МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет *физический*

Кафедра *теоретической физики*

Силы осцилляторов для ридберговских состояний молекул NaHe, CaF и NeH

Бакалаврская работа

03.03.02

физика

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Зав. кафедрой |  | д.ф.м.н., профессор | Копытин Игорь Васильевич |
| Обучающийся |  |  | Червинская Анастасия Сергеевна |
| Руководитель |  | к.ф.м.н., доцент | Дорофеев Дмитрий Львович |

Воронеж 2016

**Содержание**

[Введение 3](#_Toc453749978)

[Глава 1. Прямое приближение Борна-Оппенгеймера. 6](#_Toc453749979)

[1.1 Приближение Борна-Оппенгеймера. Границы применимости. 6](#_Toc453749980)

[1.2 Задача о ридберговском электроне в кулон-дипольном потенциале. 7](#_Toc453749981)

[1.2.1 Угловая часть 8](#_Toc453749982)

[1.2.2 Радиальная часть 11](#_Toc453749983)

[1.2.2.1 Свойства M- и W- функций Уитеккера 11](#_Toc453749984)

[1.2.2.2 Теоретический вывод радиальной функции 12](#_Toc453749985)

[1.2.2.3 Модельный потенциал Саймонса 13](#_Toc453749986)

[1.2.2.4 Метод Бейтс-Дамгард 15](#_Toc453749987)

[1.3 Вычисление сил осцилляторов 18](#_Toc453749988)

[1.3.1 Понятие силы осциллятора. Переходы между состояниями дискретного спектра. 18](#_Toc453749989)

[1.3.2 Расчет угловой части дипольного матричного элемента 18](#_Toc453749990)

[1.4 Потенциал реальных двухатомных систем. Двухцентровый потенциал. 20](#_Toc453749991)

[Глава 2 Расчет сил осцилляторов 23](#_Toc453749992)

[2.1 Расчеты ab initio 23](#_Toc453749993)

[2.2 Определение применимости прямого приближения Борна-Оппенгеймера. 24](#_Toc453749994)

[2.3 Значения сил осцилляторов для молекулы NaHe. Запрещенные переходы. 25](#_Toc453749995)

[2.4 Значения сил осцилляторов для молекулы CaF. Запрещенные переходы. 29](#_Toc453749996)

[2.4 Значения сил осцилляторов для молекулы NeH. Запрещенные переходы. 32](#_Toc453749997)

[Заключение 36](#_Toc453749998)

[Список литературы: 37](#_Toc453749999)

# Введение

Спектроскопия высоковозбужденных состояний представляет собой важную область атомной и молекулярной спектроскопии. Высоковозбужденными считают состояния, энергии которых близки к энергиям ионизации системы.

Также такие состояния называют ридберговскими. 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 монопольный кулоновский потенциал, тогда как вклад высших мультипольных компонент относительно невелик. По этой причине состояние ридберговского электрона близко к водородоподобному, отличие от которого характеризуется поправкой к главному квантовому числу ридберговского электрона, называемой квантовым дефектом. Таким образом, именно анализ квантовых дефектов ридберовских состояний позволяет получить информацию о свойствах остова системы[1].

Теория квантового дефекта (Quantum Defect Theory - QDT) является наиболее удобным методом исследования ридберговских состояний. QDT находит широкое применение в самых различных приложениях атомно- молекулярной спектроскопии, от идентификации спектроскопических данных и высокоточных методов расчетов потенциала ионизации, до описания автоионизации и рассеяния электронов на атомах и ионах. В формализме QDT считается, что ридберговский электрон большую часть времени проводит вдали от атомного или молекулярного остова на рас- стоянии , значительно превышающем характерный радиус остова . При этом взаимодействие электрона с остовом можно считать почти кулоновским; его отличие от кулоновского возникает лишь при и учитывается квантовым дефектом, входящим в формулу Ридберга для энергетических уровней:

В работах Бейтса и Дамгаард был предложен метод расчета сил осцилляторов связанных состояний для простых атомных систем. Таким образом, метод QDT дает также возможность простого расчета сил осцилляторов для электронных переходов, что и было использовано в настоящей работе

Альтернативный QDT метод вычисления сил осцилляторов связан с использованием модельного потенциала, впервые предложенного в работах Simons (1971) и Martin (1975).

Ридберговский электрон с достаточно большим угловым моментом значительную часть времени проводит на далеком расстоянии от молекулярного остова. Поэтому на движение электрона оказывают влияние лишь дальнодействующие компоненты остовного потенциала. Эта концепция известна как модель дальнего взаимодействия (long-range interaction model). Кроме кулоновского поля молекулярного остова, роль такого дальнодействующего потенциала в полярных молекулах будет играть дипольный момент остова. Поэтому теория ридберговских состояний в полярных молекулах должна быть основана на корректном учете дипольного момента остова[2].

Теоретическое описание атомных и молекулярных ридберговских состояний весьма важна для интерпретации спектров астрономических объектов[3], в особенности инфракрасной части спектра. В лабораторных условиях ридберговские состояния получают вплоть до значений главного квантового числа 𝑛 ≃ 300[4]. Высокая чувствительность ридберговских состояний к внешним полям и их дальнодействующие взаимодействия являются очень привлекательными для технологических приложений, например, таких как квантовые вычисления[5].

К сожалению, традиционные техники компьютерного расчета атомных систем (решения уравнений Хартри-Фокка и т.д.) являются неэффективными для расчета спектра и волновых функций высоковозбужденных состояний. Из-за этого необходимо пользоваться техникой, основанной на методе квантового дефекта[7].

Лазерная абляция в металлах недавно сделала возможным погружение атомов различных металлов и небольших кластеров таких атомов в гелиевые нанокапли. Их спектры определяются с использованием лазерно-индуцированной флюоресценции.

За прошедшие годы были получены и исследованы в инфракрасной и видимой области различные молекулы в гелиевых каплях, начиная с ионов металла до больших органических молекул, а также ряд Ван-дер-Вальсовых комплексов и даже большие кластеры металла. Комплексы MHe+ (M=Li, Na, K) представляют большой интерес. Их изучение важно для понимания процессов, происходящих в плазме, явления нуклеации, фазовых переходов и структур, образующихся в атмосфере.[6]

Цель работы – расчет сил осцилляторов для молекул NaHe, NeH и CaF.

В рамках данной цели можно выделить следующие конкретные задачи:

1. Рассмотрение задачи об заряженной частице в кулон-дипольном поле. Разделение переменных в уравнении Шредингера.
2. Рассмотрение и анализ теоретических методов расчета матричных элементов (радиальных и угловых частей)
3. Расчет (ab initio) дипольных и квадрупольных моментов исследуемых молекул
4. Расчет (на основе метода QDT) сил осцилляторов исследуемых молекул.

# Глава 1. Прямое приближение Борна-Оппенгеймера.

## 1.1 Приближение Борна-Оппенгеймера. Границы применимости.

Движение электрона в непроникающем ридберговском состоянии описывается его дальнодействующим взаимодействием с остовом, а именно, взаимодействием с кулоновским потенциалом, комбинированным с потенциалом свободно вращающегося диполя. Для анализа этого взаимодействия мы будем использовать приближение Борна-Оппенгеймера, 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.

Сразу поговорим о границах применимости такого приближения. В прямом приближении Борна-Оппенгеймера момент импульса ридберговского электрона сильно связан с осью симметрии остова. Это имеет место, когда прецессия орбиты ридберговского электрона имеет более высокую частоту, чем вращение молекулы в целом.[8]

Здесь - вращательная константа в операторе центробежной энергии ядер

𝐽 – полный момент молекулы (исключая спин ридберговского электрона), 𝑛 – главное квантовое число, 𝜇 – квантовый дефект.

сдвиг энергии уровня.

## 1.2 Задача о ридберговском электроне в кулон-дипольном потенциале.

С учетом дипольного взаимодействия мы можем записать гамильтониан ридберговской системы таким образом:

При выборе сферической системы координат, в которой ось z сонаправлена с направлением дипольного момента, уравнение Шредингера будет выглядеть так (используем атомную систему единиц):

Разделим переменные

Введем функции [8], которые удовлетворяют уравнению

Теперь мы можем рассматривать отдельно уравнения на угловую и радиальную часть:

### 1.2.1 Угловая часть

Разложим на сферические гармоники [8]

Нам необходимо определить коэффициенты . Чтобы найти эти коэффициенты, подставим разложение (2.1.1) в уравнение (2.4)

Умножим на и проинтегрируем

Воспользуемся известным алгебраическим свойством сферических функций:

Вычислим отдельно интеграл , подставив

При подстановке в , получаем.

Мы получили систему линейных алгебраических уравнений, которую можно решить в любом математическом пакете.

Приведем графики функций при различных значениях дипольного момента:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Сферическая функция | - функция  d = 1 |
| l = 0  m = 0 |  |  |
| l = 1  m = 0 |  |  |
| l = 2  m = 0 |  |  |
| l = 1  m = 1 |  |  |
| l = 1  m = 2 |  |  |
| l = 2  m = 2 |  |  |

### 1.2.2 Радиальная часть

Т.к. уравнение на радиальную часть как в кулоновском, как и в кулон-дипольном случае можно свести к уравнению на фукцию Уитеккера, рассмотрим некоторые свойства этих функций, которые в дальнейшем будут нам полезны.

#### 1.2.2.1 Свойства M- и W- функций Уитеккера

а) Уравнение на функции Уитеккера [9]

б)

В случае, если

Иначе

в)

В случае, если

#### 1.2.2.2 Теоретический вывод радиальной функции

Рассмотрим радиальное уравнение.

Легко можно видеть, что по виду оно абсолютно аналогично соответствующему кулоновскому уравнению, с заменой . – собственное значение уравнения на угловую часть. Соответственно, решения будут такие же по виду.

Введем понятие – квазиугловой момент.

Приведем таблицу значений в зависимости от значений дипольного момента

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *d* | *m = 0* | | | *m = 1* | | *m = 2* |
| *l = 0* | *l = 1* | *l = 2* | *l = 1* | *l = 2* | *l = 2* |
| 0,2 | -0,02715 | 1,00524 | 2,00076 | 0,997334 | 2,00038 | 1,99924 |
| 0,4 | -0,11636 | 1,01989 | 2,00306 | 0,989341 | 2,0015 | 1,99695 |
| 0,6 | -0,33328 | 1,04134 | 2,00694 | 0,976038 | 2,00329 | 1,99315 |
| 0,8 | - | 1,06655 | 2,01244 | 0,957442 | 2,00567 | 1,98783 |
| 1,0 | - | 1,09285 | 2,01961 | 0,933563 | 2,00851 | 1,98101 |
| 1,2 | - | 1,11824 | 2,02852 | 0,904393 | 2,01168 | 1,97268 |
| 1,4 | - | 1,1413 | 2,03918 | 0,869881 | 2,01501 | 1,96287 |
| 1,6 | - | 1,16111 | 2,05158 | 0,829924 | 2,01835 | 1,95158 |
| 1,8 | - | 1,17709 | 2,06566 | 0,784337 | 2,02156 | 1,93883 |
| 2,0 | - | 1,1889 | 2,08132 | 0,732823 | 2,02448 | 1,92462 |

Таблица 1.

Для того, чтобы выполнялись граничные условия при , необходимо, чтобы между и выполнялось соотношение (см. свойство (в) п. 1.2.2.1).

Учитывая, что ,

Для квантового дефекта тогда получим выражение

При использовании исключительно теоретических построений возникает следующая проблема: рассчитанные квантовые дефекты включают в себя только дипольную часть и не учитывают короткодействующую часть потенциала.

#### 1.2.2.3 Модельный потенциал Саймонса

Эмпирически наблюдаемый квантовый дефект можно учесть, рассматривая модельный потенциал следующего вида[10]:

*-* параметр, определяемый эмпирически.

Вводя замену , получаем уравнение на

Уравнение имеет следующее решение

Энергия в этом выражении – величина, определяемая экспериментально.

Можно воспользоваться известной формулой

Тогда чтобы обеспечить сходимость – функции Уитеккера на бесконечности,

*–* целое число

Обсудим более подробно проблему выбора K.

Т.к. при малых *r* центростремительный член преобладает в *V(r)*, Саймонс в оригинальной статье [10, стр. 646] предлагает определить *K* таким образом, чтобы был минимальным.

Тогда

*–* ближайшее к целое число.

В статье 1995 года [11, стр. 311] Мартин, довольно подробно обсуждая проблему выбора , указывает на то, что количество узлов радиальной функции равно   
.

С математической точки зрения допустимы следующие значения *k*

В качестве возможного выбора Мартин приводит . В этом случае количество узлов в волновой функции такое же, как у соответствующей волновой функции атома водорода.

В собственной работе Мартин использует для . В этом случае радиальная волновая функция при не имеет узлов.

В статье 2002 года [12, стр.75] Алчеев, также обсуждая проблему выбора k, использует для него следующее выражение.

Алчеев определяет таким образом:

*–* количество заполненных электронных оболочек.

Можно сделать вывод, что рассмотренные авторы определяют параметр k существенно по-разному, хотя результат расчета радиального матричного элемента может сильно зависеть от этого параметра.

#### 1.2.2.4 Метод Бейтс-Дамгард

В методе, предложенном в статье Бейтса-Дамгард 1949 года [13], потенциал заменяется на

При этом энергия, входящая в уравнение, не является его собственным значением, а является экспериментально измеренной величиной.

– энергия, измеренная экспериментальным образом

Решение должно удовлетворять граничным условиям

Т.к. - не собственное значение дифференциального уравнения, решение будет расходиться при .

Для нас наиболее подходящим будет решение

При этом нормировочный фактор будет:

В наших расчетах .

Конечный вид радиальной части будет следующим:

Нормировочный фактор был предложен и выведен Ситоном в статье 1958 [14].

Рассмотрим отдельно проблему с невыполнением граничных условий   
(при

Данную проблему можно решить путем введения эффективного радиуса, который представляет собой классическую точку поворота [15].

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | |
|  | |  |

**Сводная таблица (для радиальной части)**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | **Особенности** | **Нижний предел интегрирования** |
| **Модельный потенциал Саймонса** |  |  | Нужно подбирать k | **0** |
| **Метод Бейтса-Дамгаард** |  |  | Расходится в 0 |  |

**Таблица 2.**

**Сравнение графиков (нормированных) радиальных функций, построенных различными способами**

**(NaHe, n = 3, l = 1, m = 0)**



|  |  |
| --- | --- |
|  | Модельный потенциал Саймонса |
|  | Метод Бейтса-Дамгард |

**(NaHe, n = 3, l = 0, m = 0)**



|  |  |
| --- | --- |
|  | Модельный потенциал Саймонса |
|  | Метод Бейтса-Дамгард |

## 1.3 Вычисление сил осцилляторов

### 1.3.1 Понятие силы осциллятора. Переходы между состояниями дискретного спектра.

Для перехода из состояния *a* в состояние *b* сила осциллятора определяется как [16]

Суммирование производится по всем электронам.

Вероятность перехода *a* в состояние *b,* для которых , определяется через силу осциллятора таким образом:

- постоянная тонкой структуры

*–* атомная единица времени

Так как волновая функция разделяется на радиальную и угловую части, мы можем сосчитать отдельно угловой и радиальный матричный элементы

Для нашей системы сила осциллятора будет выглядеть таким образом:

### 1.3.2 Расчет угловой части дипольного матричного элемента

Посчитаем дипольный матричный элемент .

Угловая часть нашей волновой функции есть диполь-сферическая функция. Угловые части радиус-вектора выражается через сферические гармоники . Сосчитаем матричный элемент следующего вида:

Отдельно вычислим входящий в данное выражение интеграл.

Теперь, подставив (3.2.2) в (3.2.1) и воспользовавшись известными выражениями угловой части радиус-вектора через сферические гармоники, можем вычислить угловую часть дипольного матричного элемента.

Теперь вычислим квадрат модуля угловой части дипольного матричного элемента, получив такое конечное выражение:

Множитель соответствует необходимости учитывать двукратное вырождение системы при . [12]

## 1.4 Потенциал реальных двухатомных систем. Двухцентровый потенциал.

Рис. 1.

0

Ридберговское состояние двухатомной системы можно представить, как ион с двумя зарядовыми центрами и удаленный от него электрон.

Рассмотрим, как выглядит потенциал системы из двух зарядов, удаленных друг от друга на расстояние *l*, с суммарным зарядом *Z* = 1. Система изображена на рис.1.

Потенциал такой системы можно представить в виде суммы кулоновского и дипольного потенциала. Рассчитаем дипольный и квадрупольный моменты такой системы.

Мы решали задачу о ридберговском электроне в дипольном приближении, поэтому, пользуясь неинвариантностью высших мультипольных моментов системы в зависимости от выбора системы отсчета, выберем систему отсчета таким образом, чтобы квадрупольный член был равен 0.

Обратим внимание на то, что если оба заряда системы положительны, выбрать таким образом систему отсчета не удается.

Рассчитав, где должна находиться точка отчета, определим дипольный момент.

Рассмотрим такую систему отсчета, центр которой находится посередине двух зарядов. Рассмотрим мультипольные моменты относительно такой системы отсчета.

Рассмотрим комбинацию .

– эффективный дипольный момент, инвариантный относительно выбора системы отсчета. Обратим внимание на то, что такая комбинация существует только в том случае, если **.**

На рис. 2 (а,б) приведено сравнение двухцентрового потенциала с дипольным, построенным таким образом.

|  |  |
| --- | --- |
| а) Двухцентровый потенциал | б) Двухцентровый потенциал |
| Рис.2 | |

# Глава 2 Расчет сил осцилляторов

## 2.1 Расчеты ab initio

В работе мы планируем исследовать молекулы NaHe, CaF, NeH. Часть параметров, которые нам необходимы для использования метода QDT, мы можем узнать, произведя компьютерный расчет ab initio основного состояния ионов соответствующих молекул. Такими параметрами являются вращательные константы, дипольные и квадрупольные моменты. Будем использовать для этого программы Gaussian 09W и GaussView 5.0.

Пример кода программы для расчета оптимальной конфигурации иона NaHe+.

#p opt MP4/aug-cc-pV5Z

NaHe

1 1

Na

He 1 R

R 2.31

Видно, что производится оптимизация межъядерного расстояния в ионе NaHe+ методом Мольера–Плиссе 4-го порядка (MP4) с используемым базисом aug-cc-pV5Z. Для молекулы CaF были использованы экспериментальные результаты, полученные Jungen в 2001 году.

Приведем для каждого иона сводную таблицу полученных результатов.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Метод расчета** | **Базис** | **B (а.е.)** | **Дипольный момент, a.u.** | **Квадрупольный момент, a.u.** | **Эффективный дипольный момент, a.u.** |
| MP2 | 6-31++g |  | 0,65 | 0,20 | 0,47 |
| MP4 | 6-31++g |  | 0,75 | 0,24 | 0,57 |
| aug-cc-pVTZ |  | *0,60* | *0,30* | 0,24 |
| aug-cc-pV5Z |  | *0,60* | *0,30* | 0,24 |
| HF | 6-31++g |  | *0,75* | *0,24* | 0,57 |
| aug-cc-pVTZ |  | 0,64 | 0,32 | 0,30 |
| CCSD(T) | 6-31++g |  | 0,75 | 0,24 | 0,57 |
| aug-cc-pVTZ |  | 0,64 | 0,32 | 0,30 |

Таблица 4. Ион NaHe+

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Метод расчета** | **Базис** | **B (а.е.)** | **Дипольный момент, a.u.** | **Квадрупольный момент, a.u.** | **Эффективный дипольный момент, a.u.** |
| MP2 | 6-31++g |  | 3,00 | -1,28 | 3,13 |
| MP4 | 6-31++g |  | 3,02 | -1,29 | 3,15 |
| aug-cc-pVTZ | -- |  |  |  |
| aug-cc-pV5Z | -- |  |  |  |
| HF | 6-31++g |  | *2,91* | *-1,26* | 3,04 |
| aug-cc-pVTZ | -- |  |  |  |
| CCSD(T) | 6-31++g |  | 3,00 | -1,29 | 3,12 |
| aug-cc-pVTZ | -- |  |  |  |

Таблица 5. Ион CaF+

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Метод расчета** | **Базис** | **B (а.е.)** | **Дипольный момент, a.u.** | **Квадрупольный момент, a.u.** | **Эффективный дипольный момент, a.u.** |
| MP2 | 6-31++g |  | 1,40 | 0,94 | 1,01 |
| MP4 | 6-31++g |  | 1,40 | 0,94 | 1,01 |
| aug-cc-pVTZ |  | *1,17* | 0,89 | 0,70 |
| aug-cc-pV5Z | --- | *---* | *---* |  |
| HF | 6-31++g |  | *1,35* | *0,90* | 0,97 |
| aug-cc-pVTZ |  | 1,07 | 0,77 | 0,61 |
| CCSD(T) | 6-31++g |  | 1,39 | 0,94 | 1,00 |
| aug-cc-pVTZ |  | 1,10 | 0,81 | 0,64 |

Таблица 6. Ион NeH+

## 2.2 Определение применимости прямого приближения Борна-Оппенгеймера.

Определим, при каких условиях для исследуемых молекул выполняется соотношение , которое позволяет использовать прямое приближение Борна-Оппенгеймера.

Среди серий берем серию с минимальным квантовым дефектом. Квантовый дефект усредняем по *n.* Для каждой молекулы оцениваем *n,* при котором соотношение перестает выполняться.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Молекула** | **µ** | **Серия** | **B (а.е.)** | **n** |
| NaHe | -0,089 | Пd |  | 33 |
| CaF | 0,023 | Δf |  | 30 |
| NeH | -0,039 | Σd |  | 9 |

Таблица 4

Видно, что соотношение перестает выполняться при достаточно больших *n*.

## 2.3 Значения сил осцилляторов для молекулы NaHe. Запрещенные переходы.

**Зависимость квантового дефекта от n для NaHe**

Квантовые дефекты приведены в работе [19]

**Силы осцилляторов (NaHe)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** | **f osc \* 1000 [17]** |
| Σ (3s) → П (3p) | 553 | 561 |
| Σ (3s) → П (4p) | 0,51 | 6,41 |
| Σ (3s) → П (5p) | 1,31 | 1,33 |
| Σ (3s) → П (6p) | 0,163 | 0,165 |
| Σ (3s) → П (7p) | 0,0942 | 0,0947 |
| Σ (3s) → П (8p) | 0,0208 | 0,0215 |
| Σ (3s) → П (9p) | 0,012 | 0,011 |
| Σ (3s) → П (10p) | 0,00652 | 0,00644 |
| Σ (5s) → П (5p) | 1168 | 1190 |
| Σ (5s) → П (6p) | 79,1 | 80,3 |
| Σ (5s) → П (7p) | 23,6 | 24,0 |
| Σ (5s) → П (8p) | 9,47 | 9,64 |
| Σ (5s) → П (9p) | 5,15 | 5,18 |
| Σ (5s) → П (10p) | 2,06 | 2,09 |
| Σ (3p) → Σ (4s) | 157 | 166 |
| Σ (3p) → Σ (5s) | 1,12 | 1,18 |
| Σ (3p) → Σ (6s) | 0,18 | 0,19 |
| Σ (3p) → Σ (7s) | 0,094 | 0,099 |
| Σ (3p) → Σ (8s) | 0,037 | 0,039 |
| П (3p) → Σ (4s) | 133 | 135 |
| П (3p) → Σ (5s) | 3,78 | 3,83 |
| П (3p) → Σ (6s) | 0,351 | 0,355 |
| П (3p) → Σ (7s) | 0,116 | 0,117 |
| П (3p) → Σ (8s) | 0,0285 | 0,0285 |
| П (4p) → Σ (5s) | 279 | 283 |
| П (4p) → Σ (6s) | 18,5 | 18,8 |
| П (4p) → Σ (7s) | 5,95 | 6,04 |
| П (4p) → Σ (8s) | 2,66 | 2,7 |
| П (4p) → Σ (9s) | 1,85 | 1,87 |
| П (4p) → Σ (10s) | 1,11 | 1,13 |
| П (5p) → Σ (6s) | 427 | 434 |
| П (5p) → Σ (7s) | 15,3 | 15,5 |
| П (5p) → Σ (8s) | 4,0 | 4,1 |
| П (5p) → Σ (9s) | 2,90 | 2,94 |
| П (5p) → Σ (10s) | 1,49 | 1,51 |
| П (6p) → Σ (7s) | 569 | 577 |
| П (6p) → Σ (8s) | 20,4 | 20,7 |
| П (6p) → Σ (9s) | 8,83 | 8,95 |
| П (6p) → Σ 10s) | 3,76 | 3,8 |
| П (7p) → Σ (8s) | 703 | 713 |
| П (7p) → Σ (9s) | 33,1 | 33,6 |
| П (7p) → Σ (10s) | 8,83 | 8,95 |
| П (8p) → Σ (9s) | 839 | 852 |
| П (8p) → Σ (10s) | 38,0 | 38,4 |
| П (9p) → Σ (10s) | 980 | 995 |
| Σ (3p) → П (3d) | 470 | 470 |
| Σ (3p) → П (4d) | 41,0 | 41,1 |
| Σ (3p) → П (5d) | 12,4 | 12,4 |
| Σ (3p) → П (6d) | 6,24 | 6,26 |
| Σ (3p) → П (7d) | 2,30 | 2,31 |
| Σ (3p) → П (8d) | 0,814 | 0,814 |
| Σ (3p) → П (9d) | 1,64 | 1,65 |
| Σ (3p) → П (10d) | 1,07 | 1,07 |
| П(3p) → Σ (3d) | 75,7 | 76,4 |
| П(3p) → Σ (4d) | 7,91 | 7,97 |
| П(3p) → Σ (5d) | 3,15 | 3,18 |
| П(3p) → Σ (6d) | 1,60 | 1,62 |
| П(3p) → Σ (7d) | 0,947 | 0,955 |
| П(3p) → Σ (8d) | 0,576 | 0,581 |
| П(3p) → Σ (9d) | 0,414 | 0,418 |
| П(3p) → Σ (10d) | 0,299 | 0,301 |
| П(4p) → Σ (4d) | 70,4 | 71,0 |
| П(4p) → Σ (5d) | 9,24 | 9,32 |
| П(4p) → Σ (6d) | 3,72 | 3,75 |
| П(4p) → Σ (7d) | 2,10 | 2,12 |
| П(4p) → Σ (8d) | 1,25 | 1,26 |
| П(4p) → Σ (9d) | 0,759 | 0,765 |
| П(4p) → Σ (10d) | 0,539 | 0,543 |
| П(5p) → Σ (5d) | 92,9 | 93,7 |
| П(5p) → Σ (6d) | 12,9 | 13 |
| П(5p) → Σ (7d) | 5,29 | 5,33 |
| П(5p) → Σ (8d) | 2,54 | 2,57 |
| П(5p) → Σ (9d) | 1,61 | 1,62 |
| П(5p) → Σ (10d) | 1,07 | 1,08 |

→

**Запрещенные переходы**

|  |  |
| --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** |
| Σ (3s) → Σ (3d) | 0,9753 |
| Σ (3s) → Σ (4d) | 0,2788 |
| Σ (3s) → Σ (5d) | 0,1250 |
| Σ (3s) → Σ (6d) | 0,0684 |
| Σ (3s) → Σ (7d) | 0,0398 |
| Σ (3s) → Σ (8d) | 0,0242 |
| Σ (3s) → П (3d) | 1,5158 |
| Σ (3s) → П (4d) | 0,4192 |
| Σ (3s) → П (5d) | 0,1879 |
| Σ (3s) → П (6d) | 0,1029 |
| Σ (3s) → П (7d) | 0,0598 |
| Σ (3s) → П (8d) | 0,0364 |
| Σ (3d) → Σ (5p) | 0,2894 |
| Σ (3d) → Σ (6p) | 0,0297 |
| Σ (3d) → Σ (7p) | 0,0095 |
| Σ (3d) → Σ (8p) | 0,0045 |
| П (3d) → П (5p) | 0,2008 |
| П (3d) → П (6p) | 0,0222 |
| П (3d) → П (7p) | 0,0072 |
| П (3d) → П (8p) | 0,0034 |

## 2.4 Значения сил осцилляторов для молекулы CaF. Запрещенные переходы.

**Зависимость квантового дефекта от n для CaF**

Квантовые дефекты приведены в работе [18].

**Силы осцилляторов (CaF)**

|  |  |
| --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** |
| Σ (3s) → П (3p) | 540,646 |
| Σ (3s) → П (4p) | 2,63634 |
| Σ (3s) → П (5p) | 0,0852597 |
| Σ (5s) → П (5p) | 895,043 |
| Σ (5s) → П (6p) | 11,6609 |
| Σ (5s) → П (7p) | 1,58738 |
| Σ (5s) → П (8p) | 0,418616 |
| Σ (3p) → Σ (4s) | 41,8333 |
| Σ (3p) → Σ (5s) | 4,96279 |
| Σ (3p) → Σ (6s) | 1,70301 |
| Σ (3p) → Σ (7s) | 0,819515 |
| Σ (3p) → Σ (8s) | 0,467 |
| П (3p) → Σ (4s) | 152,939 |
| П (3p) → Σ (5s) | 14,91 |
| П (3p) → Σ (6s) | 4,91959 |
| П (3p) → Σ (7s) | 2,33021 |
| П (3p) → Σ (8s) | 1,31702 |
| П (4p) → Σ (5s) | 229,818 |
| П (4p) → Σ (6s) | 21,7936 |
| П (4p) → Σ (7s) | 7,18156 |
| П (4p) → Σ (8s) | 3,42319 |
| П (4p) → Σ (9s) | 1,95175 |
| П (4p) → Σ (10s) | 1,23757 |
| П (5p) → Σ (6s) | 306,423 |
| П (5p) → Σ (7s) | 28,415 |
| П (5p) → Σ (8s) | 9,3244 |
| П (5p) → Σ (9s) | 4,45211 |
| П (5p) → Σ (10s) | 2,54893 |
| П (6p) → Σ (7s) | 382,835 |
| П (6p) → Σ (8s) | 34,873 |
| П (6p) → Σ (9s) | 11,3872 |
| П (6p) → Σ 10s) | 5,43507 |
| Σ (3p) → Σ (3d) | 168,154 |
| Σ (3p) → Σ (4d) | 62,9363 |
| Σ (3p) → Σ (5d) | 26,0193 |
| Σ (3p) → Σ (6d) | 13,1257 |
| Σ (3p) → Σ (7d) | 7,60738 |
| Σ (3p) → Σ (8d) | 4,83377 |
| Σ (3p) → Σ (9d) | 3,27671 |
| Σ (3p) → Σ (10d) | 2,33037 |
| Σ (3p) → П (4d) | 595,958 |
| Σ (3p) → П (5d) | 14,7546 |
| Σ (3p) → П (6d) | 2,8325 |
| Σ (3p) → П (7d) | 0,993477 |
| Σ (3p) → П (8d) | 0,46517 |
| Σ (3p) → П (9d) | 0,25745 |
| Σ (3p) → П (10d) | 0,158713 |
| П(3p) → Σ (3d) | 11,3833 |
| П(3p) → Σ (4d) | 8,25686 |
| П(3p) → Σ (5d) | 2,9363 |
| П(3p) → Σ (6d) | 1,40099 |
| П(3p) → Σ (7d) | 0,789283 |
| П(3p) → Σ (8d) | 0,49317 |
| П(3p) → Σ (9d) | 0,330694 |
| П(3p) → Σ (10d) | 0,233431 |
| П(4p) → Σ (4d) | 19,3527 |
| П(4p) → Σ (5d) | 5,63813 |
| П(4p) → Σ (6d) | 2,28707 |
| П(4p) → Σ (7d) | 1,16824 |
| П(4p) → Σ (8d) | 0,688109 |
| П(4p) → Σ (9d) | 0,444106 |
| П(4p) → Σ (10d) | 0,305368 |
| П(5p) → Σ (5d) | 26,1325 |
| П(5p) → Σ (6d) | 4,41627 |
| П(5p) → Σ (7d) | 1,91693 |
| П(5p) → Σ (8d) | 1,01738 |
| П(5p) → Σ (9d) | 0,615726 |
| П(5p) → Σ (10d) | 0,405816 |

→

**Запрещенные переходы**

|  |  |
| --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** |
| Σ (3s) → Σ (3d) | 5,53923 |
| Σ (3s) → Σ (4d) | 0,00732526 |
| Σ (3s) → Σ (5d) | 0,0422292 |
| Σ (3s) → Σ (6d) | 0,0365621 |
| Σ (3s) → Σ (7d) | 0,0269932 |
| Σ (3s) → Σ (8d) | 0,0196354 |
| Σ (3s) → П (4d) | 12,6473 |
| Σ (3s) → П (5d) | 1,82629 |
| Σ (3s) → П (6d) | 0,62719 |
| Σ (3s) → П (7d) | 0,297813 |
| Σ (3s) → П (8d) | 0,167596 |
| Σ (3d) → Σ (5p) | 0,0455569 |
| Σ (3d) → Σ (6p) | 0,0138499 |
| Σ (3d) → Σ (7p) | 0,00634081 |
| Σ (3d) → Σ (8p) | 0,0035161 |

## 2.4 Значения сил осцилляторов для молекулы NeH. Запрещенные переходы.

**Зависимость квантового дефекта от ν для NeH**

Квантовые дефекты приведены в работе [20]

**Силы осцилляторов (NeH)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** | **f osc \* 1000 [12]** |
| Σ (3s) → П (3p) | 166,38 | 150 |
| Σ (3s) → П (4p) | 18,08 | 16,3 |
| Σ (3s) → П (5p) | 5,81 | 5,24 |
| Σ (3s) → Σ (5p) | 7,61 | 5,24 |
| Σ (3s) → Σ (6p) | 3,47 | 2,39 |
| Σ (3s) → Σ (7p) | 1,90 | 1,31 |
| Σ (3s) → Σ (8p) | 1,16 | 0,796 |
| Σ (3p) → Σ (4s) | 105,83 | 72,9 |
| Σ (3p) → Σ (5s) | 1,54 | 1,06 |
| Σ (3p) → Σ (6s) | 0,36 | 0,248 |
| Σ (3p) → Σ (7s) | 0,14 | 0,097 |
| Σ (3p) → Σ (8s) | 0,07 | 0,047 |
| П (3p) → Σ (4s) | 154,18 | 139 |
| П (3p) → Σ (5s) | 0,73 | 0,66 |
| П (3p) → Σ (6s) | 0,12 | 0,112 |
| П (3p) → Σ (7s) | 0,04 | 0,036 |
| П (3p) → Σ (8s) | 0,02 | 0,015 |
| Σ (3p) → Σ (3d) | 322,68 | 323 |
| Σ (3p) → Σ (4d) | 41,36 | 41,4 |
| Σ (3p) → Σ (5d) | 13,79 | 13,8 |
| Σ (3p) → Σ (6d) | 6,44 | 6,45 |
| Σ (3p) → Σ (7d) | 3,59 | 3,59 |
| Σ (3p) → Σ (8d) | 2,22 | 2,22 |
| Σ (3p) → П (4d) | 63,24 | 64,5 |
| Σ (3p) → П (5d) | 21,57 | 22 |
| Σ (3p) → П (6d) | 10,20 | 10,4 |
| Σ (3p) → П (7d) | 5,71 | 5,82 |
| Σ (3p) → П (8d) | 3,56 | 3,63 |
| П(3p) → Σ (3d) | 88,68 | 77,7 |
| П(3p) → Σ (4d) | 9,31 | 8,16 |
| П(3p) → Σ (5d) | 2,81 | 2,46 |
| П(3p) → Σ (6d) | 1,23 | 1,08 |
| П(3p) → Σ (7d) | 0,67 | 0,583 |
| П(3p) → Σ (8d) | 0,40 | 0,353 |

**Запрещенные переходы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Переход** | **f osc \* 1000** | **f osc \* 1000 []** |
| Σ (3s) → Σ (3d) | 2,578 | 3,89 |
| Σ (3s) → Σ (4d) | 0,769 | 1,16 |
| Σ (3s) → Σ (5d) | 0,382 | 0,576 |
| Σ (3s) → Σ (6d) | 0,216 | 0,326 |
| Σ (3s) → Σ (7d) | 0,135 | 0,203 |
| Σ (3s) → Σ (8d) | 0,089 | 0,135 |
| Σ (3s) → П (3d) | 3,602 | 5,13 |
| Σ (3s) → П (4d) | 1,095 | 1,56 |
| Σ (3s) → П (5d) | 0,554 | 0,789 |
| Σ (3s) → П (6d) | 0,317 | 0,451 |
| Σ (3s) → П (7d) | 0,198 | 0,282 |
| Σ (3s) → П (8d) | 0,132 | 0,188 |

# Заключение

В настоящей работе рассмотрена задача о заряженной частице в кулон-дипольном поле в прямом приближении Борна-Оппенгеймера. Рассмотрен процесс вычисления сил осцилляторов для такой частицы и, в частности, вопрос о вычислении радиальных матричных элементов в подобной системе с использованием модельного потенциала Саймонса и метода Бейтса-Дамгард, а также о вычислении угловых матричных элементов. Рассмотрен вопрос о выборе начала отсчета для вычисления дипольного момента у заряженной системы.

Произведены расчеты ab initio несколькими различными методами мультипольных моментов системы и вращательных констант, на основе этих результатов произведен анализ применимости прямого приближения Борна-Оппенгеймера для рассматриваемых молекул NaHe, NeH и CaF. Произведено на основе метода QDT методом Бейтс-Дамгард с учетом дипольного взаимодействия в угловой части вычисление сил осцилляторов для данных молекул, в том числе и сил осцилляторов для запрещенных переходов.

# Список литературы:

1. Елфимов Сергей Викторович. Многоканальная теория квантового дефекта для полярных молекул: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 01.04.05 / Елфимов Сергей Викторович;[Место защиты: Воронежский государственный университет].- Воронеж, 2014.- 95 с.
2. [Алчеев П.Г.](http://xn--90ax2c.xn--p1ai/search/?f_field%5bauthorbook%5d=f/authorbook/%D0%B0%D0%BB%D1%87%D0%B5%D0%B5%D0%B2+%D0%BF.%D0%B3.) Силы осцилляторов электронных переходов между ридберговскими состояниями эксимерных молекул NeH и ArH : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / П.Г. Алчеев
3. 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.

1. Yoshida S., Reinhold C. O., Burgdörfer J. et al. Photoexcitation of   
   *𝑛* *≃* *305* Rydberg states in the presence of an rf drive field // Phys. Rev. A. 2012. Vol. 86. P. 043415
2. Jaksch D., Cirac J. I., Zoller P. et al. Fast Quantum Gates for Neutral Atoms//Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 2208–2211.
3. Yildirim Erol. Accurate determination of the potential energy surface of the potential energy surfaces and the molecular properties for MHe+ (M=Li, Na, K) complexes using quantum mechanical techniques [Текст]: M.Sc Thesis (509031227) / Yildirim Erol; İstanbul Technical University. – İstanbul, 2005. – 86 с.
4. Чернов В. Е. Высоковозбуждённые электронные состояния в малоатомных системах с несферической симметрией : автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук : 01.04.05 / В. Е. Чернов
5. Зон Б. А. Ридберговские состояния в полярных молекулах // ЖЭТФ.

1992. Т. 102. С. 36.

1. Бейтман Г., Эрдейн А., Высшие трансцендентные функции [Текст] / Бейтман Г., Эрдейн А. – Москва: Наука, 1973. – 297 с.
2. Gary Simons, New procedure for generating valence and Rydberg orbitals. Atomic oscillator strengths // J. Chem. Phys. 1974. 60, 645. C.645-649 ;
3. Martin, A.C. Lavin, M. Velasco, M.O. Martin, J. Karwowski, G.H.F. Diercksen, Quantum defect orbital study of electronic transitions in Rydbergmolecules: ammonium and fluoronium radicals //Chemical Physics 202 (1996) C. 307-320
4. P. G. Alcheev, V. E. Chernov, and B. A. Zon Oscillator Strengths for Rydberg States in the Polar Molecule NeH // Journal of Molecular Spectroscopy 211, C. 71–81 (2002)
5. D. Bates and G. Damgaard, The Calculation of the Absolute Strengths of Spectral Lines // Philos. Trans. R. Soc. A 242, 101–122 (1949)
6. Seaton M. J. The quantum defect theory //1958 Mon. Not. R. Astron. Soc. 118. C. 504-518
7. P.G. Alcheev, R.J. Buenker, V.E. Chernov, and B.A. Zon, Oscillator strengths for Rydberg states in ArH calculated in QDT approximation // Journal of Molecular Spectroscopy 218 (2003) C. 190–196
8. M. Seaton, Quantum defect theory // Rep. Prog. Phys. 46, C.167–257 (1983)
9. I. Martin, E. Charro & C. Lavin (2002) Study of Rydberg transitions in NaHe, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 100:4, 465-473
10. M. Arif, Ch. Jungen, and A. L. Roche. The Rydberg spectrum of CaF and BaF: Calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory / M. Arif, Ch. Jungen, and A. L. Roche // The Journal of Chemical Physics. – 1997. - 106, 4102. – С. 4102 - 4118.
11. Theodorakopoulus G. and Petsalakis,. D,// 1993,J. Phys. B: At. Molec. op/.Phys.. 26, 4367.
12. S. Raynor and D. R. Herschbach, //J. Phys. Chem. 86, 3592–3598 (1982).