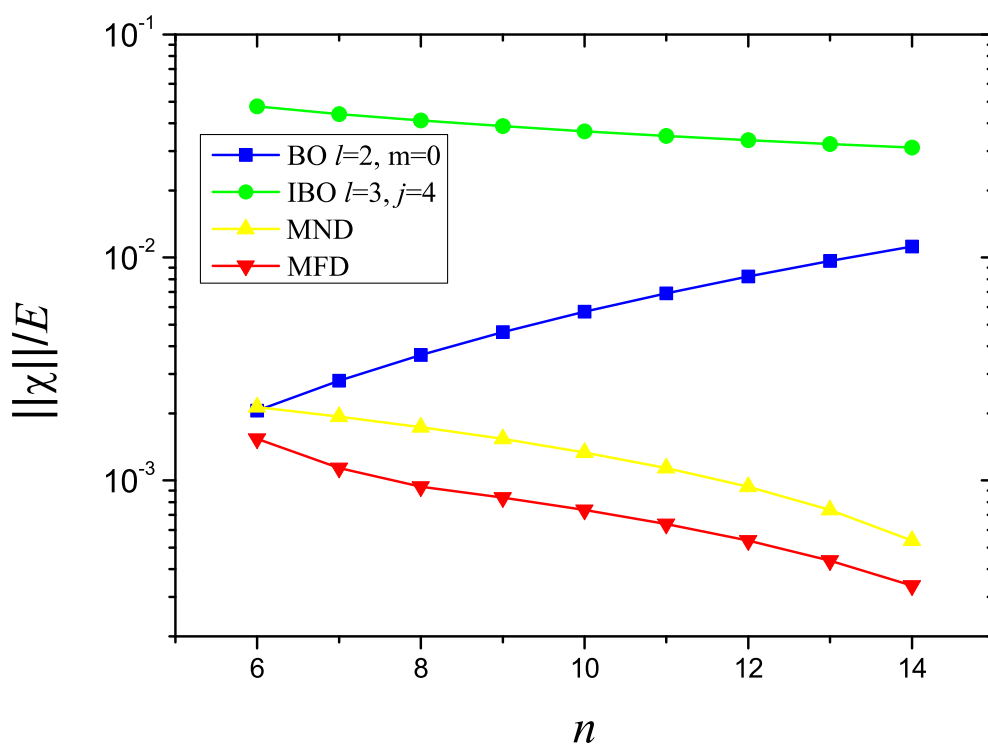


Рис. 3.5. Невязки для состояний “8” как функции n . Синие квадраты: BO. Зеленые круги: IBO. Желтые треугольники: MND. Красные треугольники: MFD. Как можно видеть, лучший результат дает MFD.

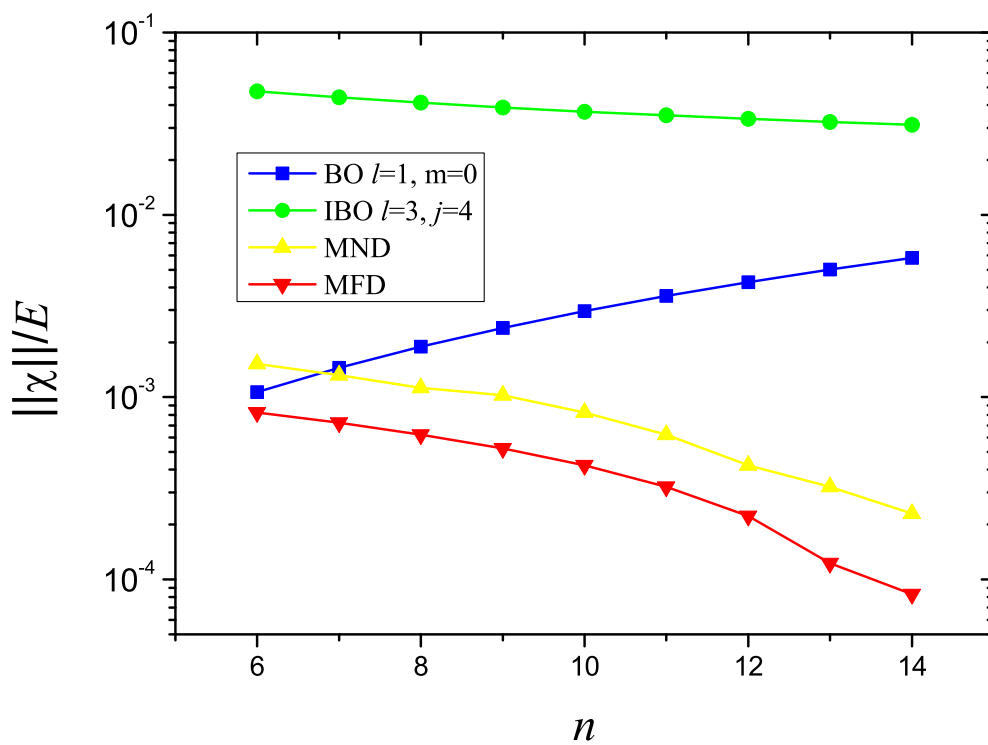


Рис. 3.6. Невязки для состояний “9” как функции n . Синие квадраты: BO. Зеленые круги: IBO. Желтые треугольники: MND. Красные треугольники: MFD. Как можно видеть, лучший результат дает MFD.

$$\times W(j1J\ell''; j''\ell)W(j1J\ell''; j''\ell')(C_{j''\omega 10}^{j\omega})^2.$$

Для сшитых волновых функций (3.3) невязка (3.11) находится численно [66, 68].

3.3. Обсуждение результатов для молекулы SO

Для сшитых волновых функций (3.3) невязка (3.11) зависит от значения радиуса сшивания r_M . Обсудим данную зависимость на примере модельной молекулы с дипольным моментом $d = 1$ ат. ед. и вращательной константой $B = 3.271 \times 10^{-6}$ ат. ед., что соответствует молекуле SO [97, 98].

Рассмотрим состояния, соответствующие $\omega = 1$, $J = 1$ и $l \leq 3$. Согласно (3.7) при каждом n имеется девять таких состояний. В пределе ВО их можно пронумеровать индексами l и m . Аналогично, в ИВО-пределе их можно пронумеровать индексами l и j . Однако, в промежуточном случае их уже нельзя так пронумеровать, так как и m и j перестают быть хорошими квантовыми числами. Поэтому во всех случаях будем их нумеровать просто в порядке возрастания энергии, от “1” до “9”. Чтобы не перегружать рисунки, приводятся не все девять состояний, а только некоторые из них, которые демонстрируют типичное поведение.

Рисунки 3.1, 3.2 представляют невязки $\|\chi\|$ как функции от r_M для состояний “2”, “8” и “9” при $n = 10$ (3.1) и $n = 14$ (3.2). Как можно видеть, значение невязок можно уменьшить за счет надлежащего выбора r_M . Для $n = 10$ радиус сшивания $r_M \simeq 120$ и для $n = 14$ радиус сшивания $r_M \simeq 180$.

Оптимальные радиусы сшивания r_M для $6 \leq n \leq 14$ представлены на Рис. 3.3.

На Рисунках 3.4-3.6 представлены невязки для состояний “2” (3.4), “8” (3.5) и “9” (3.6) как функции n .

Сшитая волновая функция (3.3) представляет собой комбинацию нескольких канальных квантоводефектных функций, поэтому строго говоря, она не

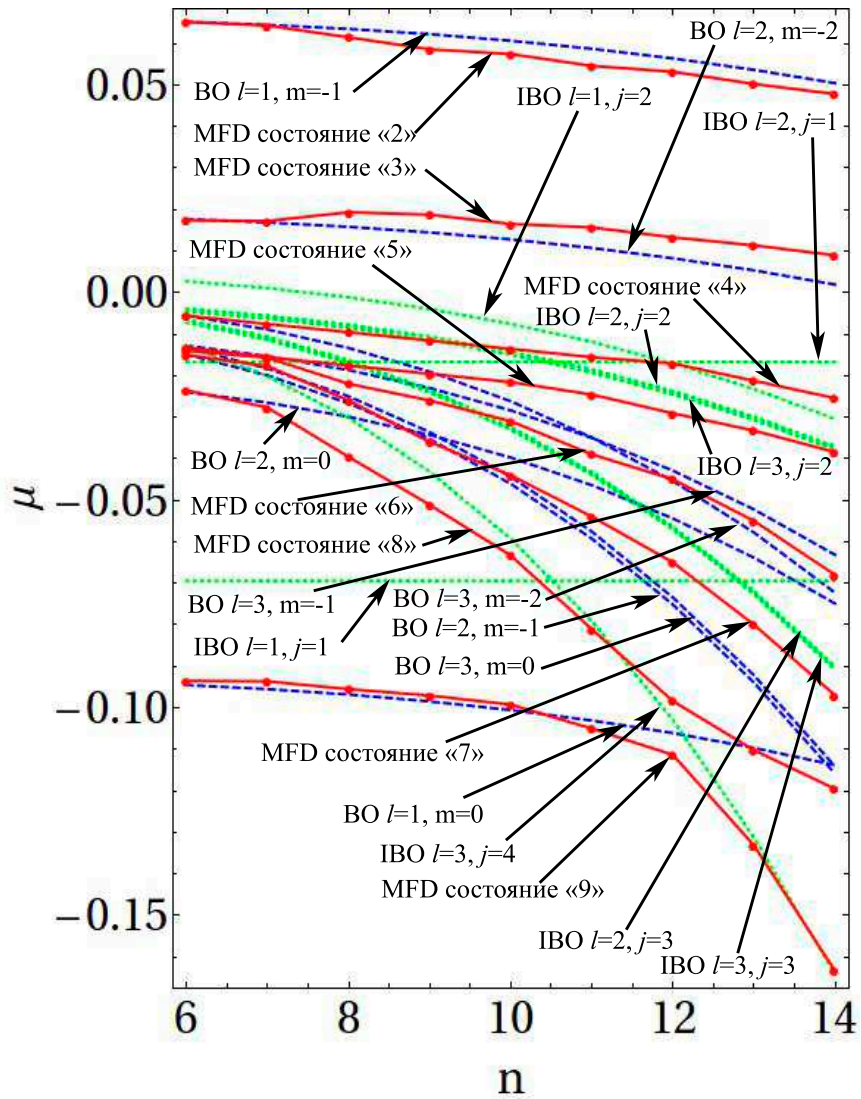


Рис. 3.7. Эффективные квантовые дефекты μ (см. 3.12) как функции n . Синие пунктирные линии: ВО. Зеленые точечные линии: ИВО. Красные точки: MFD. Представлены состояния с «2» по «9». Состояние «1» не показано, так как оно имеет постоянный квантовый дефект $\mu^{BO} = 2/3$, соответствующий случаю ВО с $(l = 0, m = 0)$ для всех рассмотренных значений n . Можно видеть, что при $n = 6, 7, 8$ приближение ВО справедливо для всех состояний (состояние «2»: $l = 1, m = -1$; состояние «3»: $l = 2, m = -2$; и т.д.), а при $n \geq 9$ для большинства состояний имеет место значительное l -отвязывание, исключая состояния «1», «2» и «3». Для состояний «4», «5», «6» и «7» основной вклад в волновую функцию при $n \geq 9$ дается каналами $(l = 2, j = 2)$, $(l = 3, j = 2)$, $(l = 2, j = 3)$ и $(l = 3, j = 3)$, соответственно. Наиболее интересное поведение демонстрируется состояниями «8» и «9», которые испытывают антипересечение вблизи $n = 12$, связанное с пересечением термов ВО $l = 1, m = 0$ и ИВО $l = 3, j = 4$.

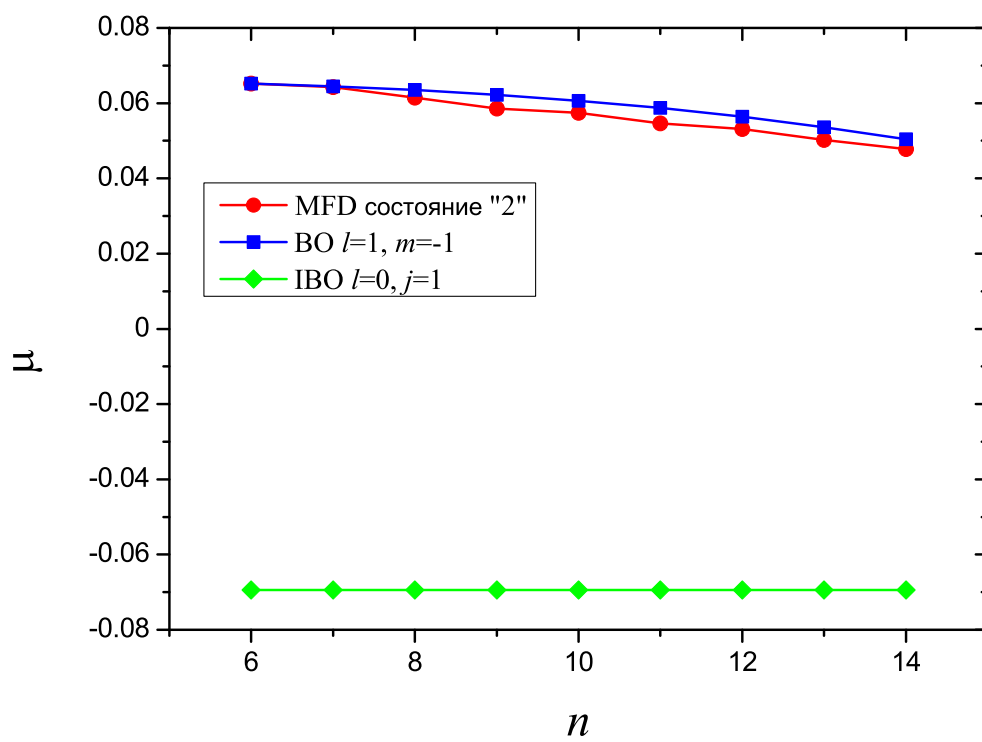


Рис. 3.8. Квантовые дефекты для состояний "2" (см. комментарии в разделе 3.3).

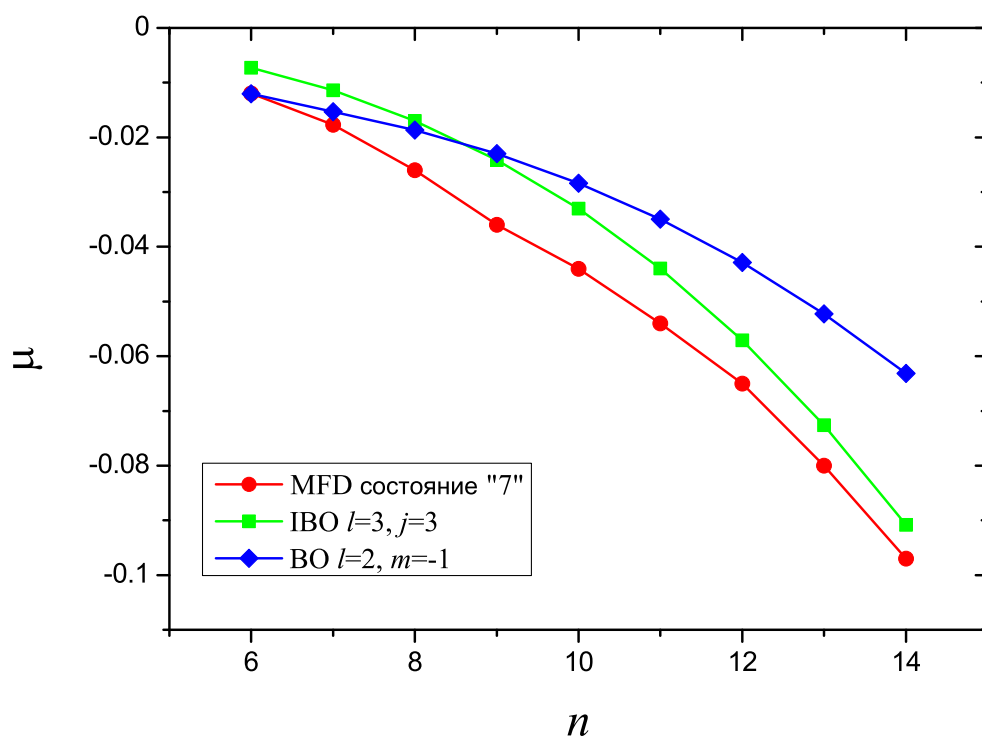


Рис. 3.9. Квантовые дефекты для состояний "7" (см. комментарии в разделе 3.3).

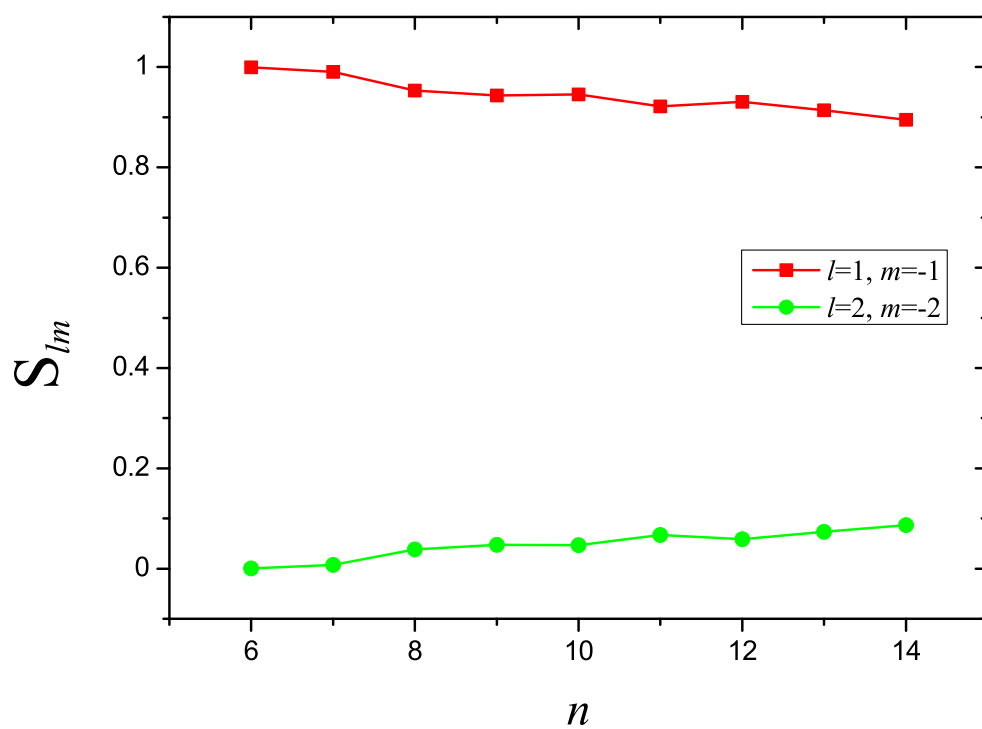


Рис. 3.10. Вклады различных каналов S_{lm} для состояний “2” (см. комментарии в разделе 3.3).

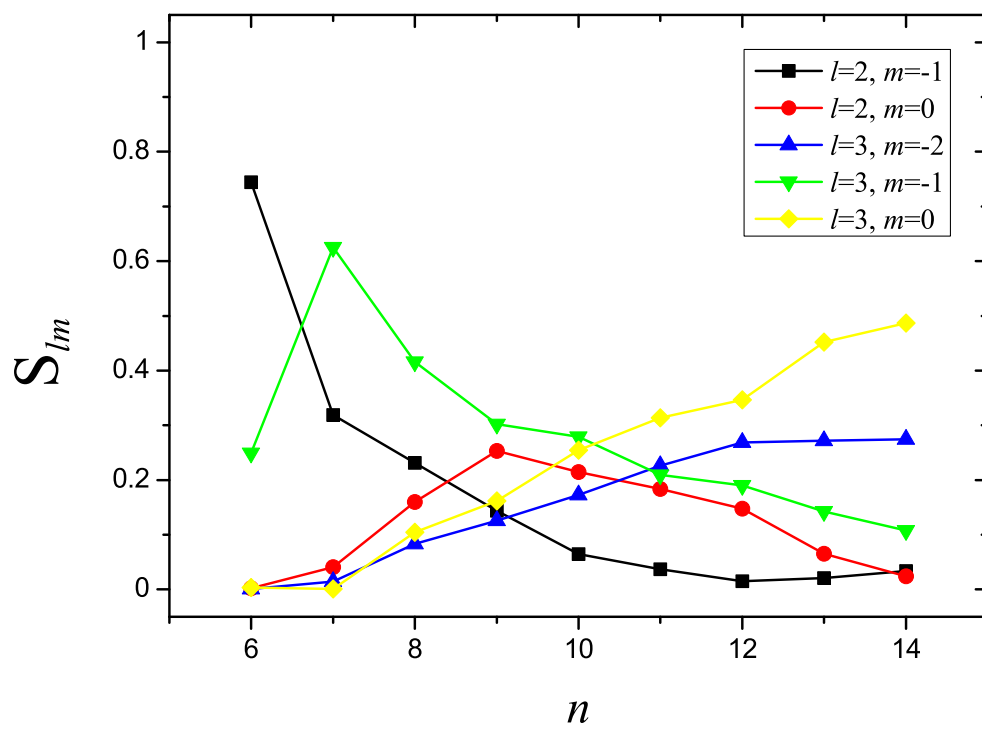


Рис. 3.11. Вклады различных каналов S_{lm} для состояний “7” (см. комментарии в разделе 3.3).

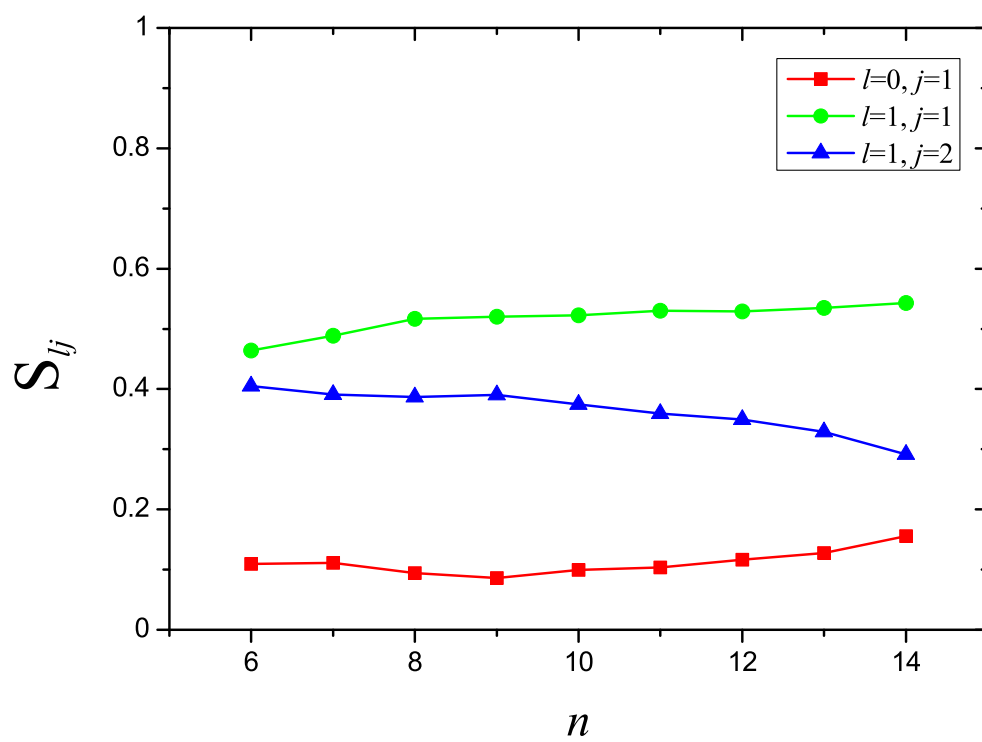


Рис. 3.12. Вклады различных каналов S_{lj} для состояний “2” (см. комментарии в разделе 3.3).

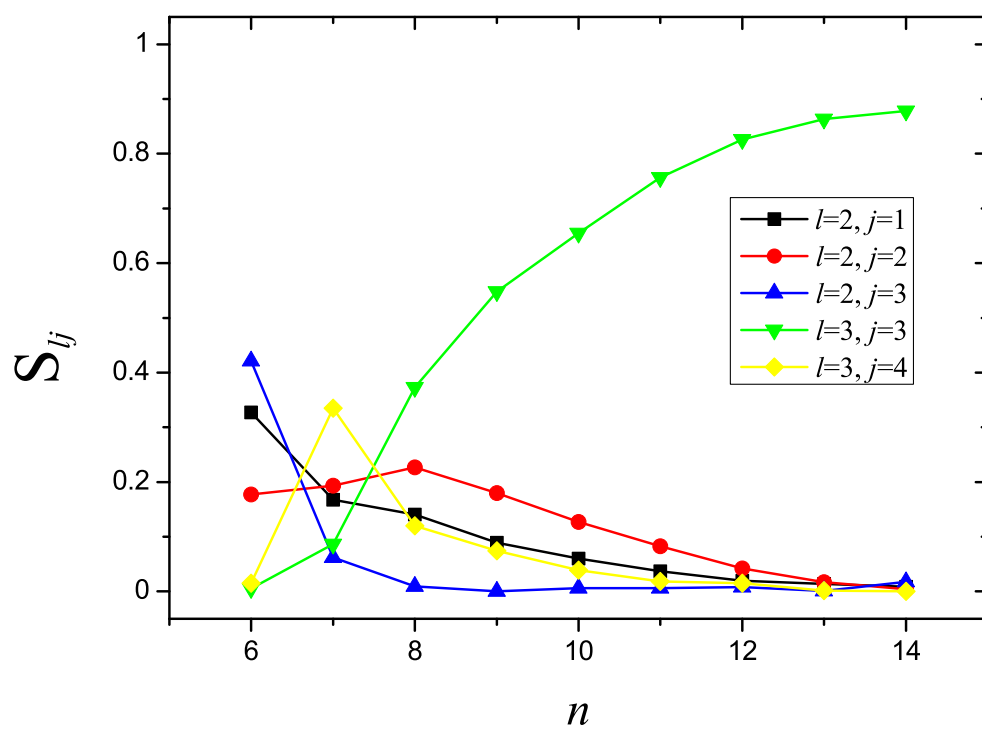


Рис. 3.13. Вклады различных каналов S_{lj} для состояний “7” (см. комментарии в разделе 3.3).

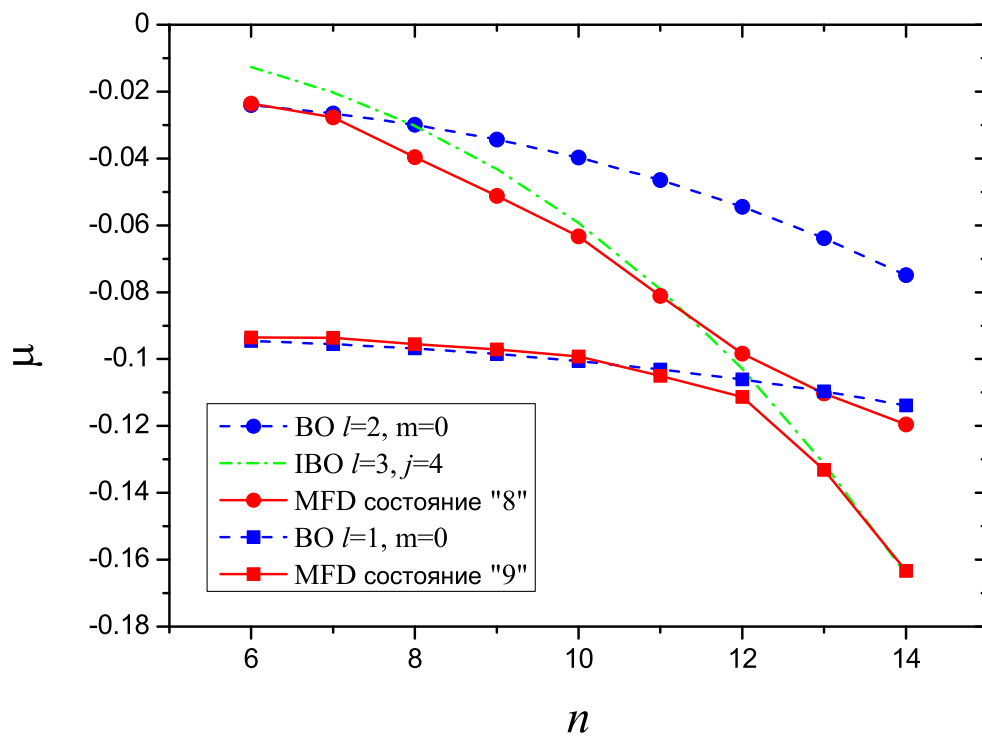


Рис. 3.14. Квантовые дефекты для состояний “8” и “9”. Антипересечение происходит вблизи $n \simeq 12$ (см. комментарии в разделе 3.3).

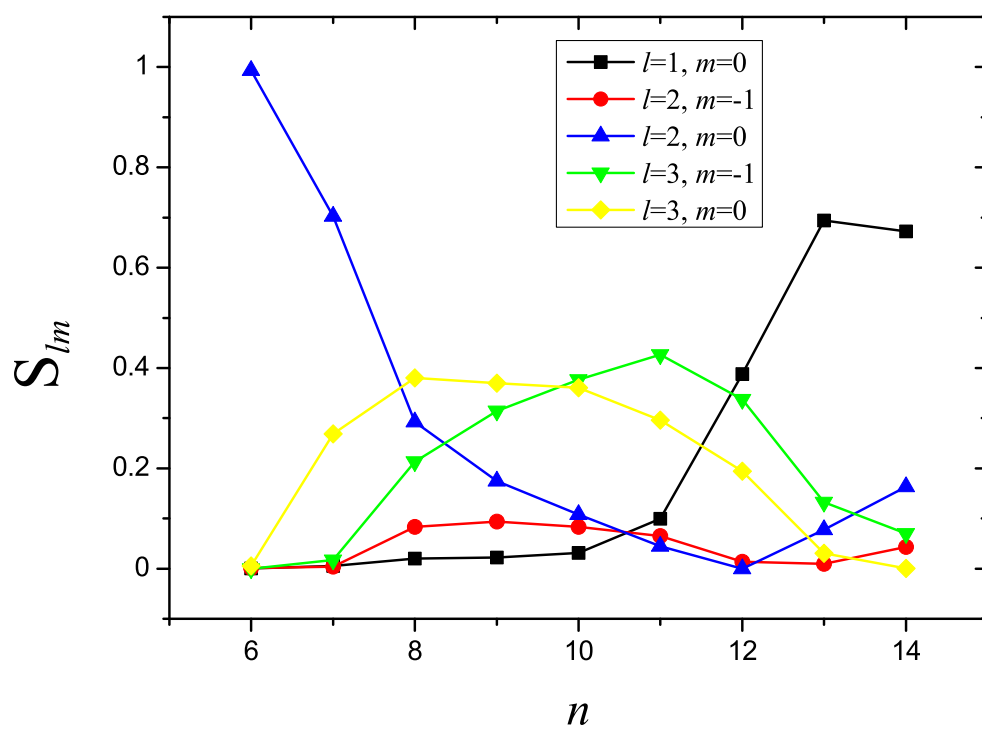


Рис. 3.15. Вклады различных каналов S_{lm} для состояний “8” (см. комментарии в разделе 3.3).

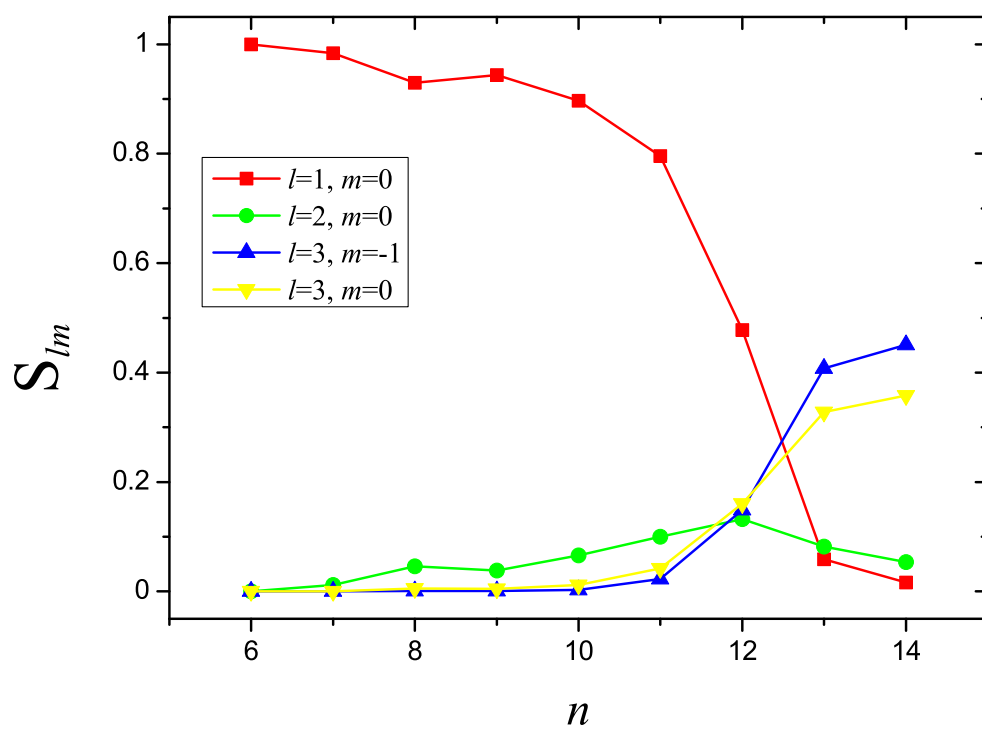


Рис. 3.16. Вклады различных каналов S_{lm} для состояний “9” (см. комментарии в разделе 3.3).

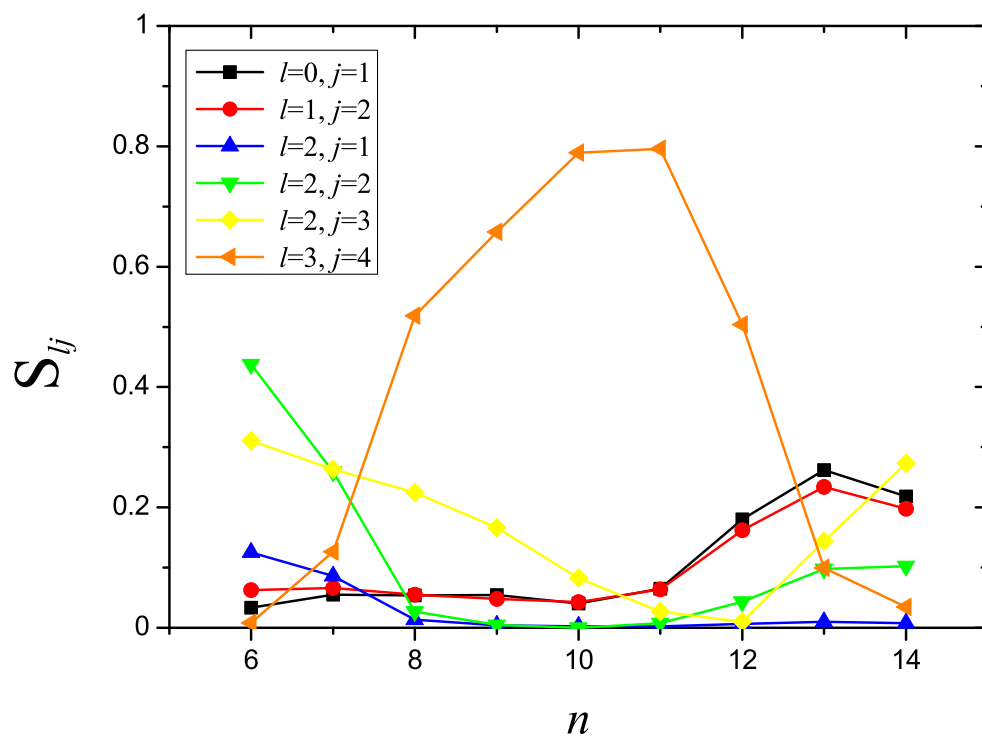


Рис. 3.17. Вклады различных каналов S_{lj} для состояний “8” (см. комментарии в разделе 3.3).

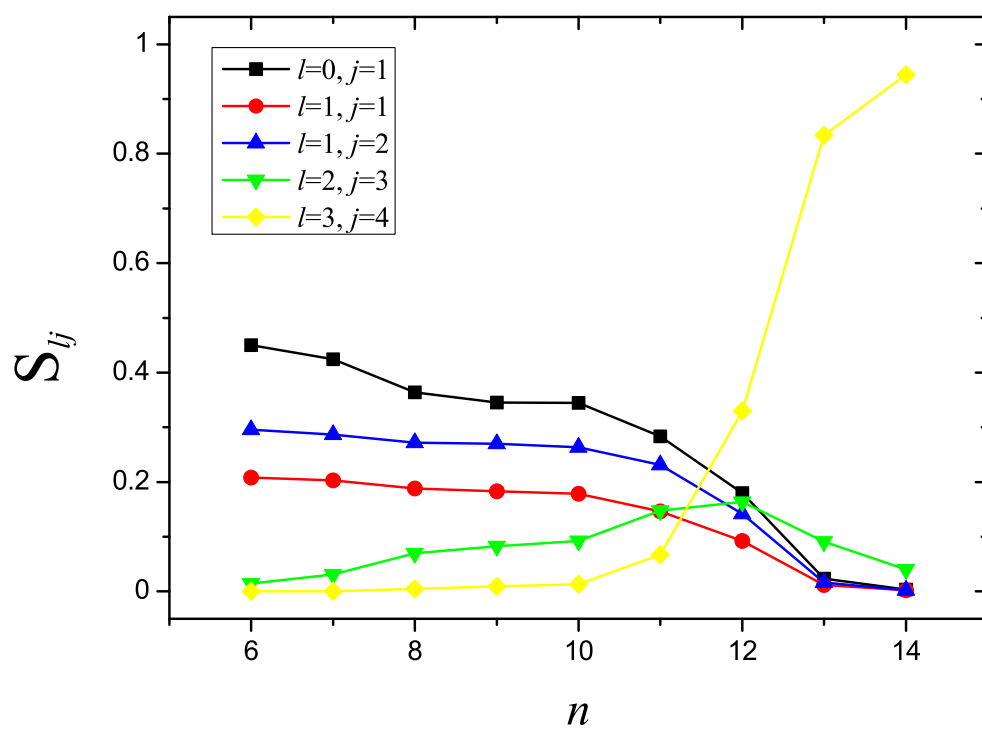


Рис. 3.18. Вклады различных каналов S_{lj} для состояний “9” (см. комментарии в разделе 3.3).

может быть описана одним значением квантового дефекта. С другой стороны, удобно ввести одно эффективное значение квантового дефекта для наглядного представления полной энергии молекулы и её зависимости от главного квантового числа. Введем эффективный квантовый дефект μ посредством соотношений

$$E = 2B - \frac{1}{2\nu^2}, \quad \nu = n - \mu. \quad (3.12)$$

Энергия E дается процедурой сшивания, следовательно, найдя E можно с помощью (3.12) получить ν и μ .

Рис. 3.7 представляет эффективные квантовые дефекты для состояний от “2” до “9” как функции от n . Здесь синяя пунктирная линия представляет ВО расчет (полная энергия E рассчитывается в приближении ВО и эффективные квантовые дефекты извлекаются с помощью (3.12)), аналогично, зеленая точечная линия представляет ИВО расчет, и красные точки представляют MFD расчет. Состояние “1” не представлено, потому что оно для всех n демонстрирует ВО поведение, соответствующее $l = 0$, $m = 0$ и $\mu^{BO} = 2/3$. Как можно видеть, для $n = 6, 7, 8$ справедливо приближение ВО для всех состояний. Для $n \geq 9$ имеет место l -отвязывание, исключая состояния “1”, “2” и “3”. Для состояний “4”, “5”, “6” и “7” доминирующие вклады для $n \geq 9$ даются следующими каналами ($l = 2, j = 2$), ($l = 3, j = 2$), ($l = 2, j = 3$) и ($l = 3, j = 3$), соответственно. Наиболее интересное поведение демонстрируют состояния “8” и “9”, которые претерпевают анти-пересечение вблизи $n = 12$, связанное с пересечением кривых ВО $l = 1, m = 0$ и ИВО $l = 3, j = 4$ (более детальное представление см. на Рис. 3.14).

Для оценки относительного вклада (l, m) -каналов в волновую функцию (3.1) и (l, j) -каналов в (3.2) введем весовые коэффициенты:

$$S_{lm} = \frac{C_{lm}^2 \int_0^{r_M} (R_{lm}^{BO}(E, r))^2 dr}{\sum_{l'm'} C_{l'm'}^2 \int_0^{r_M} (R_{l'm'}^{BO}(E, r))^2 dr}, \quad (3.13)$$

$$S_{lj} = \frac{C_{lj}^2 \int_{r_M}^{\infty} (R_{lj}^{\text{IBO}}(E, r))^2 dr}{\sum_{l'j'} C_{l'j'}^2 \int_{r_M}^{\infty} (R_{l'j'}^{\text{IBO}}(E, r))^2 dr}. \quad (3.14)$$

Если приближение ВО (ИВО) справедливо, то один из коэффициентов S_{lm} (S_{lj}) имеет значение близкое к 1, тогда как другие коэффициенты S_{lm} (S_{lj}) имеют значения близкие к 0.

Рисунки 3.8-3.13 представляют эффективные квантовые дефекты и вклады различных каналов для состояний “2” (3.8,3.10,3.12) и “7” (3.9,3.11,3.13). Состояние “2” демонстрирует относительно большой квантовый дефект $\mu^{\text{BO}} \simeq 0.06$ в ВО пределе. Соответственно, l -связывание доминирует и l -отвязывание слабое. Таким образом, квантовый дефект для состояния “2” остается почти постоянным. Эта интерпретация подтверждается рисунками для канальных вкладов для ВО и ИВО (S_{lm} и S_{lj} , соответственно). Наоборот, состояние “7” демонстрирует относительно малый квантовый дефект $\mu^{\text{IBO}} \simeq 0.009$ в ИВО пределе, следовательно доминирует сильное l -отвязывание, начиная с $n = 9$. Соответственно, ИВО канал ($l = 3, j = 3$) доминирует, и ИВО кривые эффективного квантового дефекта описываются соотношением (3.12) с $j = 3$ и очень малым $\mu^{\text{IBO}} \simeq -0.0002$.

Рисунки 3.14-3.18 представляют состояния “8” и “9”. Как можно видеть из рисунков 3.14-3.16 для $n \leq 8$ оба этих состояния демонстрируют ВО поведении: один из каналов ВО доминирует и квантовый дефект не сильно отличается от ВО значений. Состояние “8” имеет меньший квантовый дефект ($\mu^{\text{BO}} \simeq 0.019$) в ВО пределе, поэтому имеет место существенное l -отвязывание при $9 \leq n \leq 11$, ИВО канал ($l = 3, j = 4$) доминирует (см. Рис. 3.17), и квантовый дефект близок к ИВО значения (3.12), где $\mu^{\text{IBO}} \ll 1$, следовательно, $\mu \simeq -n^3 B(j(j+1) - 2) = -18n^3 B$. Состояние “9” имеет большой квантовый дефект в ВО пределе, поэтому l -отвязывание слабо, и квантовый дефект оста-

ется постоянным вплоть до $n = 11$ (см. Рисунки (3.14,3.16,3.18)). Кроме того состояния “8” и “9” демонстрируют анти-пересечения вблизи $n = 12$. Это анти-пересечение также отражено в канальных вкладах. Вместе с тем, данное анти-пересечение можно интерпретировать в терминах классической механики, как резонанс между вращением остова и прецессией ридберговской орбиты [88].

3.4. Выводы к третьей главе

В третьей главе разработан обобщенный MQDT подход для расчета спектра и волновых функций непроникающих ридберговских состояний полярной молекулы с учетом l -отвязывания для ридберговского электрона вследствие вращения остова, а также l -связывания из-за несферичности остовного дипольного потенциала. Результаты представлены для молекулы SO. Эти результаты показывают, что влиянием дипольного потенциала нельзя пренебречь даже на больших расстояниях. Произведена оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций. Получены аналитические выражения для невязки в прямом и обратном приближениях Борна-Оппенгеймера. Проведен численный расчет в промежуточной области. Получен оптимальный радиус сшивания, обеспечивающий наилучшую точность волновой функции.

Дальнейшее развитие данного подхода может осуществляться в направлении учета короткодействующих потенциалов во взаимодействии ридберговского электрона с остовом, колебаний остова, спиновых эффектов, возмущения остовного ω -дублета из-за взаимодействия с ридберговским электроном [77] и т.д. Это может быть выполнено на основе методов, развитых в работах [11, 13, 19], но с учетом влияния остовного дипольного потенциала в ближней и дальней областях, как предложено в данной работе.

Разработанные методы могут быть полезными в исследовании широкого круга явлений, связанных с ридберговскими состояниями полярных молекул, и в расчетах соответствующих молекулярных характеристик, для которых важна

точность волновой функции в дальней области, например, таких как расчет сил осцилляторов и сечений туннельной ионизации.

Заключение

В настоящей работе произведено обобщение MQDT для ридберговских состояний полярных молекул. Построена общая классификация ридберговских состояний полярных молекул. Развита техника сшивания волновых функций, получаемых в рамках ВО и ИВО. Произведена оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций.

Результаты представлены для молекулы SO. Эти результаты показывают, что влиянием дипольного потенциала нельзя пренебречь даже на больших расстояниях. Произведена оценка и оптимизация точности получаемых сшитых волновых функций. Получены аналитические выражения для невязки в прямом и обратном приближениях Борна-Оппенгеймера. Проведен численный расчет в промежуточной области. Получен оптимальный радиуса сшивания, обеспечивающий наилучшую точность волновой функции.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. D. L. Dorofeev, S. V. Elfimov, B. A. Zon / Quantum defects of nonpenetrating Rydberg states of the SO molecule in adiabatic and nonadiabatic regions of the spectrum // Phys. Rev. A, V. 85, P. 022509 (2012)
2. S. V. Elfimov, D. L. Dorofeev, B. A. Zon / Multichannel quantum defect theory for polar molecules // Phys. Rev. A, V. 89, P. 022507 (2014)

По теме диссертации сделаны доклады на следующих конференциях:

1. S. V. Elfimov, D. L. Dorofeev, M. Y. Knyazev, B. A. Zon / Dipole anomalies in Rydberg spectra of polar molecules // 22nd Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS 2011) 29 August - 02 September, 2011, Dijon, France: Book of Abstracts P. 442
2. С. В. Елфимов, Д. Л. Дорофеев, Б. А. Зон / Ридберговские состояния полярных молекул: границы применимости прямого и обратного приближе-

ний Борна-Оппенгеймера // XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX) 23 - 27 Сентября, 2013, Воронеж, Россия: Сборник тезисов докладов С. 197

Дальнейшее развитие данного подхода может осуществляться в направлении учета короткодействующих потенциалов во взаимодействии ридберговского электрона с остовом, колебаний остова, спиновых эффектов, возмущения остовного ω -дублета из-за взаимодействия с ридберговским электроном [77] и т.д. Это может быть выполнено на основе методов, развитых в работах [11, 13, 19], но с учетом влияния остовного дипольного потенциала в ближней и дальней областях, как предложено в данной работе.

Разработанные методы могут быть полезными в исследовании широкого круга явлений, связанных с ридберговскими состояниями полярных молекул, и в расчетах соответствующих молекулярных характеристик, для которых важна точность волновой функции в дальней области, например, таких как расчет сил осцилляторов и сечений туннельной ионизации.

Автор выражает глубокую признательность Д. Л. Дорофееву за руководство работой, а также Б. А. Зону и В. Е. Чернову – за полезные обсуждения и общую помощь на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 832.

Приложение А

Кулоновские функции

Для электрона с энергией $E = -1/(2\nu^2) < 0$ в кулон-дипольном потенциале радиальное уравнение Шредингера в атомных единицах имеет вид

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\tilde{l}(\tilde{l}+1)}{r^2} + \frac{2}{r} - \frac{1}{\nu^2} \right) y = 0. \quad (\text{A.1})$$

Для нецелого \tilde{l} это уравнение имеет два линейно-независимых решения [2]:

$$f = \frac{\nu^{(\tilde{l}+1)}}{\Gamma(2\tilde{l}+2)} M_{\nu, \tilde{l}+1/2} \left(\frac{2r}{\nu} \right), \quad (\text{A.2})$$

$$y_2 = \frac{\nu^{-\tilde{l}}}{\Gamma(-2\tilde{l})} M_{\nu, -\tilde{l}-1/2} \left(\frac{2r}{\nu} \right), \quad (\text{A.3})$$

где $M_{\nu, \rho}$ – функция Уиттекера [101]. Однако, для целого \tilde{l} эти две функции становятся зависимыми, поэтому y_2 следует заменить на

$$y_3 = \frac{f A(\nu, \tilde{l}) \cos \pi(2\tilde{l}+1) - y_2}{\sin \pi(2\tilde{l}+1)}, \quad (\text{A.4})$$

где

$$A(\nu, \tilde{l}) = \frac{\Gamma(\nu + \tilde{l} + 1)}{\nu^{2\tilde{l}+1} \Gamma(\nu - \tilde{l})}. \quad (\text{A.5})$$

Функции f и y_3 линейно-независимы при всех \tilde{l} , как целых, так и нецелых.

Следуя Ситону (Seaton) [2] мы также вводим функции

$$s = \sqrt{\frac{A(\nu, \tilde{l})}{2}} f, \quad c = -\sqrt{\frac{1}{2A(\nu, \tilde{l})}} y_3, \quad (\text{A.6})$$

которые удовлетворяют простым асимптотическим выражениям при $r \rightarrow \infty$:

$$s \rightarrow (-1)^{\tilde{l}} \left(\eta_1 \exp\left(\frac{r}{\nu}\right) \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{-\nu} - \eta_2 \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right) \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{\nu} \right), \quad (\text{A.7})$$

где

$$\eta_1 = \frac{\sin(\pi\nu)}{\sqrt{2\nu\pi}(\nu^2\Gamma(\nu + \tilde{l} + 1)\Gamma(\nu - \tilde{l}))^{-1/2}}, \quad (\text{A.8})$$

$$\eta_2 = \cos(\pi\nu) \sqrt{\frac{\nu^3}{2}} (\nu^2 \Gamma(\nu + \tilde{l} + 1) \Gamma(\nu - \tilde{l}))^{-1/2}. \quad (\text{A.9})$$

$$c \rightarrow (-1)^{\tilde{l}} \left(\eta_3 \exp\left(\frac{r}{\nu}\right) \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{-\nu} - \eta_4 \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right) \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{\nu} \right), \quad (\text{A.10})$$

где

$$\eta_3 = \frac{\cos(\pi\nu)}{\sqrt{2\nu\pi} (\nu^2 \Gamma(\nu + \tilde{l} + 1) \Gamma(\nu - \tilde{l}))^{-1/2}}, \quad (\text{A.11})$$

$$\eta_4 = \sin(\pi\nu) \sqrt{\frac{\nu^3}{2}} (\nu^2 \Gamma(\nu + \tilde{l} + 1) \Gamma(\nu - \tilde{l}))^{-1/2}. \quad (\text{A.12})$$

$$s - \tan \pi(\nu - \tilde{l})c \rightarrow \eta_5 \exp\left(-\frac{r}{\nu}\right) \left(\frac{2r}{\nu}\right)^{\nu}, \quad (\text{A.13})$$

где

$$\eta_5 = \left(\sqrt{\frac{A(\nu, \tilde{l})}{2}} \frac{\nu^{\tilde{l}+1}}{\Gamma(\nu + \tilde{l} + 1)} + \frac{\nu^{-\tilde{l}} \tan \pi(\nu - \tilde{l}) \tan \pi(\tilde{l} + 1/2)}{\sqrt{2A(\nu, \tilde{l})} \Gamma(\nu - \tilde{l})} \right) \quad (\text{A.14})$$

и строим радиальные функции, используемые в (3.5) и (3.6):

$$R^{\text{BO}} = s, \quad R^{\text{IBO}} = s - \tan \pi(\nu - \tilde{l})c. \quad (\text{A.15})$$

Приложение Б

Матрица перехода между угловыми функциями ВО и ИВО

Запишем угловую функцию ВО в молекулярной системе отсчета

$$Z_{lm}^{\text{BO}} = \sum_{\ell=|m|}^{\infty} a_{\ell}^{(lm)} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega), \quad (\text{Б.1})$$

где коэффициенты $a_{\ell}^{(lm)}$ удовлетворяют уравнению (1.14), Ω – углы Эйлера, определяющие пространственную ориентацию молекулы, Y – сферические гармоники, θ и φ – сферические углы ридберговского электрона в молекулярной системе отсчета. Компонента Φ связана с вращением всей молекулы (1.10). Запишем угловую функцию ИВО в лабораторной системе отсчета

$$Z_{lj}^{\text{ИВО}} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{\ell_z, j_z} C_{jj_z \ell \ell_z}^{JM} \Phi_{j_z, \omega}^j(\Omega) Y_{\ell \ell_z}(\theta', \varphi'). \quad (\text{Б.2})$$

где коэффициенты $a_{\ell}^{(lj)}$ могут быть найдены с помощью решения системы (2.5). Чтобы получить матрицу перехода между базисами Z_{lm}^{BO} и $Z_{lj}^{\text{ИВО}}$ нам надо перейти в обеих функциях к одной системе отсчета. К примеру переведем в молекулярную систему отсчета угловую функцию ИВО. Для этого воспользуемся выражением [93, 94]:

$$Y_{\ell \ell_z}(\theta', \varphi') = \sum_{m'} D_{\ell_z, m'}^{\ell*}(\Omega) Y_{\ell m'}(\theta, \varphi). \quad (\text{Б.3})$$

Поставляя выражение (Б.3) в функцию (Б.2) получим

$$Z_{lj}^{\text{ИВО}} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{\ell_z, j_z, m'} C_{jj_z \ell \ell_z}^{JM} \Phi_{j_z, \omega}^j(\Omega) D_{\ell_z, m'}^{\ell*}(\Omega) Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) \quad (\text{Б.4})$$

Пользуясь тем, что [93, 94]

$$\sum_{\ell_z, j_z} C_{jj_z \ell \ell_z}^{JM} D_{j_z, \omega}^j(\Omega) D_{\ell_z, m'}^{\ell*}(\Omega) = C_{j\omega \ell m'}^{J\Lambda} D_{M, \Lambda}^J(\Omega) \quad (\text{Б.5})$$

в итоге получим

$$Z_{lj}^{\text{IBO}} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m'}^{J\Lambda} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda}^J(\Omega). \quad (\text{Б.6})$$

Если молекула неполярная, или её дипольный момент мал и его вклад незначителен, как в ближней области ($a_{\ell}^{(lm)} = \delta_{\ell l}$), так и в дальней ($a_{\ell}^{(lj)} = \delta_{\ell l}$), то матрица перехода может быть легко получена из (Б.1), (Б.6)

$$\begin{aligned} \langle lj | l'm \rangle &= \int_0^{\pi} \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_{\Omega} Z_{lj}^{\text{IBO}} Z_{l'm}^{\text{BO}*} d\Omega d\varphi d\theta = \\ &= \int_0^{\pi} \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_{\Omega} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m'}^{J\Lambda'} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) Y_{l'm}^*(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega d\varphi d\theta = \\ &= \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m'}^{J\Lambda'} \int_0^{\pi} \sin \theta \int_0^{2\pi} Y_{\ell m'}(\theta, \varphi) Y_{l'm}^*(\theta, \varphi) d\varphi d\theta \int_{\Omega} \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{Б.7})$$

Здесь Ω' – телесный угол в молекулярной системе отсчета, Ω – углы Эйлера. Пользуясь тем, что

$$\int_0^{\pi} \sin \theta \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) d\varphi d\theta = \delta_{\ell l'} \delta_{mm'} \quad (\text{Б.8})$$

и

$$\int_{\Omega} \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega = \delta_{\Lambda\Lambda'}, \quad \Lambda = m + \omega. \quad (\text{Б.9})$$

Получаем, что

$$\langle lj | l'm \rangle = \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m'}^{J\Lambda'} \delta_{\ell l'} \delta_{mm'} = \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m}^{J\Lambda} \delta_{\ell l'} \quad (\text{Б.10})$$

Если эффект дипольного момента существует только в ближней области ($a_\ell^{(lj)} = \delta_{\ell l}$), то матрица перехода

$$\begin{aligned}
\langle lj | l'm \rangle &= \int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_\Omega Z_{lj}^{\text{IBO}} Z_{l'm}^{\text{BO}*} d\Omega d\varphi d\theta = \\
&\int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_\Omega \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm'}^{J\Lambda'} Y_{lm'}(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \\
&\sum_{\ell'=|m|}^\infty a_{\ell'}^{(l'm)} Y_{\ell'm}^*(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega d\varphi d\theta = \\
&\sum_{m'} \sum_{\ell'=|m|}^\infty a_{\ell'}^{(l'm)} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm'}^{J\Lambda'} \int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} Y_{lm'}(\theta, \varphi) Y_{\ell'm}^*(\theta, \varphi) d\varphi d\theta \\
&\int_\Omega \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega.
\end{aligned} \tag{B.11}$$

Пользуясь выражениями (Б.8) и (Б.9) получаем

$$\langle lj | l'm \rangle = \sum_{m'} \sum_{\ell'=|m|}^\infty a_{\ell'}^{(l'm)} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm'}^{J\Lambda'} \delta_{\ell' l} \delta_{mm'} = \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} a_l^{(l'm)} C_{j\omega lm}^{J\Lambda}. \tag{B.12}$$

Наконец, если эффект дипольного момента существует как в ближней области, так и в дальней, то матрица перехода

$$\begin{aligned}
\langle lj | l'm \rangle &= \int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_\Omega Z_{lj}^{\text{IBO}} Z_{l'm}^{\text{BO}*} d\Omega d\varphi d\theta = \\
&\int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} \int_\Omega \sum_{\ell} a_\ell^{(lj)} \sum_{m'} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm'}^{J\Lambda'} Y_{lm'}(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \\
&\sum_{\ell'=|m|}^\infty a_{\ell'}^{(l'm)} Y_{\ell'm}^*(\theta, \varphi) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega d\varphi d\theta = \\
&\sum_{\ell} \sum_{m'} \sum_{\ell'=|m|}^\infty a_{\ell'}^{(l'm)} a_\ell^{(lj)} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega lm'}^{J\Lambda'} \int_0^\pi \sin \theta \int_0^{2\pi} Y_{lm'}(\theta, \varphi) Y_{\ell'm}^*(\theta, \varphi) d\varphi d\theta \\
&\int_\Omega \Phi_{M,\Lambda'}^J(\Omega) \Phi_{M,\Lambda}^{J*}(\Omega) d\Omega
\end{aligned} \tag{B.13}$$

Пользуясь выражениями (Б.8) и (Б.9) получаем

$$\langle lj | l'm \rangle = \sum_{\ell} \sum_{m'} \sum_{\ell'=|m|}^{\infty} a_{\ell'}^{(l'm)} a_{\ell}^{(lj)} \sqrt{\frac{2j+1}{2J+1}} C_{j\omega\ell m'}^{J\Lambda} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} = \sum_{\ell} a_{\ell}^{(lj)} a_{\ell}^{(l'm)} C_{j\omega\ell m}^{J\Lambda} \quad (\text{Б.14})$$

Список литературы

1. Stebbings R. F., Dunning F. B. Rydberg states of atoms and molecules. Cambridge University Press, 1983.
2. Seaton M. J. Quantum defect theory I. General formulation // Proc. Phys. Soc. (London). 1966. Vol. 88. P. 801.
3. Seaton M. J. Quantum defect theory II. Illustrative one-channel and two-channel problems // Proc. Phys. Soc. (London). 1966. Vol. 88. P. 815.
4. Seaton M. J. Quantum defect theory // Rep. Prog. Phys. 1983. Vol. 46. P. 167–237.
5. Aymar M., Greene C. H., Luc-Koenig E. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms // Reviews of Modern Physics. 1996. Vol. 68. P. 1015.
6. Bente E., Hogervorst W. The $5dnf$ $J = 4$ and 5 autoionising Rydberg series in barium: experiment and MQDT analysis // J. Phys. B. 1989. Vol. 22. P. 2679.
7. Knight R. D. Multichannel-quantum-defect analysis of the odd-parity $J = 0$ spectra of xenon // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 34. P. 3809.
8. Ramswell J. A., Fielding H. H. Angle-resolved spin-orbit autoionization dynamics of Rydberg electron wave packets in Ar: A time-dependent MQDT approach // The Journal of chemical physics. 1998. Vol. 108. P. 7653–7661.
9. Baig M. A., Hanif M., Aslam M., Bhatti S. A. Laser optogalvanic observations and MQDT analysis of $mp5nd$ $J = 3$ autoionizing resonances in Ar, Kr and Xe // J. Phys. B. 2006. Vol. 39. P. 4221.
10. Fano U. Quantum defect theory of l uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment // Phys. Rev. A. 1970. Vol. 2. P. 353.
11. Arif M., Jungen C., Roche A. L. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. P. 4102–4118.
12. Jungen C., Roche A. L., Arif M. The Rydberg spectrum of ArH and KrH: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory // Phil. Trans.

- R. Soc. London Ser. A. 1997. Vol. 355. P. 1481–1504.
13. Jungen C., Roche A. L. Quantum defect theory of dipole-mixed Rydberg states in CaF // Canadian Journal of Physics. 2001. Vol. 79. P. 287.
 14. Ross S., Jungen C. Quantum-defect theory of double-minimum states in H_2 // Physical review letters. 1987. Vol. 59. P. 1297.
 15. Herzberg G., Jungen C. Rydberg Series and Ionization potential of the H_2 molecule // J. Mol. Spectrosc. 1972. Vol. 41. P. 425.
 16. Stolyarov A. V., Child M. S. Radiative properties of diatomic Rydberg states in quantum defect theory. Application to the hydrogen molecule // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. P. 527.
 17. Stolyarov A. V., Pupyshev V. I., Child M. S. Analytical approximations for adiabatic and non-adiabatic matrix elements of homonuclear diatomic Rydberg states. Application to the singlet p-complex of the hydrogen molecule // J. Phys. B. 1997. Vol. 30. P. 3077.
 18. Kirrander A., Child M. S., Stolyarov A. V. Ab initio and quantum-defect calculations for the Rydberg states of ArH // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. Vol. 8. P. 247–255.
 19. Kay J. J., Coy S. L., Wong B. M. et al. A quantum defect model for the s, p, d, and f Rydberg series of CaF // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 114313.
 20. Sprecher D., Jungen C., Merkt F. Spectrum of the Autoionizing Triplet Gerade Rydberg States of H_2 and its Analysis Using Multichannel Quantum-Defect Theory // The Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 117. P. 9462–9476.
 21. Sprecher D., Jungen C., Merkt F. Determination of the binding energies of the np Rydberg states of H_2 , HD, and D_2 from high-resolution spectroscopic data by multichannel quantum-defect theory // The Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 140. P. 104303.
 22. Bell M. B., Avery L. W., Seaquist E. R., Vallee J. P. A New Technique for Measuring Impact broadened Radio Recombination Lines in Hii Regions: Confrontation with Theory at High Principal Quantum Numbers // Publications

- of the Astronomical Society of the Pacific. 2000. Vol. 112. P. 1236–1242.
23. Bell M. B., Avery L. W., MacLeod J. M., Vallee J. P. Sensitive observations of radio recombination lines in Orion and W51: the data and detection of systematic recombination line blueshifts proportional to impact broadening // *Astrophysics and Space Science*. 2011. Vol. 333. P. 377–388.
 24. Bell M. B. More on the narrowing of impact broadened radio recombination lines at high principal quantum number // *Astrophysics and Space Science*. 2012. Vol. 340. P. 127–131.
 25. Yoshida S., Reinhold C. O., Burgdörfer J. et al. Photoexcitation of $n \simeq 305$ Rydberg states in the presence of an rf drive field // *Phys. Rev. A*. 2012. Vol. 86. P. 043415.
 26. Jaksch D., Cirac J. I., Zoller P. et al. Fast Quantum Gates for Neutral Atoms // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. P. 2208–2211.
 27. Protsenko I. E., Raymond G., Schlosser N., Grangier P. Operation of a quantum phase gate using neutral atoms in microscopic dipole traps // *Phys. Rev. A*. 2002. Vol. 65. P. 052301.
 28. Tong D., Farooqi S. M., Stanojevic J. et al. Local Blockade of Rydberg Excitation in an Ultracold Gas // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 063001.
 29. Viteau M., Bason M. G., Radogostowicz J. et al. Rydberg Excitations in Bose-Einstein Condensates in Quasi-One-Dimensional Potentials and Optical Lattices // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 060402.
 30. Honer J., Löw R., Weimer H. et al. Artificial Atoms Can Do More Than Atoms: Deterministic Single Photon Subtraction from Arbitrary Light Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 093601.
 31. Gorshkov A. V., Otterbach J., Fleischhauer M. et al. Photon-Photon Interactions via Rydberg Blockade // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107. P. 133602.
 32. Peyronel T., Firstenberg O., Liang Q.-Y. et al. Quantum nonlinear optics with single photons enabled by strongly interacting atoms // *Nature*. 2012. Vol. 488. P. 57.

33. Lee T. E., Häffner H., Cross M. C. Collective Quantum Jumps of Rydberg Atoms // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108. P. 023602.
34. Pritchard J. D., Adams C. S., Mølmer K. Correlated Photon Emission from Multiatom Rydberg Dark States // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108. P. 043601.
35. Safronova U. I., Johnson W. R., Safronova M. S. Excitation energies, polarizabilities, multipole transition rates, and lifetimes of ions along the francium isoelectronic sequence // *Phys. Rev. A.* 2007. Vol. 76. P. 042504.
36. Safronova U. I., Safronova M. S. Correlation and relativistic effects in actinide ions // *Phys. Rev. A.* 2011. Vol. 84. P. 052515.
37. Safronova M. S., Safronova U. I. Relativistic many-body calculation of energies, oscillator strengths, transition rates, lifetimes, polarizabilities, and quadrupole moment of a Fr-like Th iv ion // *Phys. Rev. A.* 2013. Vol. 87. P. 062509.
38. Chupka W. A. Factors affecting lifetimes and resolution of Rydberg states observed in zero-electron-kinetic-energy spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 4520.
39. Merkt F., Softley T. P. Final-state interactions in the zero-kinetic-energy-photoelectron spectrum of H_2 // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. P. 4149.
40. Vrakking M. J. J., Lee Y. T. Enhancements in the lifetimes of NO Rydberg states in dc electric fields: Implications for zero-electron-kinetic-energy photoelectron spectroscopy experiments // *Phys. Rev. A.* 1995. Vol. 51. P. R894—R897.
41. Schlag E. W. ZEKE Spectroscopy // *Adv. Chem. Phys.* 1997. Vol. 101. P. 607–624.
42. Muller-Dethlefs K., Schlag E. W. High-resolution zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy of molecular systems // *Annual Review of Physical Chemistry.* 1991. Vol. 42. P. 109–136.
43. Muller-Dethlefs K., Schlag E. W. hemical applications of zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy // *Angewandte Chemie International Edition.* 1998. Vol. 37. P. 1346–1374.

44. Nemeth G. I., Selzle H. L., Schlag E. W. Magnetic ZEKE experiments with mass analysis // Chemical physics letters. 1993. Vol. 215. P. 151–155.
45. Chakraborty S., Biswas N., Wategaonkar S. Zero kinetic energy photoelectron spectroscopic investigations of hydroquinone isomers // Journal of the Indian Institute of Science. 2013. Vol. 85. P. 381.
46. Chakraborty S., Biswas N., Wategaonkar S. Zero kinetic energy photoelectron spectroscopic investigations of hydroquinone isomers // Journal of the Indian Institute of Science. 2013. Vol. 85. P. 381.
47. Wang Y. H., Teranishi Y., Mineo H. et al. Theoretical studies of ZEKE spectroscopy and dynamics of high Rydberg states // Chemical Physics Letters. 2010. Vol. 486. P. 104–109.
48. Wang Y. H., Mineo H., Chao S. D. et al. Theoretical studies of ZEKE spectroscopy and dynamics of high Rydberg states // The Journal of chemical physics. 2011. Vol. 134. P. 064316.
49. Wu L., Liu Y., Zhang C. et al. Mass-analyzed threshold ionization of an excited state of lanthanum dioxide // The Journal of chemical physics. 2012. Vol. 137. P. 034307.
50. Armentano A., Tong X., Riese M. et al. Mass analyzed threshold ionization spectra of phenolAr₂: ionization energy and cation intermolecular vibrational frequencies // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13. P. 6071–6076.
51. Tzeng S. Y., Wu J. Y., Zhang S., Tzeng W. B. Resonant two-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy of 1-fluoronaphthalene and 2-fluoronaphthalene // Journal of Molecular Spectroscopy. 2012. Vol. 281. P. 40–46.
52. Choi K.-W., Choi S., Baek S., Kim S. Pulsed-field ionization spectroscopy of high Rydberg states ($n = 50 - 200$) of bis(β^6 -benzene)chromium // J. Chem. Phys. 2007. Vol. 126. P. 034308.
53. Keele J. A., Hanni M. E., L.Woods S. et al. Properties of Fr-like Th³⁺ from spectroscopy of high- L Rydberg levels of Th²⁺ // Phys. Rev. A. 2011. Vol. 83.

- P. 062501.
54. Keele J. A., Smith C. S., Lundeen S. R., Fehrenbach C. W. Properties of Fr-like Th^{3+} from rf spectroscopy of high- L Th^{2+} Rydberg ions // *Phys. Rev. A*. 2013. Vol. 88. P. 022502.
 55. Civis S., Ferus M., Chernov V. E., Zanozina E. M. Infrared transitions and oscillator strengths of Ca and Mg // *Astronomy and Astrophysics*. 2013. Vol. 554. P. A24.
 56. Civis S., Ferus M., Kubelik P. et al. Li I spectra in the 4.65 – 8.33 micron range: high- L states and oscillator strengths // *Astronomy and Astrophysics*. 2012. Vol. 545. P. A61.
 57. Civis S., Ferus M., Kubelik P. et al. Potassium spectra in the 700 – 7000 cm^{-1} domain: Transitions involving f -, g -, and h -states // *Astronomy and Astrophysics*. 2012. Vol. 541. P. A125.
 58. Gottlieb C. A., Gottlieb E. W., Litvak M. M. et al. Observations of interstellar sulfur monoxide // *The Astrophysical Journal*. 1978. Vol. 219. P. 77–94.
 59. Loren R. B., Mundy L. G. The methyl cyanide hot and warm cores in Orion-S-tatistical equilibrium excitation models of a symmetric-top molecule // *The Astrophysical Journal*. 1984. Vol. 286. P. 232–251.
 60. Sutton E. C., Blake G. A., Masson C. R., Phillips T. G. Molecular line survey of Orion A from 215 to 247 GHz // *The Astrophysical Journal Supplement Series*. 1985. Vol. 58. P. 341–378.
 61. Broadfoot A. L., Belton M. J. S., Takacs P. Z. et al. Extreme ultraviolet observations from Voyager 1 encounter with Jupiter // *Science*. 1979. Vol. 204. P. 979–982.
 62. Sandel B. R., Shemansky D. E., Broadfoot A. L. Extreme ultraviolet observations from Voyager 2 encounter with Jupiter // *Science*. 1979. Vol. 206. P. 962–966.
 63. Becker K., Wijngaarden W. V., McConkey J. W. Dissociative excitation of SO_2 by controlled electron impact // *Planetary and Space Science*. 1983. Vol. 31.

- P. 197–206.
64. Wayne R. P. Chemistry of atmospheres. Clarendon Press, Oxford (UK), 1991.
 65. Dorofeev D. L., Elfimov S. V., Zon B. A. Quantum defects of nonpenetrating Rydberg states of the SO molecule in adiabatic and nonadiabatic regions of the spectrum // Phys. Rev. A. 2012. Vol. 85. P. 022509.
 66. Elfimov S. V., Dorofeev D. L., Zon B. A. Multichannel quantum defect theory for polar molecules // Phys. Rev. A. 2014. Vol. 89. P. 022507.
 67. Elfimov S. V., Dorofeev D. L., Knyazev M. Y., Zon B. A. Dipole anomalies in Rydberg spectra of polar molecules // 22nd Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy (HRMS 2011) 29 August - 02 September, Dijon, France: Book of Abstracts. 2011. P. 442.
 68. Елфимов С. В., Дорофеев Д. Л., Зон Б. А. Ридберговские состояния полярных молекул: границы применимости прямого и обратного приближений Борна-Оппенгеймера // XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX) 23 - 27 Сентября, 2013, Воронеж, Россия: Сборник тезисов докладов. 2013. С. 197.
 69. Greene C. H., Fano U., Strinati G. General form of the quantum-defect theory // Phys. Rev. A. 1979. Vol. 19. P. 1485.
 70. Greene C. H. Generalized quantum defects: Their variations with energy and radius // Phys. Rev. A. 1979. Vol. 20. P. 656.
 71. Jungen C., Dill D. Quantum-defect functions. Interconverters of electronic and nuclear motion. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73. P. 3338.
 72. Stolyarov A. V., Child M. S. Analog of the Hellmann-Feynman theorem in multichannel quantum-defect theory // Phys. Rev. A. 2001. Vol. 63. P. 052510.
 73. Зон Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 36.
 74. Watson J. K. G. Effects of a core electric dipole moment on Rydberg states // Mol. Phys. 1994. Vol. 81. P. 227.
 75. Zon B. A. A new solution of the Schrodinger equation: an electron in Coulomb

- and rapidly rotating dipole fields // Phys. Lett. A. 1995. Vol. 203. P. 373.
76. Chernov V. E., Dorofeev D. L., Zon B. A. Diabatic Rydberg states in polar molecules with a complex core // J. Phys. B. 1999. Vol. 32. P. 967.
 77. Дорофеев Д. Л., Зон Б. А. Квантовые эффекты в ридберговских спектрах полярных молекул // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. С. 882–890.
 78. Akindinova E. V., Chernov V. E., Kretinin I. Y., Zon B. A. Molecular polarizability in quantum defect theory: Non-polar molecules // Journal of Computational Methods in Science and Engineering. 2009. Vol. 9. P. 49–67.
 79. Бутырский А. М., Зон Б. А. Электронная поляризуемость молекул в теории квантового дефекта // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. С. 415.
 80. Akindinova E. V., Chernov V. E., Kretinin I. Y., Zon B. A. Molecular polarizability in quantum defect theory: polar molecules // Phys. Rev. A. 2010. Vol. 81. P. 042517.
 81. Raouafi S., Jeung G.-H., Jungen C. The Electronic Structure of CaCl: Calculation by R Matrix and Generalized Quantum Defect Theory // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol. 196. P. 248.
 82. Jakubek Z. J., Field R. W. Core-penetrating Rydberg series of BaF: *s p d f* supercomplexes // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 2167.
 83. Jakubek Z. J., Field R. W. Core-Penetrating Rydberg Series of BaF: New Electronic States in the $n^* = 4$ Region // J. Mol. Spectrosc. 1996. Vol. 179. P. 99.
 84. Jakubek Z. J., Field R. W. Rydberg series of BaF: perturbation-facilitated studies of core-non-penetrating states // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 1997. Vol. 355. P. 1507.
 85. Jakubek Z. J., Field R. W. Core-Penetrating Rydberg Series of BaF: Single-State and Two-State Fits of New Electronic States in the $4.4 < n^* < 14.3$ Region // J. Mol. Spectrosc. 2001. Vol. 205. P. 197.
 86. Li J., Liu Y., Moss D. B. et al. Double-Resonance Spectroscopic Studies of Core-Penetrating Rydberg States of CaCl // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol.

193. P. 403.
87. Clevenger J. O., Harris N. A., Field R. W., Li J. The Predissociation Mechanism for Σ^+ Rydberg States of CaCl // J. Mol. Spectrosc. 1999. Vol. 193. P. 412.
88. Kay J. J., Altunata S. N., Coy S. L., Field R. W. Resonance between electronic and rotational motions in Rydberg states of CaF // Molecular Physics. 2007. Vol. 105. P. 1661–1673.
89. Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. Т.1,2: Пер. с англ. - М: Мир, 1984.
90. Kornev A. S., Zon B. A. Rydberg spectra of atoms and positive ions in the Thomas–Fermi model // J. Phys. B. 2003. Vol. 36. P. 4027.
91. Eyler E. E. Autoionization of nonpenetrating Rydberg states in diatomic molecules // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 34. P. 2881.
92. Danilyan A. V., Chernov V. E. Rotational Rydberg states of polar molecules: Hund’s classification and Zeeman effect // Opt. Spektrosc. 2008. Vol. 104. P. 21.
93. Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента: аппарат неприводимых тензоров, сферические функции, $3nj$ -символы. Ленинград : Наука, 1975.
94. Zare R. N. Angular Momentum. Wiley N.Y., 1988.
95. Chernov V. E., Kiyani I. Y., Helm H., Zon B. A. Induced dipole effect in strong-field photodetachment of atomic negative ions // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 71. P. 033410.
96. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Москва: Наука, 1989.
97. Midda S., Dasa A. K. Molecular properties of selected diatomic molecules of astrophysical interest // Eur. Phys. J. D. 2003. Vol. 27. P. 109–113.
98. NIST atomic spectra database data. <http://physics.nist.gov>.
99. Дорофеев Д. Л. Возмущенные ридберговские состояния: Кандидатская

диссертация / Воронежский государственный университет. 1998.

100. Базь А. И., Зельдович Я. Б., Переломов А. М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. Москва: Наука, 1971.
101. Whittaker E. T., Watson G. N. A Course of Modern Analysis. Cambridge University Press, 1927.