

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 544.18

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРЕДЕЛЕ ОБЪЕДИНЕННОГО АТОМА¹

© 2024 г. А. С. Лихарев^{а, *}, Е. А. Пазюк^а, А. В. Столяров^а^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: a_lixarev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В рамках одноканальной теории квантового дефекта и аналитической модели остовно-поляризационного потенциала исследовано асимптотическое поведение борн-оппенгеймеровских (БО) потенциальных кривых возбужденных электронных состояний молекулярного водорода на малых и средних межъядерных расстояниях R . Показано, что электронные состояния молекулы H_2 , обладающие *gerade* и *ungerade* симметрией, гладко сходятся в пределе объединенного атома к синглетным и триплетным состояниям гипотетического атома гелия ${}^2He\ I(1,3L)$, находящегося в S, D, G, \dots и P, F, H, \dots состояниях, соответственно. Проведено однозначное отнесение рассматриваемых молекулярных состояний по главному квантовому числу n и угловому моменту ридберговского электрона l , как на диссоциационном пределе $H(1s) + H(nl)$, так при $R \rightarrow 0$. Из анализа формы построенных функций квантового дефекта $\mu_{1\Lambda}(R)$ и степени гладкости их первой производной по R удалось установить места некорректного отнесения БО-энергий, полученных в рамках прецизионных *ab initio* расчетов для состояний с высоким значением l .

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, аналитическая теория квантового дефекта, ридберговские состояния, молекула водорода

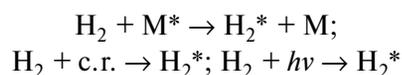
DOI: 10.31857/S0044453724050086, EDN: PJXEWA

ВВЕДЕНИЕ

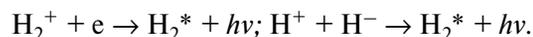
Как известно, молекулярный водород является самой распространенной молекулой Вселенной и ее высоко лежащие электронные состояния играют ключевую роль в реакционной химии высоких энергий. Химические процессы с участием молекулы H_2 интенсивно протекают как в фотодиссоциационных областях межзвездной среды (МЗС), которые образуются за счет энергии излучения зарождающихся звезд [1], так и в лабораторно-контролируемых газоплазменных средах, которые характеризуются высокими значениями поступательной и электронной температуры [2].

Возбужденные электронные состояния молекулы H_2 активно образуются в газовой фазе МЗС и на поверхности космических пылинок [3] в процессе ее неупругого столкновения с тяжелыми нейтральными частицами M^* в ударных волнах, возникающих при взрывах сверхновых. Кроме того, молекулы водорода интенсивно возбуждаются при взаимодействии с космическими лучами (ионами и электронами, движущимися в МЗС со скоростью близкой

к скорости света) и при поглощении высоко энергетичных фотонов (лежащих в рентгеновской области спектра и в области вакуумного ультрафиолета):



Возбужденные электронные состояния молекулы H_2 наиболее эффективно образуются в процессах столкновительно-ионизационной рекомбинации, приводящей к нейтрализации молекулярных ионов водорода H_2^+ при столкновении со свободными электронами и/или катионов и анионов атома водорода друг с другом:



Достоверные знания об энергетических, радиационных и столкновительных процессах, протекающих с участием высоко возбужденных электронных состояний молекулы H_2 в газовой фазе, оказывают критически важными для количественного описания подавляющего большинства астрофизических явлений [4] и лабораторной химии водородосодержащей плазмы [5].

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Однако, непосредственное экспериментальное наблюдение и изучение свойств высоко возбужденных (в том числе и ридберговских) электронных состояний атомов и молекул в стандартных для Земли условиях крайне затруднительно из-за неизбежного доминирования в них побочных релаксационных процессов. Это связано с тем, что с ростом главного квантового числа n , радиационное время жизни ридберговских состояний атомов и молекул монотонно растет, а вместе с ним и непрерывно увеличивается влияние на них внешних (прежде всего, столкновительных) релаксационных процессов [6].

Кроме того, с ростом внутреннего возбуждения быстро (примерно как n^3) возрастает и энергетическая плотность электронных состояний [7]. По этой причине расстояние между соседними электронными термами молекулы достаточно быстро становится сопоставимой и даже меньше, чем энергия колебательно-вращательного движения молекулы [8, 9]. В этом случае интерпретация ридберговских спектров молекул уже не может быть осуществлена с помощью общепринятого для теоретической молекулярной спектроскопии разделения внутренних видов движения, основанного на приближении Борна–Оппенгеймера (БО) [10–12] и предельной связи электронного, спинового и вращательного углового момента молекулы [13]. Более того, точность большинства неэмпирических электронной структуры расчетов (основанных на вариационном принципе) также быстро падает с ростом электронного возбуждения и углового момента молекулы [14]. К счастью, для количественной характеристики ридберговских состояний изолированных в пространстве атомов и молекул могут быть с успехом использованы альтернативные модельные представления квантовой механики, лежащие в основе, так называемой теории квантового дефекта (ТКД) [15–18].

В данной работе мы исследовали степень применимости молекулярной теории квантового дефекта (МТКД) (в ее простейшем одноканальном варианте [19, 20]) в комбинации с аналитической моделью остова-поляризационного потенциала, к асимптотическому описанию энергетических свойств низко лежащих электронных состояний нейтральной гомоядерной молекулы водорода в пределе объединенного атома (ОА).

Стимулом к выполнению этой работы явились уникальные результаты недавних вариационных расчетов БО кривых потенциальной энергии [21–24], которые были выполнены с беспрецедентно высокой абсолютной точностью (порядка 0.00002 см^{-1}) для всех синглетных и триплетных u/g -состояний димера водорода со степенью возбуждения вплоть до $n=5$ и $l=4$, включительно. Представленные в широком межъядерном интервале и на подробной сетке по R БО потенциалы были получены в результате эффективной оценки

знакопеременных молекулярных интегралов с явно коррелированным экспоненциальным базисом путем применения арифметики произвольной, очень высокой точности. Кроме самих БО потенциалов $U(R)$ были также вычислены, с помощью результатов гипервириальной теоремы, их первые производные по межъядерному расстоянию $U'(R)$, а также, так называемые масс-поляризационные поправки.

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФУНКЦИИ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА

В рамках простейшей одноканальной версии МТКД предполагается, что электронная волновая функция (ВФ) ридберговского состояния изолированной молекулы может быть представлена виде произведения ВФ положительно заряженного молекулярного остова (молекулярного катиона) и одночастичной ВФ, удаленного от него на большое расстояние r ридберговского электрона. В этой модели, энергия рассматриваемого электронного состояния двухатомной молекулы может быть аппроксимирована уравнением Милликена [25]:

$$U_{\Lambda}(R) = U^{+}(R) - \frac{Ry}{[v(R)]^2},$$

где U_{Λ} – БО-потенциал нейтральной молекулы, U^{+} – БО-потенциал электронного (необязательно основного) состояния ее катиона, $v = n - \mu_{l\Lambda}(R)$ – так называемое главное (принципиальное) квантовое число молекулярного состояния, а $\mu_{l\Lambda}(R)$ – молекулярная функция квантового дефекта. Здесь и далее, Ry – константа Ридберга, а l, Λ – орбитальный угловой момент ридберговского электрона и его проекция межъядерную ось, соответственно. Нетрудно заметить, что формула Милликена (1) легко обобщается на случай многоатомной молекулы. В этом случае, квантовый дефект N -атомной молекулы (ровно также как и ее потенциальная энергия) становится функцией $3N-6$ ядерных координат.

Данная, очевидно, приближенная форма для энергии ридберговских состояний молекул отражает квантово-механическую суть используемой МТКД-модели, основанной на следующих физических предположениях:

- ридберговский электрон отличается от всех остальных электронов остова и его электронная обменная энергия пренебрежимо мала. Основное время ридберговский электрон с угловым моментом l движется в чисто кулоновском поле, за исключением очень коротких промежутков времени его взаимодействия с электронами остова. Эти периоды являются слишком короткими, особенно для электронов с большой величиной l , чтобы оказать заметное влияние на движение электронов и ядер остова (например,

классический период движения s электрона в атоме водорода не превышает 0.5 фемтосекунд)

- энергетическая область спектра ϵ , соответствующая ридберговским состояниям, мала по сравнению с кинетической энергией внешнего электрона в этой области, поэтому фазовый сдвиг $\pi\mu_l$ в кулоновских ВФ $P_l(r)$, появляющийся из-за взаимодействия с остовом, почти не зависит от энергии. Это позволяет считать, что коэффициенты линейной комбинации регулярной $f_l(r)$ и нерегулярной $g_l(r)$ кулоновских функций не зависят от ϵ , а влияние остова на кулоновские ВФ можно учесть при решении радиального уравнения путем задания соответствующего граничного условия на логарифмическую производную при $r = r_c$, где r_c – радиус остова:

$$\begin{aligned} d \ln P_l / dr &= \\ &= (df_l/dr - [\tan \pi\mu_l] dg_l/dr) / (f_l - [\tan \pi\mu_l] g_l) \end{aligned} \quad (2)$$

- слабую зависимость квантового дефекта от энергии можно представить в виде степенного ряда: $\mu_l(\epsilon) = \sum \mu_l \epsilon^i$, где коэффициенты разложения не зависят от ϵ .

Дифференцирование уравнения (1) по межъядерной координате R немедленно приводит к выражению

$$U'_\Lambda = U^{+'} - \frac{2R\mu'_\Lambda}{v^3},$$

которое вместе с оригинальным уравнением Милликена (1) можно использовать для оценки функции $\mu_\Lambda(R)$ и ее 1-й производной по R , если соответствующие БО-потенциалы и их производные известны как для нейтральной молекулы, так и для ее положительно заряженного остова.

Основная проблема в практической реализации этого подхода состоит в однозначном отнесении главного квантового числа n и углового момента l ридберговского электрона молекулы к исследуемому электронному состоянию с проекцией Λ . Особенно это актуально в случае малых и промежуточных межъядерных расстояний, где, как правило, наблюдается сильное смешение электронных конфигураций молекулы. В этой ситуации, очевидно, что простейшее одноканальное приближение в МТКД перестает быть справедливым.

Альтернативным способом оценки молекулярной функции квантового дефекта является использование известных аналитических свойств остова-поляризованного потенциала [26], для построения которого из первых принципов необходимо знать только электрические свойства положительно заряженного молекулярного иона [27]. Неоднократно было показано, что если ограничиться в мультипольном разложении

остова-поляризованного потенциала гомоядерной двухтомной молекулы (точнее ее катиона) членами по r со степенью не выше четвертой, то для вычисления функций μ_Λ можно воспользоваться приближенной аналитической формулой [28, 29]:

$$\begin{aligned} \mu_\Lambda(R) &= \frac{2}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \times \\ &\times \left[\begin{aligned} &Q_z(R)[l(l+1) - 3\Lambda^2] + \\ &+ 3 \left(\alpha_s(R) + \alpha_T(R) \frac{[l(l+1) - 3\Lambda^2]}{(2l-1)(2l+3)} \right) \end{aligned} \right], \end{aligned}$$

где Q_z , α_s , α_T – квадрупольный момент, изотропная и анизотропная компоненты дипольной поляризуемости остова, соответственно, причем

$$\alpha_s = \frac{(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp)}{3}; \quad \alpha_T = \frac{2(\alpha_\parallel - \alpha_\perp)}{3},$$

где α_\parallel , α_\perp являются параллельной и перпендикулярной составляющими дипольной поляризуемости остова. Очевидно, что требуемые Q_z , α_s , α_T функции могут быть легко получены на основании стандартных квантово-химических расчетов, выполненных для основного электронного термина молекулярного катиона из первых принципов.

Кроме того, требуемые функции квантового дефекта могут быть непосредственно получены из выражения (2) и знания логарифмической производной соответствующей электронной ВФ молекулы, взятой на границе ее остова при $r = r_c$. Однако, точность такого метода оценки функций $\mu_\Lambda(R)$ крайне невелика, т. к. она целиком определяется точностью вычисления производных электронных БО ВФ для высоковозбужденных состояний нейтральной молекулы, которая, как известно, заметно меньше точности вычисления соответствующих БО энергий.

РЕЗУЛЬТИРУЮЩИЕ ФУНКЦИИ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Для вычисления функций $\mu_\Lambda(R)$ и их первых производных по R гомоядерной молекулы H_2 на отрезке от малых $R = 0.2$ до средних 2.0 (Å) межъядерных расстояний по формуле Милликена (1) и уравнению (3) мы воспользовались прецизионно рассчитанными БО потенциальными кривыми $U_\Lambda(R)$, представленными в недавних работах [3–5] вместе с их первыми производными $U'_\Lambda(R)$. Необходимый для этой процедуры БО потенциал $U^+(R)$ и его производная $U^{+'}(R)$ основного $X^2\Sigma_g^+$ состояния молекулярного иона водорода H_2^+ были заимствованы из работы [27].

Для оценки величины квантового дефекта нейтральной молекулы H_2 мы дополнительно восполь-

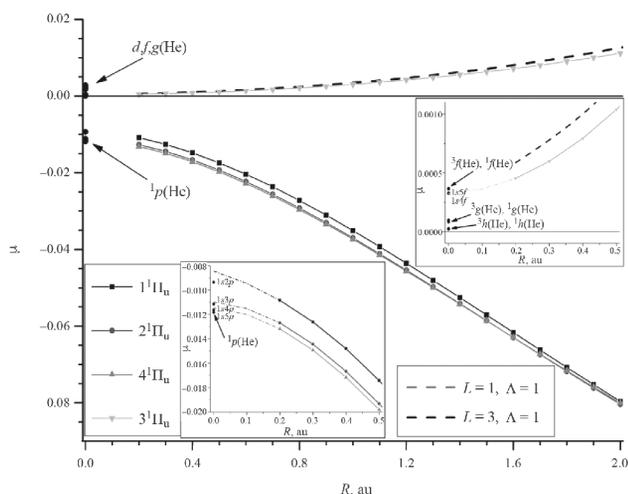


Рис. 1. Функции квантового дефекта $(1-4)^1\Pi_u$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам гипотетического атома ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена (1); пунктирные линии – альтернативные зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели (4); на вкладке штрих-пунктир – визуальная экстраполяция *ab initio* кривых к $R = 0$.

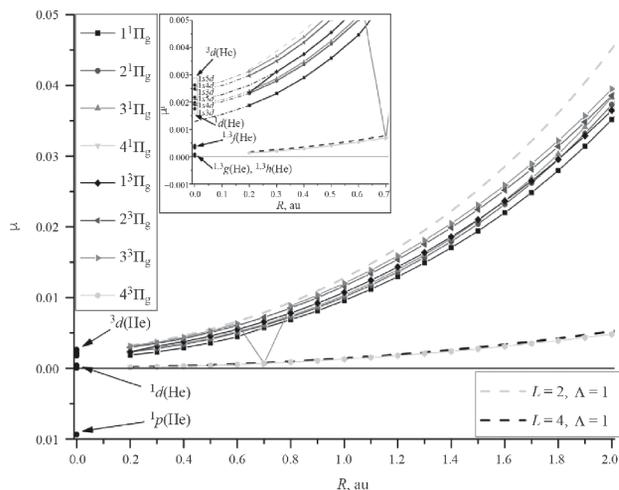


Рис. 2. Функции квантового дефекта $(1-4)^{1,3}\Pi_g$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам ОА ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

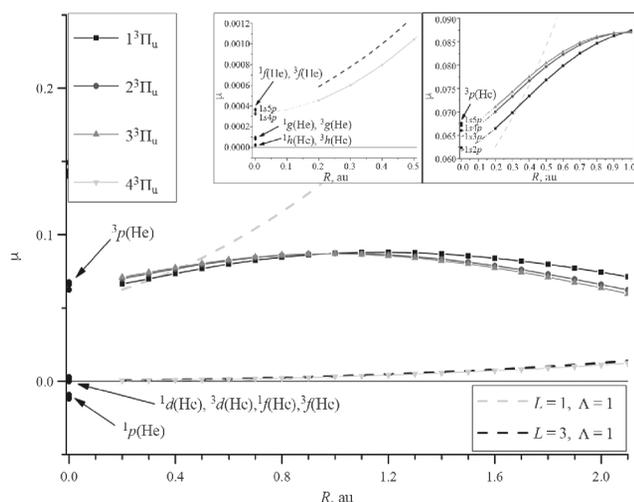


Рис. 3. Функции квантового дефекта $(1-4)^3\Pi_u$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам ОА ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

зовались аналитическими свойствами усеченной оствовно-поляризационной модели, заданной уравнением (4). Напомним, что для ее практической реализации необходимо знать только квадрупольный момент, а также параллельную и перпендикулярную

компоненту статической дипольной поляризуемости положительно заряженного остова, в качестве которого в данном случае выступает молекулярный катион H_2^+ . Конкретно, альтернативное вычисление функций $\mu_{\Lambda}(R)$ для нейтральной молекулы H_2 проводилось согласно приближенной формулы (4), а необходимые для этого функции $\alpha_{\parallel}(R)$, $\alpha_{\perp}(R)$ и $Q_z(R)$ катиона H_2^+ были взяты из работ [30, 31].

Результирующие поточечные и непрерывные функции квантового дефекта $\mu_{\Lambda}(R)$ для некоторых электронно-возбужденных состояний молекулярного водорода представлены на рис. 1–4 на узком интервале $R < 2$ а.у., а также на расширенном интервале $R < 5$ а.у. (см. рис. 5). Для детального анализа степени гладкости этих кривых на малых межъядерных расстояниях на вставках отдельно размещены интересующие нас функции $\mu_{\Lambda}(R)$ в увеличенном масштабе. С этой же целью, было дополнительно изучено R -поведение функций $d\mu_{\Lambda}/dR$, вычисленных непосредственно по уравнению (3).

На основании зависимостей функций квантового дефекта и их производных, полученных по формулам Милликена (1) и (3), а также в рамках оствовно-поляризационной модели (4), было произведено отнесение синглетных и триплетных молекулярных Σ , Π , Δ , Φ состояний u/g -симметрии по квантовым числам l (табл. 1) и n (табл. 2–4).

С целью независимой проверки правильности выполненного отнесения ридберговских состояний молекулы водорода по l и n и исследования

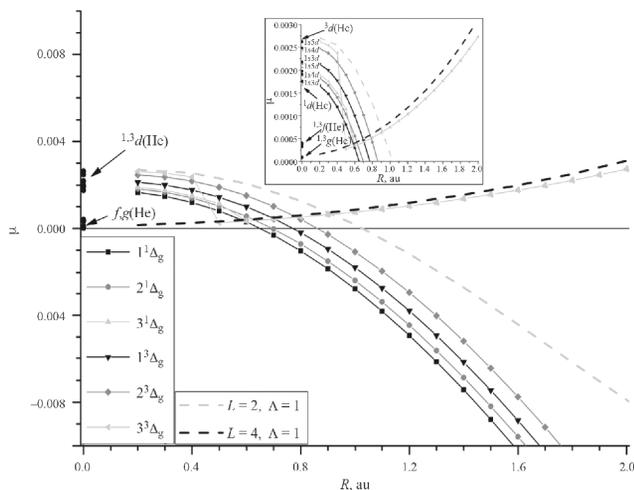


Рис. 4. Функции квантового дефекта $(1-3)^{1,3}\Delta_g$ -состояний димера H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам $\text{OA}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{l\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

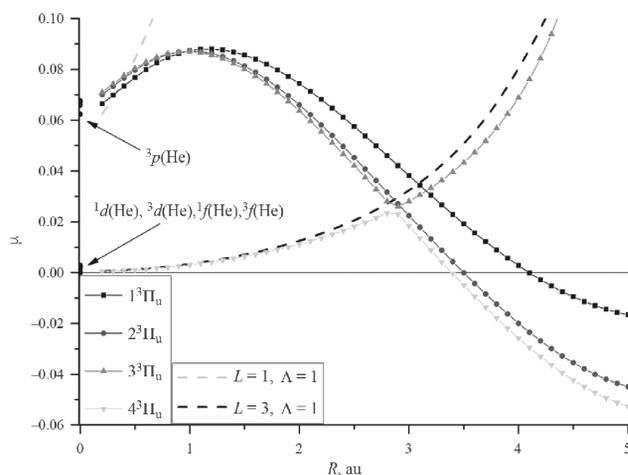


Рис. 5. Функции квантового дефекта $(1-4)^3\Pi_u$ -состояний H_2 , на малых и средних межъядерных расстояниях. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{l\Lambda}(R)$, вычисленные в рамках поляризационной модели.

асимптотического поведения молекулярных функций $\mu_{l\Lambda}(R)$ в пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$), мы рассчитали соответствующие значения квантового дефекта для синглетных и триплетных состояний гипотетического изотопа атома $^2\text{He I}$, для

которого экспериментальные значения термов отсутствуют. Для этого мы использовали экспериментальные термы его наиболее распространенного изотопа $^4\text{He I}$ из базы данных NIST [32] и скорректированную на изотопический сдвиг ($^4\text{He} \rightarrow ^2\text{He}$) [33]

Таблица 1. Отнесение орбитального квантового числа L объединенного атома He I с молекулярными термами H_2

Молекулярный терм симметрия/порядковый номер	Орбитальный момент						
	1	2	3	4	5	6	7
$^1\Sigma_g^+$	0	0	0	2	0	2	0
$^3\Sigma_g^+$	0	0	2	0	2	0	2
$^1\Pi_g$	2	2	2	4			
$^3\Pi_g$	2	2	2	4			
$^1\Delta_g$	2	2	4				
$^3\Delta_g$	2	2	4				
$^1\Phi_g$	4	4					
$^3\Phi_g$	4	4					
$^1\Sigma_u^+$	1	1	1	3	1	3	1
$^3\Sigma_u^+$	1	1	1	3	1	3	1
$^1\Pi_u$	1	1	3	1			
$^3\Pi_u$	1	1	1	3			
$^1\Delta_u$	3	3	3				
$^3\Delta_u$	3	3	3				
$^1\Phi_u$	3	3	5				
$^3\Phi_u$	3	3	5				

Таблица 2. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1-4)^{1,3}\Pi_{u,g}$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H ₂	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)	Триплетный терм He	Триплетный терм H ₂	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$2p$	$^1P^0$	$1^1\Pi_u$	$2p$	$^3P^0$	$1^3\Pi_u$	$2p$
$3p$	$^1P^0$	$2^1\Pi_u$	$3p$	$^3P^0$	$2^3\Pi_u$	$3p$
$4p$	$^1P^0$	$4^1\Pi_u$	$4p$	$^3P^0$	$3^3\Pi_u$	$3d$
$4f$	$^1F^0$	$3^1\Pi_u$	$3d$	$^3F^0$	$4^3\Pi_u$	$4f$
$3d$	1D	$1^1\Pi_g$	$2d$	3D	$1^3\Pi_g$	$2p$
$4d$	1D	$2^1\Pi_g$	$3d$	3D	$2^3\Pi_g$	$3p$
$5d$	1D	$3^1\Pi_g$	$3f$	3D	$3^3\Pi_g$	$3d$
$5g$	1G	$4^1\Pi_g$	$4f$	3G	$4^3\Pi_g$	$4f$

Таблица 3. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1-3)^{1,3}\Delta_{u,g}$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация атома He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H ₂	Триплетный терм He	Триплетный терм H ₂	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$3d$	1D	$1^1\Delta_g$	3D	$1^3\Delta_g$	$3d$
$4d$	1D	$2^1\Delta_g$	3D	$2^3\Delta_g$	$4d$
$5g$	1G	$3^1\Delta_g$	3G	$3^3\Delta_g$	$4f$
$4f$	$^1F^0$	$1^1\Delta_u$	$^3F^0$	$1^3\Delta_u$	$3f$
$5f$	$^1F^0$	$2^1\Delta_u$	$^3F^0$	$2^3\Delta_u$	$4f$
$6f$	$^1F^0$	$3^1\Delta_u$	$^3F^0$	$3^3\Delta_u$	$5g$

Таблица 4. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1,2)^{1,3}\Phi_u$ - и $(1-3)^{1,3}\Phi_g$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация атома He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H ₂	Триплетный терм He	Триплетный терм H ₂	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$4f$	$^1F^0$	$1^1\Phi_u$	$^3F^0$	$1^3\Phi_u$	$4f$
$5f$	$^1F^0$	$2^1\Phi_u$	$^3F^0$	$2^3\Phi_u$	$5f$
$6h$	$^1H^0$	$3^1\Phi_u$	$^3H^0$	$3^3\Phi_u$	$5g$
$5g$	1G	$1^1\Phi_g$	3G	$1^3\Phi_g$	$4f$
$6g$	1G	$2^1\Phi_g$	3G	$2^3\Phi_g$	$5g$

константу Ридберга. Полученные таким образом атомные значения квантового дефекта представлены на рис. 1–5 при значениях $R = 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа численных данных, представленных в табл. 1–4 и графического материала, содержащегося на рис. 1–5 можно сделать следующие выводы:

- электронные состояния молекулы H₂ *ungerade* симметрии гладко сходятся при $R \rightarrow 0$ к нечетным

по L состояниям углового момента объединенного атома²He I, а с *gerade* симметрией – соответственно к четным.

- по мере роста главного квантового числа n синглетные и триплетные состояния H₂ гладко сходятся к соответствующим синглетам и триплетам объединенного атома²He I (напр. $1^1P^0 \rightarrow 1^1\Pi_u$, $2^3P^0 \rightarrow 2^3\Pi_u$).
- результаты настоящего отнесения электронных состояний полностью совпадают с корреляционной диаграммой, полученной ранее для однократно возбужденной молекулы водорода

квантово-химическим путем (на основании строения электронной волновой функции) [5].

- для состояний $^3\Pi_u$ на расстояниях около $R = 3$ а.у. ясно наблюдается (см. рис. 5), так называемый эффект «непересечения адиабатических термов» одинаковой симметрии, который вызван, в данном случае, локальным l -смещением ридберговских орбиталей с правилом отбора по угловому моменту электрона $\Delta l = \pm 2$.
- простейшая остожно-поляризационная модель (4) очень хорошо описывает поведение функций квантового дефекта при малых R , особенно для ридберговских состояний характеризующихся высоким значением углового момента $l > 2$.
- полученные в рамках остожно-поляризационной модели величины квантового дефекта являются предельными (при $n \rightarrow +\infty$) значениями молекулярных функций $\mu_{l\Lambda}(R, \epsilon)$, слабо зависящих от энергии ридберговского электрона ϵ .

Таким образом, сопоставление остожно-поляризационных оценок квантового дефекта (4) с альтернативными значениями, полученными с помощью формулы Милликена (1), позволяет провести однозначное отнесение ридберговских состояний нейтральной молекулы по квантовому числу l .

В свою очередь, исследование асимптотического поведения функций $\mu_{l\Lambda}(R, \epsilon)$, полученных при малых R для одной и той же ридберговской серии $l(\Lambda)$, в зависимости от энергии ϵ позволяет провести их отнесение по главному квантовому числу n в пределе ОА.

Нарушение гладкости функций квантового дефекта и их производных позволяют локализовать места возможного некорректного отнесения [21, 22] электронных состояний с большими значениями l (см., например, точку $R = 0.7$ а.у. на рис. 2)

Обсуждаемые в работе альтернативные методы оценки молекулярной функции квантового дефекта показали свою эффективность на молекуле водорода и, по-видимому, могут быть использованы в дальнейшем для анализа энергетических и радиационных свойств ридберговских состояний других аэро- и астрохимически важных двухатомных молекул.

В статье представлена лишь часть имеющегося иллюстративного материала. Авторы могут предоставить все данные по требованию при использовании электронного адреса: a_lixarev@mail.ru.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 23-13-00207, <https://rscf.ru/project/23-13-00207/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяров А.В. // Вклад академической науки в развитие космической отрасли. М.: РАН, 2022. С. 369.
2. Вибе Д.З., Столяров А.В. // Земля и Вселенная. 2021. Т. 2. С. 19.
3. Мурга М.С., Вибе Д.З., Васюнин А.И. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 4. С. 430.
4. Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ivanchik A.V., Varshalovich D.A. // JETP Letters. 2006. V. 83(8) P. 303.
5. Sharp T.E. // Atomic Data. 1971. V. 2. P. 119.
6. Seaton M.J. // Rep. Prog. Phys. 1983. V. 46, № 2. P. 167–257.
7. Greene C.H., Jungen Ch. // Adv. At. Mol. Phys. 1985. V. 21. P. 51.
8. Lefebvre-Brion H., Field R.W. The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition // Academic Press, 2004.
9. Bunker P.R. // J. Mol. Spectroscopy. 1972. V. 5. P. 478–494.
10. Kolos W., Wolniewicz L. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 473.
11. Arcuni P.W., Hessels E.A., Lundeen S.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 7. P. 3648.
12. Пазюк Е.А., Пунышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
13. Зар П. Теория углового момента М.: МИР, 1993. 351 с.
14. Jensen P. Bunker P.R. Computational Molecular Spectroscopy. N.Y.: 2000. 370 p.
15. Jungen Ch. Molecular Applications of Quantum Defect Theory. U.S.: Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996. 654 p.
16. Child M.S. Theory of Molecular Rydberg States. Cambridge University Press, 2011.
17. Stolyarov A.V., Pupyshov V.I., Child M.S. // J. Phys. B. 1997. V. 30(14). P. 3077.
18. Stolyarov A.V., Child M.S. // J. Phys. B. 1999. V. 32(2) P. 527.
19. Stolyarov A.V., Child M.S. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63(5). P. 052510.
20. Kiyoshima T., Sato S., Pazyuk E.A. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118(1). P. 121.
21. Pachucki K. // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. P. 032509.
22. Pachucki K., Komasa J. // Ibid. 2011. V. 83. P. 042510.
23. Silkowski M., Zientkiewicz M., Pachucki K. // Adv. Quant. Chem. 2021. V. 83.
24. Silkowski M., Pachucki K. // Mol. Phys. 2022. V. 120(19–20). P. e2062471.
25. Mulliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86(16). P. 3183.
26. Dabrowski I., Tokaryk D.W., Lipson R.H., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189(1) P. 110.
27. Bishop D.M., Wetmore R.W. // Mol. Phys. 1973. V. 26(1). P. 145.
28. Zon B.A. // Sov. Phys. JETP. 1992. V. 75. P. 19.
29. Watson J.K.G. // Mol. Phys. 1994. V. 81(2). P. 277.
30. Bishop D.M., Cheung L.M. // J. Phys. B. 1978. V. 11. P. 3133.
31. Bishop D.M., Lam B. // Mol. Phys. 1988. V. 65(3). P. 679.
32. NIST atomic data; <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
33. Muhyedeen B.R. J. // Euro. J. Sci. Res. 2017. P. 357.