

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт им. П.Н. Лебедева  
Российской академии наук

---

На правах рукописи

УДК 539.186.3, 539.196.2

**Мирончук Елена Сергеевна**

**Резонансное тушение ридберговских состояний атомов  
нейтральными частицами с малым сродством к  
электрону**

Специальность 01.04.05 — оптика

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель**

д.ф.-м.н., заведующий сектором ФИАН,  
заведующий кафедрой квантовой радиофизики МФТИ  
**Лебедев Владимир Сергеевич**

**Научный консультант**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФИАН  
**Нариц Александр Александрович**

Москва – 2016 г.

# Содержание

Введение	5
<b>Глава 1. Обзор современного состояния исследований процессов тушения и переноса электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами</b>	<b>18</b>
1.1. Свойства ридберговских атомов . . . . .	18
1.2. Направления исследований в области физики высоковозбуждённых атомов . . . . .	21
1.3. Методы создания и детектирования атомов в ридберговских состояниях . . . . .	23
1.4. Циркулярные и эллиптические ридберговские состояния	25
1.5. Классификация элементарных процессов с участием атомов в высоковозбуждённых состояниях . . . . .	29
1.6. Методы описания процессов столкновения ридберговских атомов с нейтральными частицами . . . . .	31
1.7. Слабосвязанные отрицательные ионы . . . . .	47
1.8. Процессы переноса электрона с участием ридберговских атомов . . . . .	52
1.9. Заключительные замечания . . . . .	64
<b>Глава 2. Резонансный механизм тепловых столкновений высоковозбуждённых атомов с атомами Ca, Sr, Ba</b>	<b>68</b>
2.1. Предмет исследований . . . . .	68
2.2. Гамильтониан квазимолекулы и квазиклассический подход Ландау – Зинера . . . . .	69
2.3. Методика расчёта матричных элементов перехода . . . . .	72
2.3.1. Вид потенциала взаимодействия . . . . .	72

2.3.2.	Нахождение собственной волновой функции отрицательного иона методом $R$ -матрицы в базисе DVR-функций . . . . .	73
2.3.3.	Расчёт волновых функций ридберговского атома . . . . .	76
2.4.	<b>Вероятности и сечения резонансного тушения и образования ионной пары . . . . .</b>	<b>82</b>
2.5.	<b>Нерезонансное тушение при рассеянии квазисвободного электрона на возмущающей частице . . . . .</b>	<b>84</b>
2.6.	<b>Результаты расчётов и обсуждение . . . . .</b>	<b>87</b>
2.6.1.	<b>Анализ поведения квадратов матричных элементов перехода . . . . .</b>	<b>88</b>
2.6.2.	Зависимости сечений от главного квантового числа и относительной скорости столкновения . . . . .	92
2.6.3.	Зависимость сечений от орбитального квантового числа . . . . .	95
2.6.4.	Анализ результатов в зависимости от энергии сродства щелочноземельного элемента к электрону . . . . .	96
2.6.5.	Относительная роль каналов резонансного тушения и образования ионной пары . . . . .	97
2.6.6.	Сечения резонансного тушения для различных компонент тонкой структуры аниона $\text{Ca}^-$ ( $j = 3/2, 1/2$ ) . . . . .	99
2.6.7.	Сравнение с экспериментальными данными . . . . .	101
2.6.8.	Сравнение эффективностей резонансного и нерезонансного механизмов опустошения ридберговских уровней . . . . .	102
2.7.	<b>Выводы . . . . .</b>	<b>103</b>

<b>Глава 3. Резонансное тушение циркулярных и около-циркулярных ридберговских состояний атомами щелочноземельных элементов . . . . .</b>	<b>106</b>
3.1. <b>Цели и задачи исследования . . . . .</b>	<b>106</b>
3.2. <b>Теоретический подход . . . . .</b>	<b>107</b>
3.2.1. Формулы для вероятностей и сечений резонансных процессов . . . . .	108
3.2.2. Матричный элемент перехода с участием циркулярного ридберговского состояния . . . . .	112
3.2.3. Детали расчёта . . . . .	113
3.3. <b>Анализ результатов вычислений . . . . .</b>	<b>114</b>

3.3.1.	Поведение сечений опустошения циркулярных ридберговских состояний . . . . .	114
3.3.2.	Сравнение с результатами расчётов в рамках модифицированной теории Ландау – Зинера . . . . .	116
3.3.3.	Ориентационные эффекты. Зависимости сечений от магнитного квантового числа . . . . .	120
3.3.4.	Усреднённые сечения . . . . .	123
3.4.	<b>Выводы</b> . . . . .	125
<b>Глава 4. Резонансное тушение ридберговских состояний атомов полярными молекулами</b>		<b>128</b>
4.1.	<b>Содержание главы</b> . . . . .	128
4.2.	<b>Основные уравнения</b> . . . . .	129
4.3.	<b>Обсуждение результатов расчётов</b> . . . . .	133
4.3.1.	Зависимость сечений резонансного тушения и образования ионной пары от главного квантового числа атома . . . . .	133
4.3.2.	Относительные вклады процессов резонансного тушения и образования ионной пары . . . . .	136
4.3.3.	Сравнение теоретических и экспериментальных данных для реакции образования ионной пары . . . . .	140
4.3.4.	Связь положения максимума сечения резонансного тушения и энергии сродства молекулы к электрону . . . . .	141
4.4.	<b>Выводы</b> . . . . .	145
<b>Заключение</b>		<b>147</b>
<b>Список публикаций автора по теме диссертации</b>		<b>150</b>
<b>Список использованной литературы</b>		<b>154</b>

# Введение

## Актуальность темы диссертации

Атомы в ридберговских (высоковозбуждённых) состояниях обладают рядом уникальных физических свойств: аномально большие размеры в обычных атомных масштабах, очень малая энергия связи внешнего электрона с ионным остовом, огромное радиационное время жизни, гигантские поляризуемости и магнитные восприимчивости, огромные сечения столкновительных процессов при их взаимодействии с заряженными и нейтральными частицами. Это делает их чрезвычайно интересным объектом фундаментальных исследований для ряда актуальных направлений атомно-молекулярной физики [1–5], квантовой и нелинейной оптики [6–10], квантовой информатики и квантовой криптографии [11–13], атомной спектроскопии высокого разрешения [14, 15]. Наряду с этим исследования разнообразных радиационных и столкновительных процессов с участием атомов в ридберговских состояниях представляют огромный интерес для многочисленных приложений в астрофизике, радиоастрономии и в оптике звёздных атмосфер [16–18]. Понимание физических механизмов указанных элементарных процессов необходимо также для построения кинетики ударно-радиационной ионизации атомов, рекомбинации электронов с атомарными и молекулярными ионами и релаксации энергии электронного возбуждения в газах и низкотемпературной плазме [19, 20] с приложениями к физике активных сред газовых и плазменных лазеров [21–23].

Исследования в области физики высоковозбуждённых состояний атомов имеют давнюю историю (см. монографии [24–26] и обзорные статьи [27–29]). Огромным толчком к их изучению в лабораторных условиях послужила разработка в семидесятых–восемидесятых годах 20 века новых эффективных методов их селективного возбуждения в состояния с заданными значениями квантовых чисел (в том числе главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел,

а также полного углового момента  $J$ ) с помощью перестраиваемых лазеров на красителях и полупроводниковых лазеров с достаточно высокой мощностью и узкой спектральной шириной. Была также создана техника, позволяющая проводить исследования с разреженными атомными и молекулярными пучками, разработаны новые методы регистрации ридберговских атомов и получена новая обширная информация по поведению высоковозбуждённых атомов в электрических и магнитных полях [30]. Всё это позволило перевести экспериментальные и теоретические исследования в области физики высоковозбуждённых состояний атомов и молекул на качественно новый уровень (см. [29]). В частности, удалось радикально продвинуться в понимании разнообразных физических механизмов взаимодействия ридберговских атомов с нейтральными и заряженными частицами [31] и внешними электромагнитными полями [32, 33]. Были начаты работы по изучению эффектов спонтанного и вынужденного излучения ридберговских атомов в сверхпроводящих резонаторах с высокой добротностью [34–36] и разработаны новые прецизионные методы атомной лазерной спектроскопии [37, 38]. Большой прогресс был достигнут и в области ударного уширения и сдвига спектральных линий ридберговских серий в газах и плазме (см. Гл. 9 в [2] и приведённые там ссылки), а также при изучении кинетики элементарных процессов в газах и плазме с участием высоковозбуждённых состояний атомов [39–42].

Обычные ридберговские атомы, состоящие из положительного ионного остова и высоковозбуждённого электрона, являются модельным объектом исследования при изучении физических свойств и механизмов взаимодействия в более сложных атомно-молекулярных системах. Характерными примерами таких систем являются, в частности, «тяжёлые ридберговские атомы», представляющие собой положительный и отрицательный (атомарный или молекулярный) ионы в слабосвязанном состоянии (в простейшем случае система  $H^+ - H^-$  [43]). Один из механизмов создания таких «тяжелых ридберговских систем» связан с переносом электрона при тепловых столкновениях высоковозбуждённого атома с молекулами, имеющими малую энергию сродства к электрону. Другими подобными примерами являются экзотические системы, такие как «электрон-позитрон» и «мюоний» (в котором электрон вращается вокруг положительно заряженного мюона:  $\mu^+$ ), а также мюонный гелий ( $He\mu$ ), в котором электрон вращается вокруг «ядра», состоящего из  $\alpha$ -частицы и отрицательного мюона. В современной атомно-молекулярной фи-

зике существенно возрос интерес к изучению такого рода систем, обладающих водородоподобными свойствами.

Отметим, что с указанным выше кругом вопросов непосредственно связан и класс задач, исследующих эффекты дальнего взаимодействия при переходах между высоковозбуждёнными состояниями и в процессах ионизации ридберговских атомов в столкновениях с заряженными и нейтральными частицами. Широко исследуются также эффекты дальнего взаимодействия при столкновениях ридберговских атомов друг с другом, а также их образование в результате трёхчастичной и радиационной рекомбинации. В настоящее время, наряду с традиционными лабораторными экспериментами с ридберговскими атомами в скрещённых атомно-лазерных пучках и радиоастрономическими наблюдениями с помощью радиотелескопов, интенсивно проводятся экспериментальные исследования разнообразных механизмов их взаимодействия в ультрахолодных газах. Среди рассматриваемых теоретически или полученных в лабораторных условиях частиц следует отметить также двух- и трёхатомные молекулы гигантских размеров  $10^3 - 10^5$  ат. ед. с предельно низкими энергиями связи, которые состоят из ридберговского атома и атома в основном состоянии [44].

Столкновения ридберговских атомов с нейтральными частицами характеризуются многообразием возможных механизмов взаимодействия, которые приводят к различным типам неупругих и квазиупругих переходов между высоковозбуждёнными уровнями, а также к процессам ионизации и переноса электрона. Поведение и величины вероятностей и сечений таких процессов зависят от начального ридберговского состояния атома, типа возмущающего атома или молекулы и скорости столкновения. Традиционный механизм такого рода столкновительных процессов, обусловленный рассеянием слабо-связанного электрона на возмущающей частице, был рассмотрен во многих теоретических и экспериментальных работах (см., например, [31]).

Для нейтральных атомов и молекул, обладающих положительным сродством к электрону, существует альтернативный механизм, проходящий через стадию временно образующихся отрицательного и положительного ионов:  $A^* + B \rightarrow A^+ + B_t^- \rightarrow \dots$ . В результате такого взаимодействия возможно образование пары ионов (канал образования ионной пары) либо нейтральных частиц в состоянии, отличном от начального (канал тушения). Процесс захвата ридберговского электрона атомом или молекулой с малыми значениями энер-

гии сродства к электрону обладает определенной спецификой благодаря относительно большому радиусу орбиты внешнего электрона в образовавшемся отрицательном ионе. Он был широко использован для экспериментального изучения дипольно- и квадрупольно-связанных анионов с энергиями связи в диапазоне  $10^{-1} - 10^1$  мэВ. Соответствующая экспериментальная методика известна в литературе как RET (Rydberg Electron Transfer). В последнее время интерес к процессам переноса электрона с участием ридберговского атома и атомов и молекул, обладающих малой энергией сродства к электрону, возобновился в связи с экспериментами по образованию «тяжёлых ридберговских систем» [43, 45–47]. Также в недавней работе [48] был предложен новый метод получения холодных сильнополярных молекул путём захвата электрона в столкновении с ридберговским атомом и последующего торможения иона в электрическом поле.

Существующие теоретические методы описания процессов столкновения с участием ридберговских атомов были изначально разработаны для случая возмущающих нейтральных частиц, энергии сродства к электрону которых не являются малыми, и в приближении пренебрежимо малого дальнедействующего взаимодействия. В области их применимости характерный размер взаимодействия электрона с частицей-мишенью  $B$ , а также радиус аниона  $B^-$  считались малыми по сравнению с расстоянием, на котором волновая функция ридберговского атома заметно изменяется. Поэтому на начальном этапе исследований в том или ином виде использовалось приближение точечных соударений (приближение псевдопотенциала нулевого радиуса Ферми). Однако для столкновений с атомами щелочноземельных металлов и полярными молекулами с энергиями сродства в несколько десятков миллиэлектронвольт корректное качественное описание экспериментальных данных возможно только с учётом эффектов дальнего действия [49–51]. Строгой теории, учитывающей дальнедействующее взаимодействие и размеры волновой функции аниона, до недавнего времени не имелось. Поэтому в большинстве случаев приходилось использовать полуэмпирические подходы. Кроме того, теоретические и экспериментальные исследования в основном были сосредоточены на канале образования ионной пары. Соответственно, они не принимали во внимание информацию, которую можно извлечь из дополнительного к нему канала тушения.

С фундаментальной точки зрения ридберговские атомы интересны так-



же как системы, обладающие одновременно классическими и квантовыми свойствами. Наиболее ярко классические свойства выражены у циркулярных ридберговских состояний, в которых волновая функция внешнего электрона локализована в узком торе с центром на ядре — аналог боровской орбиты. Эти атомы представляют образец двухуровневой системы и используются в прецизионных экспериментах по взаимодействию с электрическими и магнитными полями. Среди современных направлений исследований, связанных с циркулярными и близкими к ним эллиптическими состояниями — эксперименты по внутриоболочным переходам, волновым пакетам и эффектам взаимодействия ультрахолодных атомов, а также теоретические работы по дипольной блокаде ридберговских атомов, дважды возбужденным когерентным эллиптическим состояниям и ридберговским квазимолекулам.

По сравнению с неплохо изученными процессами взаимодействия атомов в циркулярных состояниях с электромагнитным излучением и заряженными частицами тепловые столкновения таких атомов с нейтральными частицами были практически не исследованы. Единственное теоретическое описание их соударений с нейтральными атомами при тепловых скоростях можно найти в ранних работах [52, 53] по расчету сечений столкновительных переходов в рамках традиционной модели квазисвободного электрона. Рассмотрение проводилось с помощью импульсного приближения, так что использованный в [52, 53] подход был применим лишь в области достаточно высоких значений главного квантового числа  $n$  и не учитывал всех возможных физических механизмов опустошения циркулярных состояний.

## Цель работы

Основной целью работы является теоретическое исследование нового физического механизма резонансного опустошения селективно возбужденных ридберговских состояний атомов при тепловых столкновениях с нейтральными частицами, способными к образованию отрицательных ионов с малой энергией связи. В качестве конкретных объектов исследования в диссертации изучаются атомы щелочных металлов в высоковозбуждённых состояниях, а также атомы щелочноземельных элементов в основном состоянии Ca, Sr, Ba и сильнополярные молекулы с закритическими значениями дипольного момента. В цели работы входит разработка самосогласованного теоре-

тического подхода для описания двух возможных каналов таких процессов, сопровождающихся образованием ионной пары и тушением высоковозбуждённых уровней, проведение детальных расчётов соответствующих сечений и констант скоростей, подробный анализ полученных результатов в зависимости от квантовых чисел ридберговского атома, энергии сродства к электрону возмущающего атома или молекулы, относительной скорости столкновения. Значительное внимание уделяется изучению относительной роли того или иного канала реакции, а также исследованию ориентационных эффектов в столкновениях циркулярных ридберговских атомов и атомов с малой энергией сродства к электрону.

## Решаемые задачи

В соответствии с поставленными целями решаемые в диссертации конкретные задачи могут быть сформулированы следующим образом:

- Разработка эффективной методики и численных алгоритмов расчёта резонансных процессов, связанных с неадиабатическими переходами между ионным и ридберговскими ковалентными термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения ридберговского атома с возмущающим атомом или молекулой, которые обладают малой энергией сродства к электрону.
- Сравнительный анализ вкладов каналов тушения и образования ионной пары в процессы резонансного опустошения ридберговских атомов атомами щелочноземельных элементов, а также исследование зависимости сечений каналов от главного и орбитального квантовых чисел ридберговских состояний, относительной скорости столкновений и энергии сродства возмущающей частицы к электрону.
- Определение области главных квантовых чисел, в которой преобладает резонансный либо нерезонансный механизм тушения ридберговских состояний в столкновениях с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$ , а также нахождение условий, при которых указанные механизмы не могут быть рассмотрены независимо друг от друга.
- Обобщение теоретического подхода, первоначально разработанного для селективно возбужденных состояний с малыми значениями орбитально-

го момента ( $l \ll n$ ), на случай высоковозбуждённых состояний с  $l = n-1$  и фиксированным значением магнитного квантового числа  $m$ .

- Сравнение величин сечений тушения циркулярных и близких к ним состояний с сечениями для состояний с  $l \sim 1$ ; исследование ориентационных эффектов в столкновениях циркулярных ридберговских атомов и атомов с малой энергией сродства к электрону.
- Распространение метода расчёта сечений резонансных процессов на случай столкновений с сильнополярными молекулами с закритическими значениями дипольного момента. Анализ зависимости сечений от параметров сталкивающихся частиц. Получение полуэмпирического выражения, связывающего координату максимума в зависимости сечения тушения от эффективного главного квантового числа ридберговского состояния и энергию сродства молекулы к электрону.
- Сравнение полученных в диссертации результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными и количественное объяснение результатов экспериментов для исследуемых процессов.

## Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в решении ряда новых задач в физике элементарных процессов, связанных с переносом слабосвязанного электрона при тепловых столкновениях высоковозбуждённых атомов с атомными и молекулярными частицами, способными к образованию слабосвязанных отрицательных ионов. При таких столкновениях, сопровождающихся неадиабатическими переходами между ионным и ридберговским ковалентным термами квазимолекулы, имеется два возможных канала реакции: образование ионной пары и резонансное тушение ридберговских уровней. Специфика рассматриваемых систем заключается в широкой области неадиабатичности, вызванной, с одной стороны, большой величиной наведённого либо собственного дипольного момента возмущающей частицы, приводящей к необходимости учитывать дальнедействующую часть потенциала взаимодействия, с другой — большими в атомарных масштабах расстояниями, на которых происходят переходы. В диссертации впервые был предложен и разработан оригинальный

самосогласованный теоретический подход для описания динамики изучаемых резонансных процессов. Подход основан на интегрировании связанных уравнений для амплитуд вероятностей с учётом возможности распада аниона в кулоновском поле положительного ионного остова высоковозбуждённого атома. Его новизна состоит в том, что он учитывает особенности задачи, связанные со структурой волновой функции ридберговского электрона, а также эффекты дальнедействующего взаимодействия слабосвязанного электрона с нейтральным остовом атомарного или молекулярного отрицательного иона в промежуточном или конечном состоянии. На его основе удастся существенно точнее, чем в рамках модифицированной квазиклассической модели Ландау-Зинера, описать динамику электронных переходов, сопровождающих столкновения атомов, и эффективно учесть многоканальность решаемой задачи.

На основе разработанного подхода в диссертации впервые проведены систематические расчёты вероятностей, сечений и констант скоростей исследуемых процессов для ридберговских атомов щелочных металлов при их тепловых столкновениях с атомами Ca, Sr, Ba в основном состоянии и с целым рядом многоатомных молекул. К принципиально новым результатам относится проведённое в работе исследование резонансного механизма тушения ридберговских уровней сильнополярными молекулами и демонстрация доминирующего характера этого канала реакции по сравнению с конкурирующим каналом образования положительного иона и дипольно связанного аниона. Детальное сравнение двух взаимно дополняющих каналов резонансного механизма опустошения ридберговских состояний атомов проведено для всех исследуемых в диссертации возмущающих атомов и молекул с малым значением энергии сродства к электрону. Впервые детально изучена зависимость сечений резонансного тушения и образования ионной пары от орбитального квантового числа ридберговского атома в столкновениях с атомами щелочноземельных элементов и сильнополярными молекулами. Не рассматривались ранее и резонансные процессы опустошения циркулярных и околоциркулярных ридберговских состояний при тепловых столкновениях с нейтральными частицами, способными к образованию слабосвязанных отрицательных ионов. Полученные при этом результаты определённо указывают на большую устойчивость циркулярных состояний атомов по отношению к их возмущению нейтральными частицами по сравнению с селективно возбуждёнными ридберговскими состояниями с малыми значениями  $l \ll n$ . Ори-

ентационные эффекты в таких столкновениях, исследованные ранее лишь в рамках импульсного приближения для рассеяния электрона на возмущающей частице, здесь впервые рассмотрены и численно проанализированы для резонансного механизма тушения циркулярных и близких к ним ридберговских состояний.

## Научная и практическая ценность работы

Научная и практическая ценность работы определяется актуальностью тематики, новизной решаемых задач и важностью полученных в диссертации результатов для современной физики атомных и атомно-молекулярных столкновений, оптики и спектроскопии высоковозбуждённых состояний атомов, физики слабосвязанных отрицательных ионов и других атомных и молекулярных систем, в которых доминируют эффекты дальнедействующего взаимодействия частиц. Изученный в диссертации новый резонансный механизм столкновительного тушения ридберговских атомных уровней существенно расширяет традиционные представления о возможных эффективных механизмах взаимодействия высоковозбуждённых атомов с нейтральными частицами. Разработанные методы описания физических процессов, происходящих в результате переноса слабосвязанного электрона при столкновениях невозбужденных атомов и молекул с атомами в ридберговских состояниях, необходимы для количественного объяснения результатов большой совокупности экспериментальных работ по образованию положительных ионов и атомарных (молекулярных) анионов с малой энергией связи. Полученное в диссертации простое выражение, связывающее положение максимума зависимости сечений резонансного тушения от эффективного главного квантового числа ридберговского атома и энергию сродства молекулы к электрону, может быть эффективно использовано для определения энергии связи отрицательных молекулярных ионов в миллиэлектронвольтном диапазоне. В этом диапазоне энергий использование традиционных оптических методов, основанных на фотоотрыве электрона от слабосвязанных молекулярных анионов, обычно связано с определенными экспериментальными трудностями.

Значимость проведенной работы для современной атомно-молекулярной и оптической физики определяется также и тем, что ряд полученных в ней результатов в перспективе может быть обобщен и использован в теоретических

и экспериментальных исследованиях российских и зарубежных авторов по физике «тяжелых ридберговских систем» большого радиуса, состоящих из положительного и слабосвязанного отрицательного ионов. Результаты диссертации могут быть также использованы в работах по оптике и спектроскопии циркулярных и около-циркулярных ридберговских атомных состояний, а также для разработки новых методов охлаждения полярных молекул посредством их трансформации в отрицательные ионы. При определенной модификации разрабатываемые в диссертации подходы могут быть применены для изучения процессов переноса заряда в ультрахолодных газах.

## **Достоверность полученных результатов**

Расчеты столкновительных характеристик исследуемых в диссертации элементарных процессов и анализ полученных на их основе результатов выполнены на основе самосогласованных теоретических подходов в атомной, молекулярной и оптической физике и с помощью эффективных численных методов. В расчетах были использованы надежные современные данные по физическим константам исследуемых атомов и молекул. В отдельных случаях достоверность результатов работы подтверждена сравнением результатов проведенных расчетов с имеющимися экспериментальными данными для тепловых столкновений ридберговских атомов с атомами кальция в основном состоянии и несколькими сильнополярными молекулами, а также с результатами расчетов других авторов. Сечения ряда процессов были получены в диссертации различными методами (в рамках модифицированной теории Ландау-Зинера, дополненной расчетами факторов выживания анионов в кулоновском поле положительного ионного остова, и с помощью численного интегрирования уравнений сильной связи для амплитуд вероятностей переходов). В области их применимости эти методы привели к очень близким результатам.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

Автор выносит на защиту:

1. Разработанные в диссертации методики и численные алгоритмы расчетов вероятностей и сечений столкновительных процессов, происходящих

в результате переноса слабосвязанного электрона в системе «высоковозбуждённый атом + атом/молекула», которые сопровождаются неадиабатическими переходами между ионным и ковалентными термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения ридберговского атома и нейтральной частицы с малым сродством к электрону.

2. Результаты численных расчётов и детального теоретического исследования полученных зависимостей матричных элементов перехода, вероятностей, сечений и констант скоростей резонансного тушения и образования ионной пары от квантовых чисел ридберговского атома в исходном состоянии, относительной скорости столкновения и энергии сродства возмущающей нейтральной частицы к электрону.
3. Результаты сравнительного анализа вкладов каналов резонансного тушения и образования ионной пары в полные (усредненные по магнитному квантовому числу  $m$ ) сечения опустошения ридберговских состояний атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$  и полярными молекулами с закритическими значениями дипольного момента.
4. Теоретическое описание исследуемых резонансных процессов для случаев селективно-возбуждённых состояний с фиксированными значениями главного  $n$ , орбитального  $l = n - 1$  и магнитного  $m$  квантовых чисел (в том числе для циркулярных ридберговских состояний с  $l = |m| = n - 1$ ), а также полученные на этой основе зависимости сечений от величины  $m$  и угла между осью квантования и вектором относительной скорости столкновения частиц.
5. Полуэмпирическую формулу для определения энергий связи дипольно-связанных отрицательных молекулярных ионов по положениям максимумов в зависимостях сечений резонансного тушения от эффективного главного квантового числа ридберговского состояния атома. Предложенный на ее основе спектроскопический метод определения значений положительного сродства молекул и кластеров к электрону в миллиэлектронвольтовом диапазоне энергий ( $\sim 1 - 100$  мэВ).

## **Личный вклад автора диссертации**

Диссертация представляет собой результат самостоятельной научной работы автора, выполненной под руководством его научного руководителя и научного консультанта. Личный вклад автора диссертации состоит в проведении всех численных расчётов, в подборе и анализе литературы по теме диссертации, в активном участии в обсуждении постановки решаемых задач, в совместном с соавторами анализе полученных результатов работы, в совместном написании статей, в самостоятельной формулировке выводов диссертации.

## **Апробация работы**

Результаты работы были доложены на следующих конференциях: 54-я научная конференция МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 10–30 ноября 2011 г.; 44th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS), University of Gothenburg, Sweeden, July 9–13, 2012; 55-я научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе», Москва – Долгопрудный – Жуковский, 22–25 ноября 2012 г.; XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики», Звенигород, 11–15 ноября 2012 года; XX Конференция по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX), Воронеж, 23–27 сентября 2013 г.; V Всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики, Москва, ФИАН, 10–15 ноября 2013г.; First International Moscow Institute of Physics and Technology (Moscow, Russia) – University of Electro-Communications (Tokyo, Japan) Workshop (MIPT-UEC): Atomic, Molecular and Optical Physics, Moscow, October 30 - November 1, Russia (2013); Second MIPT - UEC Joint Workshop on Optical Science, University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo, Japan, October 16–21 (2014); XV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики», ФИАН-Москва, 16–20 ноября 2014 г.; 57-я научная конференции МФТИ с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения П. Л. Капицы «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в обла-



сти физики», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 24–29 ноября 2014 г.; III International Workshop MIPT – UEC: Atomic, Molecular and Optical Physics, Moscow Institute of Physics and Technology – P.N. Lebedev Physical Institute, Moscow, Russia, 20–23 October, 2015; 6 Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики», ФИАН, Москва, 15–20 ноября 2015 г.; 58-я научная конференции МФТИ с международным участием «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики», Москва – Долгопрудный – Жуковский, 23–28 ноября 2015 г.

## **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень журналов ВАК, и 13 работах, опубликованных в тезисах докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

## **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из Введения, четырёх Глав, Выводов и Списка литературы. Объём диссертации составляет 172 страницы текста, в том числе 54 рисунка, 5 таблиц, 200 наименований в списке литературы.

# Глава 1. Обзор современного состояния исследований процессов тушения и переноса электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами

## 1.1. Свойства ридберговских атомов

Ридберговскими называются атомы, у которых один из электронов находится в состоянии с большим главным квантовым числом  $n \gg 1$ . Их свойства значительно отличаются от свойств невозбуждённых и слабовозбуждённых частиц, и это, в первую очередь, проявляется во взаимодействии с другими частицами, а также с электрическими и магнитными полями. В силу принципа соответствия атомы с большим главным квантовым числом с неплохой точностью описываются в рамках классической механики, в частности, к ним применимы понятия периода и средней скорости вращения внешнего электрона вокруг атомного остова. Расстояния от ядра до внешнего электрона велики в атомном масштабе, при этом поле, действующее на электрон, преимущественно кулоновское и основные свойства любого ридберговского атома близки к свойствам атома водорода.

Все основные формулы диссертации записаны в атомных единицах:  $e = m_e = \hbar = 1$ . Атомные единицы длины, скорости и энергии равны, соответственно:  $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2) = 0.53 \times 10^{-8}$  см,  $v_0 = e^2/\hbar = 2.19 \times 10^8$  см/с,  $2Ry = m_e e^4/\hbar^2 = 2 \times 13.6$  эВ ( $Ry$  — постоянная Ридберга). Ниже приводятся характерные масштабы основных параметров водородоподобных ридберговских атомов с зарядом ядра  $Z$ .

1. Радиус атома  $r_n \sim n^2 a_0 / Z$ , где  $n$  — главное квантовое число. Для  $n > 100$  радиус  $r_n$  превышает 1 мкм, что соответствует макроскопическим разме-

рам. Большие размеры атома приводят к огромным сечениям столкновений с заряженными и нейтральными частицами, которые определяются в основном взаимодействием возмущающей частицы с квазисвободным электроном. В ряде случаев существенную роль играет взаимодействие с ионным остовом высоковозбуждённого атома (иона).

2. Период обращения внешнего электрона по орбите  $T_n \sim 2\pi n^3/Z^2(a_0/v_0)$ , что соответствует средней скорости орбитального движения  $v_n \sim v_0 Z/n$ . Эти величины слабо зависят от орбитального квантового числа  $l$ , которое определяет форму классической орбиты электрона. Отметим, что в атомном масштабе движение электрона медленное.
3. Энергия внешнего электрона в кулоновском поле ядра  $E_n = -Z^2 Ry/n^2$  быстро убывает с ростом главного квантового числа  $n$ . Поэтому ридберговские атомы являются модельной системой для изучения других слабосвязанных атомно-молекулярных систем. Малый потенциал ионизации  $I_n = |E_n|$  в сочетании с большими электрической поляризуемостью и магнитной восприимчивостью делают ридберговские атомы очень чувствительными к воздействию внешних возмущений и полей.
4. Частота переходов между соседними энергетическими уровнями при  $n \gg 1$ :  $\omega_{n,n\pm 1} \approx 2Z^2 Ry/(\hbar n^3)$ . Она называется кеплеровской частотой ридберговского электрона и соответствует длине волны в микронном, сантиметровом или метровом диапазоне (при  $n \approx 10, 100$  и  $> 300$ , соответственно). Спектральные же линии переходов в основное состояние нейтрального атома лежат в видимой или ультрафиолетовой области.
5. Расщепление компонент тонкой структуры за счёт спин-орбитального взаимодействия даёт поправку к энергии  $nl$ -подуровня  $E_{nJ}^{(1)} = -\frac{\alpha^2 Z^4 Ry}{n^3} \left( \frac{1}{J+1/2} - \frac{3}{4n} \right)$ , где  $J = |l \pm 1/2|$  — полный угловой момент электрона,  $\alpha = e^2/(\hbar c) = 1/137$  — постоянная тонкой структуры. Как видно, поправка быстро убывает с ростом  $n$ , а вторым членом при  $n \gg 1$  можно пренебречь.
6. Отметим также высокую плотность близко расположенных энергетических уровней в ридберговском атоме: полный статистический вес уровня с главным квантовым числом  $n$  равен  $g_{\text{tot}} = 2n^2$ , а плотность состояний

на единичный интервал энергии  $\rho(E_n) = g_{\text{tot}} |dn/dE_n|$  определяется формулой  $\rho(E_n) = n^5/(Z^2 Ry) \sim |E_n|^{-5/2}$ .

7. Радиационное время жизни уровня с фиксированными  $n, l$  растёт пропорционально  $n^3$  при малых значениях  $l$  и пропорционально  $n^5$  при  $l \approx n$ . Основной вклад в полную вероятность спонтанного распада данного  $n$ -уровня вносят переходы в состояния с малыми значениями  $n'$ , а также ближайшими по энергии конечными значениями  $n'$  и  $l' = l \pm 1$ .

В неводородоподобных атомах в формировании энергетических уровней атома, помимо кулоновского взаимодействия, принимают участие близкодествующее взаимодействие внешнего электрона с атомным остовом, дальнедействующее поляризационное взаимодействие и различные корреляционные эффекты между электронами. Наиболее активно исследовались высоковозбуждённые атомы щелочных металлов и инертных газов. В последнее время также возрос интерес к щелочноземельным атомам в ридберговских состояниях, имеющих некоторые преимущества для лазерного охлаждения, диагностики ультрахолодной нейтральной плазмы и смежных областей исследований [54]. В случае щелочных металлов, обладающих одним электроном сверхзаполненной электронной оболочки, выражения для характеристик водородоподобного атома остаются справедливыми, если вместо главного квантового числа  $n$  подставить его эффективное значение  $n_* = n - \delta_l$ . Поправка  $\delta_l$ , называемая квантовым дефектом, слабо зависит от  $n$ , но резко спадает с увеличением орбитального момента  $l$ , так что  $\delta_l \approx 0$  при  $l \geq 3$  (для самого тяжёлого из рассматриваемых элементов цезия в  $nf$ -состоянии  $\delta_f = 0.03$ ). В случае высоковозбуждённых атомов инертных газов энергетический спектр имеет более сложную структуру, однако и здесь можно пользоваться понятием квантового дефекта, а при  $l \geq 3$  эти атомы становятся практически водородоподобными. Величины квантовых дефектов можно получить из сложных квантовомеханических расчётов, однако чаще используются значения, извлечённые из экспериментальных данных по спектрам.

Характерные значения главных квантовых чисел атомов зависят от постановки задачи и условий наблюдения. Обычно в лабораторных условиях (опыты с атомными пучками, разреженными газами, низкотемпературной плазмой) работают с  $n \sim 10 - 100$ , хотя была продемонстрирована возможность получить значения  $500 - 1000$  [55, 56]. В космическом пространстве с

помощью радиотелескопов были зарегистрированы ридберговские атомы с типичными значениями  $n \sim 100 - 300$  в области галактик, наблюдались и значения  $n \sim 800$  [57, 58]. Для рассматриваемых в данной работе различных механизмов столкновений ридберговских атомов с невозбуждёнными атомами и молекулами наибольший интерес представляет область  $n \sim 5 - 20$ .

## 1.2. Направления исследований в области физики высоковозбуждённых атомов

Исследования в области ридберговских состояний атомов имеют давнюю историю. Интерес к атомам в высоковозбуждённых состояниях заметно активизировался в 30-е годы XX века в ходе экспериментальных исследований уширения и сдвига спектральных линий в газах на переходах между слабо и сильно возбуждёнными уровнями атомов. Теоретические основы здесь были заложены пионерской работой Ферми 1934 года [59]. В конце 50-х – начале 60-х годов ридберговские атомы становятся предметом изучения в кинетике неравновесной низкотемпературной плазмы [19, 20]. Они возникают в лабораторной плазме вследствие многих процессов, в частности, возбуждения атома электронным ударом; перезарядки ионов на атомах и молекулах; фоторекомбинации; рекомбинации электрона с атомарным ионом в тройных столкновениях со свободным электроном, нейтральным атомом либо молекулой. Последующее девозбуждение ридберговских атомов происходит, как правило, не за единый акт, а вследствие каскадных многоступенчатых переходов [19]. По данным о скоростях указанных процессов можно извлекать определённую информацию о свойствах и параметрах плазмы. В этот же период в ходе разработки методов диагностики плазмы началось активное исследование процессов и механизмов уширения уровней атомов с большим главным квантовым числом электронами и ионами плазмы (см. [2] и приведённые там ссылки). Измерения ширин и сдвигов спектральных линий переходов между высоковозбуждёнными состояниями позволяли, в частности, получать данные по рассеянию свободных ультрамедленных электронов на атомах и молекулах в милли- и микроэлектронвольтовых диапазонах энергии, которые были труднодостижимы другими экспериментальными методиками. Во второй половине 60-х годов появляется ряд теоретических работ с целью описать неупругие переходы между ридберговскими уровнями и иони-

зацию ридберговского атома при столкновении с заряженными частицами. С середины 60-х годов началось активное изучение ридберговских атомов в межзвёздной среде и планетарных туманностях. Детектирование переходов между состояниями с  $n \approx 100 - 800$  осуществлялось при помощи радиотелескопов. По полученным спектрам можно было идентифицировать элементы в различных областях галактики. Радиоастрономические наблюдения высоковозбуждённых атомов водорода, образующихся в результате фоторекомбинации протонов с электронами, давали возможность оценить относительные концентрации заряженных и нейтральных частиц в межзвёздном пространстве [29].

С конца 70-х годов были освоены методы селективного возбуждения атома в состояние с заданными квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $J$  при помощи перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработаны новые способы их детектирования с высоким разрешением. Это открыло новые перспективы для фундаментальных и прикладных исследований ридберговских атомов. В результате к настоящему времени в изучении ридберговских атомов сформировалось несколько самостоятельных крупных направлений, среди которых можно назвать следующие: а) спектроскопия ридберговских атомов (в том числе прецизионная лазерная спектроскопия) в комбинации с исследованием их свойств в скрещённых атомно-лазерных пучках [1–3, 5]; б) исследование поведения ридберговских атомов в постоянных электрическом и магнитном полях [4, 47]; в) изучение эффектов взаимодействия ридберговских атомов с переменным электромагнитным полем, в том числе изучение тонких квантово-электродинамических эффектов в сверхпроводящих резонаторах и широкого круга квантово-оптических явлений [6–10, 33]; г) физика элементарных радиационных и столкновительных процессов с участием атомов в высоковозбуждённых состояниях с приложениями к кинетике газов и плазмы и к физике газовых и плазменных лазеров [19–23]; д) исследования ридберговских атомов в астрофизических условиях, в том числе в звёздных атмосферах и в межзвёздной среде [16–18]. В настоящее время, наряду с обычными ридберговскими атомами, состоящими из ионного остова и внешнего высоковозбуждённого электрона, активно изучаются как теоретически, так и экспериментально более сложные слабосвязанные атомно-молекулярные системы, образующиеся в ультрахолодных газах в ходе радиационных и столкновительных процессов с участием высоковозбуждённых атомов. К ним, в частно-

сти, относятся «тяжёлые ридберговские атомы», в которых внешний электрон замещён отрицательным ионом, а также чрезвычайно слабосвязанные димеры и тримеры гигантских размеров, состоящие из ридберговских и невозбужденных атомов [43, 45–47]. Для задач квантовой информатики интенсивно исследуются также долгоживущие циркулярные, около-циркулярные и эллиптические состояния ридберговских атомов. К этому кругу вопросов непосредственно примыкают исследования свойств дипольно-связанных, квадрупольно-связанных и поляризационно-связанных отрицательных ионов с аномально низкими энергиями связи  $\sim$  мэВ.

### 1.3. Методы создания и детектирования атомов в ридберговских состояниях

Высоковозбуждённые атомы в лабораторных условиях возникают, как уже упоминалось, в газоразрядной плазме, а также при нагревании газа в ударных трубах, при воздействии на газ пучка электронов или электромагнитного излучения [25, 60]. Однако атомы, полученные в результате таких неселективных процессов, оказываются, как правило, возбуждёнными с широким разбросом значений главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел.

Для приготовления атомов в состояниях с заданными значениями  $n$ ,  $l$  и  $J$  применяют фотовозбуждение при помощи перестраиваемых лазеров на красителях [1, 29]. Перестройка необходима для точной настройки в резонанс с данным переходом, а также даёт возможность в одной установке получать разные заданные значения главного квантового числа. Из-за запрета по чётности при одноступенчатом возбуждении возможно перевести атом из основного  $s$ -состояния (атомы щелочных элементов, наиболее часто используемые в подобных экспериментах) в  $np$ -состояние, при двухступенчатом — в состояния  $ns$  и  $nd$ , трёхступенчатом —  $np$  и  $nf$ . Возбуждение таким методом состояний с большими  $l$  не очень удобно. Однако за счёт высокой поляризуемости ридберговских состояний приложение небольшого электрического поля ведёт к смешению состояний с противоположной чётностью и нарушению закона её сохранения. Это открывает возможность возбуждения произвольных значений  $l$  в одноступенчатом режиме. Подбором поляризации лазерного излучения можно получить определённую проекцию спина конечного состояния. Существует ряд других методов фотовозбуждения. Так,

в работах [61, 62] пучок высоковозбуждённых атомов  $\text{Xe}(nf)$  получали однофотонным возбуждением из метастабильных состояний, образовавшихся в результате бомбардировки атомов электронами. Стоит отметить, что возбуждение атома из основного состояния в ридберговское требует, по крайней мере на первой ступени, высокой интенсивности лазерного излучения, чем обусловлено широкое применение лазеров на красителях. В частности, однофотонный процесс приготовления ридберговских состояний с  $l = 1$  (удобный в опытах по созданию ридберговских димеров, например,  $\text{Rb}_2$ ) менее эффективен, чем двухфотонный, и в случае рубидия возникают проблемы с получением мощного ультрафиолетового излучения. Выходом является приложение дополнительного электрического поля в зоне возбуждения, которое даёт возможность получить состояния с  $l = 1, 3$  в двухфотонном переходе. Описанные методы приготовления ридберговских состояний применяют как к пучкам атомов тепловых скоростей, так и к ультрахолодному газу в магнитооптических ловушках. В последнее время вместо лазеров на красителях всё чаще используют перестраиваемые диодные лазеры.

Среди методов регистрации ридберговских состояний наибольшей чувствительностью и селективностью обладает метод ионизации электрическим полем [63, 64], в основе которого лежит зависимость границы ионизации от квантовых чисел  $n, l, m$ . Регистрация может осуществляться как в пороговом режиме с помощью прямоугольного импульса поля, так и в режиме временного разрешения, когда плавная перестройка величины ионизирующего поля позволяет фиксировать сигналы ионизации нескольких состояний. На детектировании заряженных частиц основаны также оптогальванический метод и метод регистрации с помощью термоэлектронного диода [29]. Преимуществами последних являются простота, универсальность и высокая чувствительность, однако столкновения с нейтральными или заряженными частицами, необходимые для регистрации, а также наличие внешних полей изменяют исходное ридберговское состояние; кроме того, названные методы обладают малой селективностью по квантовым числам высоковозбуждённых состояний. Продукты столкновительной ионизации ридберговских атомов либо ионы и электроны, образовавшиеся вследствие ионизации нейтральных частиц импульсным электрическим полем, детектируют с помощью времяпролётных масс-спектрометров, фотоэлектронных умножителей или микроканальных пластин (МКП). Последние дают возможность детектировать время и ко-



ординату прихода заряженной частицы, одновременно усиливая сигнал [65]. Альтернативу составляют флуоресцентные методы детектирования [66, 67], с помощью которых можно осуществлять контроль общего числа образовавшихся высоковозбуждённых атомов, а также регистрировать полное число распадов ридберговских состояний, независимо от канала распада. В то время как метод ионизации электрическим полем наиболее эффективен при высоких  $n \gtrsim 15$ , оптические методы можно применять при умеренном возбуждении ридберговских атомов  $n \approx 10 - 20$ .

## 1.4. Циркулярные и эллиптические ридберговские состояния

Самостоятельный интерес для исследований представляют состояния атомов, у которых квазиклассические свойства выражены наиболее ярко. Таковыми являются эллиптические и циркулярные ридберговские состояния.

Циркулярными называются ридберговские состояния атома с максимальным при данном  $n$  магнитным моментом:  $|m| = l = n - 1$ . Классическую траекторию высоковозбуждённого электрона любого ридберговского атома можно представить себе незамкнутым эллипсом с эксцентриситетом  $\varepsilon = (1 - (l + 1)^2/n^2)^{1/2}$ . В циркулярном состоянии орбиталь внешнего электрона вырождается в тор, перпендикулярный оси квантования, радиусом  $r = n^2 a_0$  и шириной  $d = n a_0$  с центром в ядре. Циркулярные состояния имеют ряд особенных свойств по сравнению с другими ридберговскими атомами:

- минимальная область перекрытия волновой функции внешнего электрона с атомным остатком, из-за чего свойства атома практически не зависят от химического элемента;
- энергия связи внешнего электрона такая же, как у атома водорода, с малой поправкой:  $E_{\text{св}} = E_n + \delta E_n$ ,  $E_n = -\frac{e^2}{2a_0 n^2}$ ,  $\delta E_n = -\frac{\alpha_0 e^2}{2a_0^4 n^8}$ , где  $\alpha_0$  — поляризуемость ионного остова;
- дипольный момент вдоль оси квантования равен нулю, поэтому, в отличие от состояний с  $l \ll n$ , атом малочувствителен к электрическому полю в этом направлении (наблюдается квадратичный эффект Штарка);
- разрешены дипольные излучательные переходы только с  $\Delta m_l = \Delta n =$

$\pm 1$ , поэтому для атомов характерны большие радиационные времена жизни  $\tau_n \sim n^5$  (для  $n = 30$   $\tau_n \sim 2$  мс);

– высокая анизотропия сечений столкновений [52].

Как следствие, был предложен ряд приложений циркулярных ридберговских состояний в прецизионной спектроскопии, например, для экспериментального определения постоянной Ридберга непосредственно в единицах частоты [68]; в качестве модельного объекта для изучения двухуровневой квантовой системы [69]; для исследования ориентационных эффектов в столкновениях с нейтральными и заряженными частицами [52, 53, 70], а также для проверки квантовой электродинамики — эффекта подавления спонтанного излучения в кювете [71]. Кроме этого, они применялись для исследований классических свойств квантовых объектов [72], изменения спектра двухуровневого атома из-за взаимодействия с кюветой [73], контроля квантовых состояний внешними полями [74].

Столь широкий спектр исследований стал возможен после разработки эффективных методов приготовления таких состояний. Впервые циркулярные ридберговские состояния были получены в 1983 году в работе [75], в ней же был введён термин «циркулярные состояния». За последующее десятилетие были развиты три эффективные методики их создания [76].

В первом методе, называемом методом адиабатических микроволновых переходов [75], пучок атомов в слабом внешнем постоянном электрическом поле с помощью лазерных импульсов ступенчато возбуждается в состояние с высоким значением  $n \sim 20$  и магнитным квантовым числом  $|m_l| = 2$ . Затем поле адиабатически уменьшается на несколько процентов, и одновременно перпендикулярно ему включается переменное радиочастотное (РЧ) поле, которое индуцирует последовательные переходы между расщеплёнными штарковскими подуровнями  $|m_l| \rightarrow |m_l| + 1 \rightarrow |m_l| + 2 \rightarrow \dots$ . Поскольку с увеличением  $|m_l|$  величина расщепления увеличивается, РЧ-полем фиксированной частоты можно возбудить переходы между разными подуровнями, если изменять величину постоянного поля. Недостатком этого метода является то, что он работает для лёгких водородоподобных атомов (эксперименты проводились с литием), а для тяжёлых (рубидий, цезий) необходимо прикладывать несколько микроволновых полей [71].

Альтернативой ему служит метод возбуждения циркулярных ридбергов-

ских состояний в скрещённых электрическом и магнитном полях, предложенный в работе [77] и впервые реализованный в эксперименте [78]. Он применим для любого химического элемента и заключается в приготовлении атома в ридберговском состоянии с максимальным дипольным моментом в слабом постоянном электрическом поле, которое затем адиабатически выключается. В это же время происходит адиабатическое включение магнитного поля, перпендикулярного электрическому, которое переводит исходное состояние в состояние с максимальным магнитным дипольным моментом, то есть в циркулярное состояние (в отсутствие внешнего электрического поля). К преимуществам метода относится нерезонансный характер полей, то есть возможность использования одной и той же установки для приготовления циркулярных ридберговских состояний с разными  $n$  и для разных типов атомов, в том числе атома водорода, для которого электрическое поле должно быть малым. Недостаток — применение магнитных полей недопустимо в прецизионной времяпролётной спектроскопии.

Третий метод — получение циркулярных ридберговских состояний при помощи микроволнового поля круговой поляризации — был предложен в работе [79], модифицирован в [80] и применён на практике в [76]. Его идея заключается в том, что атом в переменном поле можно описать с помощью фиктивных «одетых» состояний, которые являют собой линейную комбинацию состояний с разными угловыми моментами. При адиабатическом выключении переменного (РЧ) поля каждое одетое состояние переходит в состояние с определённым угловым моментом, а если РЧ-поле имеет круговую поляризацию, то преобладают переходы в состояния с  $l = m$  [79]. Как показано в [80], этот метод эквивалентен предыдущему, если рассматривать его в системе отсчёта, вращающейся с частотой микроволнового поля. В этой работе было предложено вместо мощного РЧ-поля, необходимого для эффективного  $l$ -перемешивания при лазерном возбуждении, использовать РЧ-поле небольшой амплитуды и дополнительное постоянное поле, направленное вдоль оси вращения поляризации. Вначале адиабатически уменьшают постоянное поле, затем выключают микроволновое (небольшое остаточное поле необходимо для сохранения штарковского расщепления).

Таким образом, к 1997 году в циркулярных состояниях удалось приготовить большинство щелочных элементов, барий и водород [81]. Затем интерес к ним несколько угас, если не считать исследования группы *S. Haroche*, кото-

рая занималась изучением эффектов взаимодействия излучения одиночных атомов в циркулярных состояниях с модами кюветы [82].

Предметом исследований в 90-х годах стали эллиптические состояния, в первую очередь ориентационные эффекты в столкновениях с перезарядкой в килоэлектронвольтовом диапазоне энергий [83]. Эллиптическим называется состояние атома, напоминающее классическую кеплеровскую эллиптическую орбиту, с минимальными квантовыми флуктуациями. Полуоси эллипса имеют масштаб  $n^2 a_0$ , их геометрические флуктуации —  $n^{3/2} a_0$ . Волновая функция электрона локализована вблизи нуля оси квантования  $z$  с максимумами в афелии и перигелии; если усреднить движение по координате  $z$ , остаётся один максимум в афелии, где в классике скорость минимальна. Эллиптические состояния являются когерентными состояниями группы симметрии  $SO(4)$  кулоновского взаимодействия в трёхмерном пространстве и представляются в виде суперпозиции сферических состояний  $|nlm\rangle$  с разными  $l$  и  $m$  [84]. В эксперименте их получают как промежуточные состояния в методе скрещённых электрического и магнитного полей [78], когда включены оба поля. Соотношение величин полей определяет эксцентриситет эллипса: в пределе нулевого магнитного поля эллипс вырождается в отрезок, а нулевого электрического — в круг (циркулярное состояние).

Фундаментальный интерес представляют как сами эллиптические состояния — когерентная суперпозиция состояний со всеми возможными значениями квантовых чисел  $l$  и  $m$ , так и изучение с их помощью автоионизации состояний с большими  $l$  и дважды возбуждённых систем.

Исследования циркулярных и эллиптических состояний в последние годы включают эксперименты по внутриоболочечным переходам [85], волновым пакетам [86, 87] и эффектам взаимодействия ультрахолодных атомов [88]. Имеется также ряд теоретических работ по дипольной блокаде ридберговских атомов [89, 90], дважды возбуждённым когерентным эллиптическим состояниям [91] и ридберговским квазимолекулам [92].

В отличие от перечисленных выше процессов, столкновения атомов в циркулярных ридберговских состояниях с нейтральными атомарными и молекулярными мишенями при тепловых скоростях исследованы мало. В теоретических работах [52, 53] были рассмотрены столкновения с атомами инертных газов в рамках модели квазисвободного электрона на основе импульсного приближения. Подход не учитывал всех возможных механизмов тушения цирку-

лярных состояний. В нескольких теоретических работах [83, 93, 94] исследовался процесс переноса заряда в столкновениях высоковозбуждённых атомов с положительным ионом при относительных скоростях атомов, сравнимых с орбитальной скоростью ридберговского электрона. Для расчёта сечений реакции в них часто применялся метод классических траекторий Монте-Карло. Указанные работы посвящены ориентационным эффектам в столкновениях. Аналогичные явления в реакциях с нейтральными мишенями, насколько известно, не исследовались после работ [52, 53], выполненных на основе модели квазисвободного электрона. В связи с активизацией работ в области квантовой информации и квантовой оптики (см. [11, 95] и приведенные там ссылки) и изучением различных способов разрушения циркулярных и околоциркулярных ридберговских состояний значительный интерес представляет исследование других возможных механизмов взаимодействия атомов в таких состояниях с нейтральными частицами.

Отметим, что поскольку эллиптические состояния не являются собственными состояниями гамильтониана свободного атома и могут существовать только в присутствии внешних электрических и магнитных полей, поляризационное взаимодействие с возмущающей частицей изменяет параметры этих состояний. Поэтому описание столкновительного тушения данных состояний требует разработки отдельного подхода и в диссертации не рассматривается.

## 1.5. Классификация элементарных процессов с участием атомов в высоковозбуждённых состояниях

Перейдём к рассмотрению особенностей процессов столкновений ридберговских атомов с нейтральными атомами и молекулами [96]. Пусть  $\alpha$  — набор квантовых чисел высоковозбуждённого атома  $A$  ( $\alpha = (n, l, m)$ ),  $\beta$  — набор квантовых чисел налетающей частицы  $B$ . По конечным продуктам взаимодействия реакции классифицируют следующим образом:

1. Упругое рассеяние:

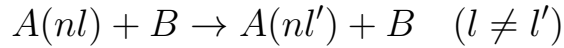
$$A(\alpha) + B \rightarrow A(\alpha) + B$$

2. Переходы между высоковозбуждёнными уровнями:

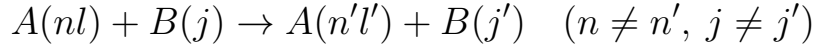
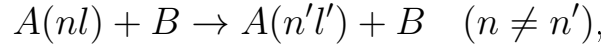
- а) между компонентами тонкой структуры ( $J$ -перемешивание)

$$A(nlJ) + B \rightarrow A(nlJ') + B \quad (J \neq J', J = |l \pm 1/2|)$$

б) с изменением орбитального углового момента ( $l$ -перемешивание)



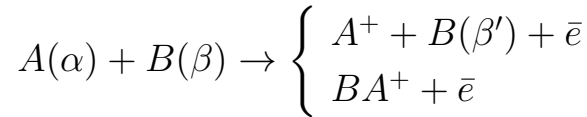
в) с изменением главного квантового числа ( $n$ -перемешивание)



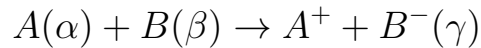
— вращательно-неупругие столкновения,  $B$  — молекула

3. Ионизация ридберговского атома:

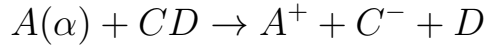
а) прямая и ассоциативная



б) с образованием положительного и отрицательного ионов



в) сопровождаемая диссоциативным прилипанием электрона



Обычно размеры областей взаимодействия мишени с ридберговским электроном и атомным остовом  $A^+$  значительно меньше радиуса ридберговского атома  $r_n \sim n^2 a_0$ , поэтому процессы взаимодействия с электроном и остовом можно рассматривать независимо, что существенно упрощает задачу. Далее, относительные вклады этих процессов в суммарное сечение реакции определяется энергией, переданной трансляционному движению системы. Если передача энергии мала, преобладающим является канал рассеяния на электроном, который обычно считается квазисвободным. Это означает, что роль атомного остова в данном бинарном соударении сводится лишь к заданию начального и конечного состояний электрона (его распределения по импульсам). Такая ситуация реализуется в случаях упругих соударений (реакция 1), а также квазиупругих переходов между компонентами тонкой структуры (2а) и  $l$ -перемешивания состояний с малыми квантовыми дефектами  $\delta_l, \delta_{l'} \rightarrow 0$ . Напротив, в случаях, когда передачи энергии большие ( $l$ -перемешивание с

существенным квантовым дефектом, столкновения с изменением  $n$  и ионизация), основную роль играет взаимодействие мишени с атомным остовом. Исключения составляют столкновения с молекулами, когда изменение энергии ридберговского атома вызвано обменом энергией с внутренними колебательно-вращательными степенями свободы молекулы и, таким образом, кинетическая энергия системы изменяется незначительно. Особого внимания заслуживают неупругие переходы и ионизационные процессы с участием атома или молекулы, имеющих положительное сродство к электрону (то есть способными образовать стабильный отрицательный ион  $B^-$ ). В этом случае сечения столкновения с электроном будут иметь резонансный характер.

Ниже рассмотрены основные теоретические подходы для описания процессов столкновения с участием ридберговского атома.

## 1.6. Методы описания процессов столкновения ридберговских атомов с нейтральными частицами

### Квазиклассический подход. Уравнения сильной связи

Предположим, что относительное движение сталкивающихся частиц можно задать при помощи классической траектории  $\mathbf{R}(t)$ . Такой (импульсный) подход оправдан, если скорость сближения частиц много меньше скорости орбитального движения электрона  $v_e \sim 1/n$ , где  $n$  — главное квантовое число ридберговского атома, но всё ещё не слишком малы, так что длина волны де Бройля много меньше характерных размеров взаимодействующих систем. Тепловые скорости ( $v = 10^{-4} \div 10^{-3}$  ат. ед.) удовлетворяют этим условиям для рассматриваемых в диссертации систем. В этом случае наиболее эффективным методом описания взаимодействия является квазиклассический подход в приближении прицельного параметра. В рамках этого подхода налетающая частица  $B$  создаёт возмущение  $\hat{V}(t)$  гамильтониана ридберговского атома  $\hat{H}_A$ , которое зависит от времени. Запишем временное уравнение Шредингера для высоковозбуждённого электрона:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = [\hat{H}_A + \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)). \quad (1.1)$$

Здесь  $\mathbf{r}$  — координата электрона, начало координат находится в ионном

остове  $A^+$ , а относительное движение мишени  $B$  считается прямолинейным:

$$\mathbf{R}(t) = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t.$$

Данное приближение справедливо, поскольку основной вклад в вероятности переходов вносят большие расстояния  $R$  между частицами. Вектор  $\boldsymbol{\rho}(\perp \mathbf{v})$  обозначает прицельный параметр. Воспользуемся методом сильной связи и представим волновую функцию электрона в виде суперпозиции собственных функций невозмущённого гамильтониана

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}(t) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha} t\right), \quad (1.2)$$

где  $\psi_{\alpha}$  является решением стационарного уравнения Шредингера  $\hat{H}_A \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r})$ , а коэффициенты разложения — амплитуды переходов — зависят от времени. Подставляя данное разложение в уравнение (1.1), домножая на  $\psi_{\alpha}^*$  и интегрируя по  $\mathbf{r}$ , получаем систему дифференциальных уравнений для амплитуд переходов [97]:

$$i\hbar \frac{da_{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha'} V_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}(t)) \exp(i\omega_{\alpha\alpha'} t) a_{\alpha'}(t), \quad (1.3)$$

где введены обозначения

$$V_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}(t)) = \langle \alpha | \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \alpha' \rangle = \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \hat{V}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \psi_{\alpha'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$\omega_{\alpha\alpha'} = (E_{\alpha} - E_{\alpha'}) / \hbar.$$

Система (1.3) называется системой уравнений сильной связи. Если в начальный момент времени электрон находился в состоянии  $|i\rangle$ ,  $\lim_{t \rightarrow -\infty} a_{\alpha}^{(i)}(\rho, v, t) = \delta_{i\alpha}$ , то вероятность перехода в конечное состояние  $|f\rangle$  и сечение перехода  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  вычисляются по формулам:

$$W_{fi}(\rho, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| a_f^{(i)}(\rho, v, t) \right|^2,$$

$$\sigma_{fi}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} W_{fi}(\rho, v) \rho d\rho. \quad (1.4)$$

Система (1.3) состоит из бесконечного числа дифференциальных уравнений, поэтому для нахождения решений её обычно приходится обрезать.



Особенностью ридберговских атомов является большое число близко расположенных частично вырожденных энергетических подуровней, так что решение даже усечённой системы представляет значительные вычислительные сложности.

## Нормированная теория возмущений

В случае слабого взаимодействия между частицами, когда вероятность перехода мала  $W_{fi} \ll 1$ , для её вычисления можно воспользоваться теорией возмущений. В первом порядке для нахождения амплитуды перехода в состояние  $|f\rangle$  в правую часть уравнения (1.3) вместо  $a_{\alpha'}(t)$  подставляется начальное условие:

$$i\hbar \frac{da_f}{dt} = \sum_{\alpha'} V_{f\alpha'}(\mathbf{R}(t)) \exp(i\omega_{f\alpha'}t) \delta_{i\alpha'} = V_{fi}(\mathbf{R}(t)) \exp(i\omega_{fi}t).$$

Решение этого уравнения в интегральном виде и соответствующее выражение для вероятности перехода

$$\begin{aligned} a_f^{(i)}(\rho, v, t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{fi}(\mathbf{R}(\tau)) \exp(i\omega_{fi}\tau) d\tau \\ W_{fi}^B(\rho, v) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left| a_f^{(i)}(\rho, v, t) \right|^2 \end{aligned} \quad (1.5)$$

отвечают борновскому приближению.

Если потенциал взаимодействия нельзя считать малым, борновское приближение может дать значения вероятности больше единицы. Чтобы использовать результаты (1.5) и в этом случае, Seaton [98] предложил нормировать вероятность. Как пример приведём один из наиболее простых способов нормировки:

$$W_{fi}(\rho, v) = \begin{cases} W_{fi}^B(\rho, v), & \rho \geq \rho_0, \\ c, & \rho < \rho_0. \end{cases} \quad (1.6)$$

Здесь  $c$  — константа порядка единицы, которую приводят в соответствие с экспериментально измеренными сечениями  $\sigma_{fi}(v)$ , а прицельный параметр  $\rho_0$  определяется из условия  $W_{fi}^B(\rho_0, v) = c$ .

## Полуклассический подход в представлении прицельного параметра с псевдопотенциалом Ферми

Весьма продуктивным оказалось использование для описания столкновительных процессов с участием ридберговских атомов псевдопотенциала нулевого радиуса (Ферми, [59]), так как в этом случае удаётся получить аналитические выражения для вероятностей и сечений переходов. Потенциал имеет вид

$$V_{eB}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{2\pi\hbar^2 L}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (1.7)$$

и описывает короткодействующее взаимодействие электрона с возмущающей частицей  $B$  без учёта эффекта дальнего действия (поляризуемости частицы  $B$ ). Параметр  $L$  — это длина рассеяния электрона на возмущающей частице  $B$ .

Матричный элемент перехода в данном потенциале имеет вид:

$$V_{fi}(\mathbf{R}(t)) = \langle \psi_f(\mathbf{r}) | \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle = \frac{2\pi\hbar^2 L}{m} \psi_f^*(\mathbf{R}(t)) \psi_i(\mathbf{R}(t)).$$

Приведём примеры решений для вероятности в рамках квазиклассического подхода прицельного параметра. Волновые функции  $nl s J M$ -состояний ( $s = 1/2$  — спин электрона с проекцией  $\sigma = \pm 1/2$ ,  $J = |l \pm 1/2|$  — его полный угловой момент,  $M$  — проекция  $J$  на ось  $z$ ) представимы в виде разложения

$$\begin{aligned} |nlJM\rangle &= \mathcal{R}_{n_*l}(r) Y_{JM}^{ls}(\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}), \\ Y_{JM}^{ls}(\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}) &= \sum_{m\sigma} C_{lms\sigma}^{JM} Y_{lm}(\theta_{\mathbf{r}}, \varphi_{\mathbf{r}}) \chi_{s\sigma}, \end{aligned} \quad (1.8)$$

где  $\mathcal{R}_{n_*l}$  — радиальная волновая функция,  $Y_{JM}^{ls}$  — сферический спинор, выраженный через сферические функции  $Y_{lm}$  и спиновые функции  $\chi_{s\sigma}$  при помощи коэффициентов Клебша-Гордана  $C_{lms\sigma}^{JM}$ ;  $n_* = n - \delta_{lJ}$  — эффективное главное квантовое число. Тогда общая формула для вероятности переходов  $|nlJ\rangle \rightarrow |n'l'J'\rangle$  приобретает вид [2]:

$$\begin{aligned} W_{nlJ}^{n'l'J'}(\rho, v) &= \frac{1}{2J+1} \sum_{MM'} W_{nlJM}^{n'l'J'M'}(\rho, v) = \\ &= \frac{\hbar^2 L^2}{4m^2} \sum_{\varkappa=|l'-l|}^{l'+l} A_{l'J',lJ}^{(\varkappa)} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp(-i\omega_{fi}(t-t')) P_{\varkappa}(\cos\Theta_{\mathbf{R}\mathbf{R}}) \times \end{aligned}$$

$$\times \mathcal{R}_{n_*l'}(R(t))\mathcal{R}_{n_*l}(R(t))\mathcal{R}_{n_*l'}(R(t'))\mathcal{R}_{n_*l}(R(t')),$$

где коэффициенты  $A_{l'J',lJ}^{(\varkappa)}$  выражаются через  $3j$ - и  $6j$ - символы:

$$A_{l'J',lJ}^{(\varkappa)} = (2l+1)(2l'+1)(2J'+1)(2\varkappa+1) \left\{ \begin{array}{ccc} l' & J' & 1/2 \\ J & l & \varkappa \end{array} \right\}^2 \left( \begin{array}{ccc} l' & \varkappa & l \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2. \quad (1.9)$$

Пренебрегая расщеплением уровней по  $J$ , получим отсюда аналогичное выражение для переходов  $nl \rightarrow n'l'$  [2]. Чтобы провести интегрирование, необходимо задать траекторию частиц  $R(t)$ . В приближении прямолинейного движения, имеем

$$R(t) = \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}, \quad dt = \frac{RdR}{v\sqrt{R^2 - \rho^2}}.$$

Если направить оси  $x$  и  $y$  вдоль векторов  $\boldsymbol{\rho}$  и  $\mathbf{v}$ , соответственно, то угловые координаты электрона в точках  $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ ,  $\mathbf{r}' = \mathbf{R}'$  определяются выражениями:

$$\theta_{\mathbf{R}} = \pi/2, \quad \varphi_{\mathbf{R}} = \arctg(vt/\rho), \quad \cos \Theta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}} = (\rho^2 + v^2 tt')/(RR').$$

В простейшем случае упругого соударения с  $l = 0$  ( $ns \rightarrow ns$ ) и квазиклассического выражения для  $\mathcal{R}_{nl}(R)$  (см. [97]) интегрирование по классически разрешённой области значений  $R$ ,  $0 \leq R \leq 2n_*^2 a_0$ , даёт [99]

$$W_{ns}^{\text{уп}}(\rho, v) = \frac{L^2}{\pi^2 n_*^6 \rho a_0} (v_0/v^2) K^2[k(\rho)],$$

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta, \quad k(\rho) = 2^{-1/2} \left( 1 - \frac{\rho}{2n_*^2 a_0} \right)^{1/2}.$$

В более общем случае квазиупругих переходов  $nl \rightarrow n'l'$  ( $\omega_{nl',nl} = 0$ ) была получена простая аналитическая формула для малых  $l', l$  [100]:

$$\sigma_{n'l',nl} = \frac{1}{2l+1} \sum_{mm'} \sigma_{nlm}^{n'l'm'} = \frac{2\pi C_{\nu l} L^2}{(v/v_0)^2 n_*^4}, \quad n_* \gg \left( \frac{v_0 |L|}{4va_0} \right)^{1/4},$$

которая работает в области слабой связи (здесь  $C_{\nu l}$  — безразмерные коэффициенты, зависящие от конкретных значений  $l$  и  $l'$ ). Аналитические выражения для неупругих переходов  $nl \rightarrow n'$ ,  $n \rightarrow n'$  в рамках рассмотренного приближения были получены в работе [101] (см. также монографию [2]).

Отметим, что применение классического понятия траектории допустимо при выполнении двух условий: а) длина волны де Бройля возмущающей

частицы значительно меньше характерного размера потенциала взаимодействия  $\lambda_{\text{дБ}}^B = 1/q \ll R_{\text{вз}}$ , или, что то же самое, действие  $S \approx \hbar q R_{\text{вз}} \gg \hbar$ ; б) энергия, переданная трансляционному движению системы  $(A + B)$  в результате столкновения, значительно меньше кинетической энергии частицы  $B$ :  $\Delta\varepsilon = \frac{\hbar^2(q'^2 - q^2)}{2\mu} \ll \varepsilon^B = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu}$ . В случае столкновения ридберговского атома с нейтральными атомами и молекулами  $R_{\text{вз}}$  имеет масштаб размеров ионного остова  $A^+$ ,  $R_{\text{вз}} \geq a_0$ , так что  $\hbar q = \mu v \sim (10^3 - 10^4)m_e v$  и первое условие выполняется при тепловых скоростях столкновения и выше.

## Импульсное приближение

Основная идея импульсного приближения заключается в том, что рассеяние частицы  $B$  на ридберговском атоме можно представить в виде суперпозиции двух независимых процессов: рассеяния на ионном остове  $A^+$  и высоковозбуждённом электроне [31, 102]. Роль ионного остова сводится при этом к формированию того распределения импульсов электрона, которое определяется его волновой функцией в заданном квантовом связанном состоянии. В области применимости импульсного приближения вклады указанных процессов рассеяния в полное сечение перехода  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  оказываются аддитивными:

$$\sigma_{fi}^{\text{имп}} = \sigma_{fi}(eB) + \sigma_{fi}(A^+B)$$

Выделяют два класса взаимодействий, когда такое приближение применимо. Первый — это случай слабой связи, когда кинетическая энергия относительного движения налетающей частицы значительно превышает энергию связи внешнего электрона с атомным остовом. Второй класс — квазиклассическая связь, когда, даже если первое условие не выполняется, время соударения значительно меньше периода орбитального движения электрона, так что за это время потенциал взаимодействия атомного остова с электроном изменяется на пренебрежимо малую величину.

Случай слабой связи реализуется в быстрых столкновениях, когда относительная скорость сталкивающихся частиц много больше скорости орбитального движения электрона:  $v \gg v_0/n$ . Согласно результатам, полученным в работах [104, 105], при  $n \gg v_0/v$  сечение ионизации  $A(nl) + B(\beta) \rightarrow A^+ + B + \bar{e}$ , просуммированное по всем конечным состояниям  $\beta'$  мишени  $B$ , асимптоти-

чески стремится к полному сечению рассеяния на ридберговском атоме:

$$\sigma_{nl,\beta}^{\text{ион}}(v) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \sigma_{nl,\beta}^{\text{полн}}(v) = \sigma_{eB}^{\text{полн}}(k \approx mv/\hbar)$$

Это сечение, в свою очередь, определяется сечением рассеяния свободного электрона на возмущающей частице. Вклад переходов  $nl \rightarrow n'$  в полное сечение пренебрежимо мал.

Для большинства экспериментальных приложений наибольший интерес представляют тепловые скорости  $v \sim (10^{-3} - 10^{-4})v_0$ , для которых приближение слабой связи не работает. Поэтому в случае медленных столкновений пользуются предположением о квазиклассической связи. Рассмотрим этот случай более подробно.

В импульсном представлении задача о нахождении сечения перехода сводится к нахождению квадрата матричного элемента соответствующей амплитуды рассеяния. Для рассеяния квазисвободного электрона на частице  $B$  этот матричный элемент имеет вид (см. [31, 102, 103] и приведённые там ссылки)

$$f_{fi}^{eB}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) = \frac{\mu}{\mu_{eB}} \langle G_f(\vec{\kappa}') | f_{eB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) | G_i(\vec{\kappa}) \rangle = \frac{\mu}{\mu_{eB}} \int G_f^*(\vec{\kappa}') f_{eB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) G_i(\vec{\kappa}) d\vec{\kappa},$$

а сечение вычисляется по формуле

$$\sigma_{fi} = \frac{q'}{q} \int |f_{fi}^{eB}(\mathbf{q}', \mathbf{q})|^2 d\Omega_{\mathbf{q}', \mathbf{q}}.$$

Здесь  $\mu$  — приведённая масса всей системы  $A + B$ ,  $\mu_{eB} \approx m$  — приведённая масса электрона и возмущающей частицы; волновые векторы относительного движения  $A - B$  в начальном состоянии  $\mathbf{q} = \mu\mathbf{v}/\hbar$ , в конечном  $\mathbf{q}' = \mathbf{q} - \mathbf{Q}$ ;  $\hbar\mathbf{Q}$  — импульс, переданный электрону;  $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  и  $(\vec{\kappa}, \vec{\kappa}')$  обозначают волновые векторы электрона в начальном и конечном состоянии относительно  $B$  и  $A^+$ , соответственно. Суть импульсного приближения в том, что для вычисления матричного элемента берётся амплитуда рассеяния свободного электрона,  $f_{eB}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ , в обкладках из волновых функций связанных состояний, записанных в импульсном представлении:

$$G(\vec{\kappa}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{-i\vec{\kappa}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Из условия медленности столкновений непосредственно следуют более простые соотношения [53]:

$$\mathbf{k} \approx \vec{\kappa}, \quad \mathbf{q} - \mathbf{q}' = \mathbf{Q} \approx \mathbf{k}' - \mathbf{k} \approx \vec{\kappa}' - \vec{\kappa},$$

$$f_{\alpha'\alpha}(\mathbf{q} - \mathbf{Q}, \mathbf{q}) \approx \frac{\mu}{m} \langle G_{\alpha'}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) | f_{eB}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \mathbf{k}) | G_{\alpha}(\mathbf{k}) \rangle.$$

В случае неупругого рассеяния на молекуле в амплитуду рассеяния электрона входит зависимость от квантовых чисел молекулы в начальном и конечном состоянии:  $f_{eB}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = f_{eB}^{\beta'\beta}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ .

Разложение волновой функции электрона на радиальную и угловую части позволяет получить выражения для сечений  $nlJ \rightarrow n'l'J'$  и  $nl \rightarrow n'l'$  переходов [103]:

$$\sigma_{nlJ, \beta}^{n'l'J', \beta'}(v) = 2\pi \left( \frac{\hbar}{mv} \right)^2 \sum_{\varkappa=|l'-l|}^{l'+l} A_{l'J', lJ}^{(\varkappa)} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} |\Phi_{n_*l', n_*l}^{(\varkappa)}(Q)|^2 Q dQ,$$

где  $Q_{\min} = |\mathbf{q}' - \mathbf{q}|$ ,  $Q_{\max} = \mathbf{q}' + \mathbf{q}$ ,  $q'^2 = q^2 - (2\mu/\hbar^2)[\Delta E_{fi} + \Delta E_{\beta'\beta}]$ , коэффициенты  $A_{l'J', lJ}^{(\varkappa)}$  те же, что и в формулах (1.9), а радиальный интеграл вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \Phi_{n_*l', n_*l}^{(\varkappa)}(Q) &= i^{l-l'} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} k^2 dk g_{n_*l}(k) \int_0^{\infty} k'^2 dk' g_{n_*l'}^*(k') f_{eB}(k', k, Q) \\ &\quad \times \int_0^{\infty} r^2 dr j_l(kr) j_{\varkappa}(Qr) j_{l'}(k'r), \end{aligned}$$

т.е. выражается через радиальные волновые функции в импульсном представлении  $g_{nl}(k)$  и сферические функции Бесселя  $j_l(z)$ . Здесь  $n_* = n - \delta_{lJ}$  — эффективное главное квантовое число. Сечения переходов  $nl \rightarrow n'l'$  вычисляются по тем же формулам, если заменить коэффициенты  $A_{l'J', lJ}^{(\varkappa)}$  на

$$B_{l'l}^{(\varkappa)} = \sum_{J'} A_{l'J', lJ}^{(\varkappa)} = (2l' + 1)(2\varkappa + 1) \begin{pmatrix} l' & \varkappa & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Приведём также общее выражение импульсного приближения для сечения перехода  $nl \rightarrow n'$  [106]:

$$\sigma_{n', nl}^{\beta'\beta} = \frac{\pi v_0^2}{v^2 (n')^3} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} dQ \int_{|k_0(Q)|}^{\infty} k dk |g_{nl}(k)|^2 |f_{eB}^{\beta'\beta}(k, Q)|^2,$$

где  $k_0(Q) = (1/Q)(m(E_{n'} - E_{nl})/\hbar^2 - Q^2/2)$ , остальные обозначения такие же, как выше. Пренебрегая изменением внутренней энергии частицы  $B$ ,  $\Delta E_{\beta'\beta} = 0$ , и сделав замену переменной  $Q \rightarrow \nu = \cos \theta = 1 - Q^2/(2k^2)$  (поскольку

$|\Delta E_{n',nl}| \ll \frac{\hbar^2 Q_{\min}^2}{2m}$  для  $n \ll (v_0/v)^{2/3}$  и можно положить  $|k_0(Q)| \approx \frac{Q}{2}$ , приходим к результату, полученному в работе [107]:

$$\sigma_{n',nl} = \frac{\pi v_0^2}{\sqrt{2}v^2(n')^3} \int_{k_{\min}}^{\infty} k^2 dk |g_{nl}(k)|^2 \int_{-1}^{\nu_{\max}(k)} \frac{d(\cos \theta)}{\sqrt{1 - \cos \theta}} |f_{eB}(k, \theta)|^2, \quad (1.10)$$

$$\nu_{\max}(k) = 1 - 2k_{\min}^2/k^2, \quad k_{\min} = Q_{\min}/2 \approx |\Delta E_{n',nl}|/(2\hbar v). \quad (1.11)$$

Для вычисления функции распределения  $W_{nl}(k) = |g_{nl}(k)|^2 k^2$  при  $l \ll n$  можно воспользоваться следующим известным выражением, усреднённым по периоду быстроосциллирующей компоненты (см., например, [31]):

$$W_{nl}(k) = \frac{4n_* a_0}{\pi(1 + (n_* k a_0)^2)^2}. \quad (1.12)$$

## Теория эффективного радиуса и эффективная длина рассеяния

Обсудим подходы к вычислению амплитуды рассеяния свободного медленного электрона на возмущающей частице. В квантовой механике в случае сферически-симметричного потенциала взаимодействия амплитуда рассеяния представима в виде разложения по парциальным волнам с заданными угловыми моментами [97]:

$$f_{eB}^{(S)}(k, \theta) = \sum_l (2l + 1) f_l^{(S)}(k) P_l(\cos \theta), \quad (1.13)$$

где амплитуда парциальной волны  $f_l^{(S)}$  связана с её фазой  $\eta_l^{(S)}$  выражением

$$f_l^{(S)}(k) = \frac{1}{k \cot \eta_l^{(S)}(k) - ik}, \quad (1.14)$$

$\theta$  — угол рассеяния,  $S = |s_B \pm 1/2|$  — суммарный спин, и дифференциальное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma_{eB}}{d\Omega} = |f_{eB}(k, \theta)|^2 = \sum_{S=S_+, S_-} C(S) |f_{eB}^{(S)}(k, \theta)|^2, \quad (1.15)$$

где  $C(S) = \frac{2S+1}{2(2s_B+1)}$  — статистический спиновый фактор.

Учёт только нулевой, или  $s$ -волны рассеяния, при  $k \rightarrow 0$  соответствует приближению длины рассеяния. В рамках теории эффективного радиуса (ТЭР) удаётся получить последующие члены разложения амплитуды

рассеяния при малых значениях  $k$ . Эта теория применима в случае ультрамедленных электронов, для которых  $k \rightarrow 0$  и длина волны де Бройля,  $\lambda_{\text{дБ}} = 1/k \gg r_0$ , много больше эффективного радиуса короткодействующего взаимодействия электрона с атомом или молекулой. Соответственно, вблизи нулевой энергии ( $0 \leq k \ll 1/r_0$ ) теория даёт правильное выражение для амплитуды рассеяния, которое в основном определяется типом дальнего действующего взаимодействия (поляризационного, дипольного, квадрупольного). Амплитуда и сечение упругого рассеяния электрона:  $f_{eB} = -L$  (так как  $P_0(\cos \theta) = 1$ ),  $\sigma_{eB}^{\text{упр}} = 4\pi L^2$ , где параметр  $L$  называется длиной рассеяния; данное приближение соответствует псевдопотенциалу взаимодействия нулевого радиуса (Ферми). Эффективный радиус поляризационного взаимодействия определяется радиусом Вайскопфа:  $r_0 = r_W = (\pi\alpha/4ka_0)^{1/3}$ , и при больших поляризуемостях мишени  $\alpha$  (например, для атомов щелочных металлов) теория оказывается неприменимой даже при очень малых значениях волнового числа  $k$ . Однако даже среди инертных газов, у которых поляризуемость по сравнению с другими элементами минимальна, ТЭР хорошо описывает экспериментальные данные только для гелия из-за либо аномально низкой величины  $L$  у атома Ne, либо из-за наличия эффекта Рамзауэра-Таунсенда у атомов Ar, Kr, Xe. Эти эффекты удалось описать в рамках модифицированной ТЭР, разработанной O'Malley et al. [108, 109], в которой фазы рассеяния зависят от поляризуемости:

$$\frac{\tan(\eta_0(k))}{k} = -L - \frac{\pi\alpha}{3a_0}k - \frac{4\alpha L}{3a_0}k^2 \ln(ka_0) + D_0k^2 + F_0k^3 + O(k^4),$$

$$\frac{\tan(\eta_\ell(k))}{k} = \frac{\pi\alpha k}{a_0(2\ell+3)(2\ell+1)(2\ell-1)} + D_\ell k^2 + O(k^3), \quad \ell \geq 1.$$

Она применима при условии  $\alpha k^2/a_0 \ll 1$  и даёт следующее выражение для квадрата амплитуды рассеяния:

$$|f_{eB}(k, \theta)|^2 = L^2 + \frac{\pi\alpha L}{a_0}k \sin(\theta/2) + \frac{8\alpha L^2}{3a_0}k^2 \ln(ka_0) + Bk^2 + O(k^3).$$

Более точным подходом, позволяющим учесть зависимость амплитуды рассеяния от энергии электрона и угла рассеяния в переходах вида  $nl \rightarrow n'$ , является приближение эффективной длины рассеяния. В рамках этого подхода постоянную длину рассеяния  $L$  заменяют её эффективным значением  $L_{\text{эф}}$ , зависящим от эффективного главного квантового числа  $n_*$  и изменения



энергии электрона  $\Delta E_{fi} = \Delta E_{n',nl} \approx 2Ry|\delta_l + \Delta n|/n^3$  в процессе неупругого перехода  $nl \rightarrow n'$ . При этом должно выполняться условие:

$$\frac{L_{\text{eff}}^2}{L^2} = \frac{\sigma_{n',nl}}{\sigma_{n',nl}^L},$$

где  $\sigma_{n',nl}$  — сечение перехода  $nl \rightarrow n'$  в импульсном приближении с точной амплитудой рассеяния  $f_{eB}(k, \theta)$ ,  $\sigma_{n',nl}^L$  — приближённое значение, даваемое теорией эффективного радиуса (или квазиклассической теорией бинарных соударений с фермиевским псевдопотенциалом). Используя квазиклассическое выражение для сечения переходов  $nl \rightarrow n'$  в случае  $l \ll n$  [101] и формулу (1.10), имеем:

$$L_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2^{3/2}f_0(\lambda)} \int_{k_{\min}}^{\infty} k^2 dk |g_{nl}(k)|^2 \int_{-1}^{\nu_{\max}(k)} \frac{d(\cos \theta)}{\sqrt{1 - \cos \theta}} |f_{eB}(k, \theta)|^2, \quad (1.16)$$

где  $\lambda = n_* a_0 |\Delta E_{n',nl}| / (\hbar v)$  — параметр неупругости процесса, а

$$f_0(\lambda) = \frac{2}{\pi} \left\{ \arctan \frac{2}{\lambda} - \frac{\lambda}{2} \ln \left( 1 + \left( \frac{2}{\lambda} \right)^2 \right) \right\}.$$

Для некоторых задач (например, квазиупругих переходов  $\lambda \rightarrow 0$ ) существуют разложения  $L_{\text{eff}}$ , позволяющие довольно точно описать поведения сечений [96], в других случаях можно воспользоваться точными данными для парциальных амплитуд (или фаз) рассеяния, полученными из первых принципов. Последний вариант позволяет расширить область применимости квазиклассического варианта импульсного приближения, используя унифицированный подход.

## Неупругие и квазиупругие переходы при рассеянии возмущающего атома на слабосвязанном электроне

Приведём конечную формулу для сечений переходов  $nl \rightarrow n'$  в рамках квазиклассического варианта импульсного приближения в сочетании с нормированной теорией возмущений :

$$\sigma_{n',nl} = \begin{cases} c\pi\rho_{\max}^2(\lambda), & \rho_0 = \rho_{\max} \\ c\pi\rho_0^2 + \frac{2\pi L_{\text{eff}}^2 v_0^2}{v^2 n_*^3} \mathfrak{F}_\lambda(\rho_0/2n_*^2 a_0), & \rho_0 \leq \rho_{\max}, \end{cases} \quad (1.17)$$

где

$$\begin{aligned}\mathfrak{F}_\lambda(y_0) &= \frac{1}{\pi} \left\{ 2\Theta(\tilde{y} - y_0) \int_{y_0}^{x_1} \left( \frac{x^2 - y_0^2}{x - x^2} \right)^{1/2} dx + \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{x^2 - y_0^2}{x - x^2} \right)^{1/2} dx + \mathfrak{D}(x_2) - \right. \\ &\quad \left. - \mathfrak{D}(x_1) \right\}, \\ \mathfrak{D}(z) &= \arctan \left[ \left( \frac{z}{1-z} \right)^{1/2} \right] - [z(1-z)]^{1/2} + \lambda \left[ z - \ln \left( \frac{1}{1-z} \right) \right], \quad (1.18)\end{aligned}$$

$\rho_0$  — параметр нормировки  $W_{n',nl}^B(\rho_0) = c$ ;  $y_0 = \rho_0/(2n_*^2 a_0)$ ;  $x_{1,2}$  — классические точки поворота (нормированные на  $2n_*^2 a_0$ ), являющиеся корнями уравнения  $y_0 = \varphi_\lambda(x)$ , где

$$\varphi_\lambda(x) = \sqrt{2\lambda} \frac{x^{5/4}}{(1-x)^{1/4}} \sqrt{1 - \lambda\sqrt{x}/(2\sqrt{1-x})};$$

$\rho_{\max}(\lambda, n_*)$  — прицельный параметр, максимизирующий функцию  $\varphi_\lambda(x)$ :

$$\rho_{\max}(\lambda) = \varphi_\lambda^{\max}(x),$$

а  $\tilde{y}$  находится из условия  $\tilde{y} = \varphi_\lambda(\tilde{x}) = \tilde{x}$  и равно  $1/(1 + \lambda^2)$ .

## Переходы, индуцированные рассеянием возмущающей частицы на ионном остове ридберговского атома

Выше были рассмотрены способы расчёта сечений неупругих и квазиупругих переходов, обусловленных рассеянием возмущающего атома или молекулы на слабосвязанном электроном высоковозбуждённого атома. Кроме него, вклад в сечения элементарных процессов вносят столкновения возмущающей частицы с ионным остовом ридберговского атома  $A^+$  (см., например, работы [110–116]). Единой формулы для оценки относительных вкладов рассеяния на электроном и ионном остове в различные типы столкновительных переходов в настоящее время не существует, поскольку результат здесь существенно зависит от конкретного типа возмущающей частицы и ридберговского атома. Тем не менее, теоретический анализ показывает, что в случае квазиупругого  $l$ -перемешивания второй механизм будет значим лишь при довольно больших значениях главного квантового числа (или в области средних  $n$ , где модель квазисвободного электрона неприменима). В случае неупругих переходов, когда сечения традиционного механизма, обусловленного рассеянием возмущающей частицы на квазисвободном электроном, оказываются на порядки величины меньше, чем в случае квазиупругих процессов с малой передачей

энергии в трансляционные степени свободы, вклад механизмов рассеяния на ионном остове может оказаться определяющим в области малых и средних значений  $n$ . Существуют эффективные методы расчёта сечений рассеяния  $B - A^+$ , позволяющие провести такое сравнение в конкретных условиях. Мы обсудим две основные модели, соответствующие разным диапазонам частот перехода ридберговского атома  $\omega_{fi}$ .

### Модель встряхивания высоковозбуждённого атома

Данная модель применима при малых частотах перехода  $\omega_{fi} \ll v/\rho_{\text{захв}}$ , где  $v$  — относительная скорость движения сталкивающихся частиц,  $\rho_{\text{захв}}$  — прицельный параметр захвата мишени  $B$  ионным остовом  $A^+$ . При этом для межъядерного расстояния  $R_\omega$ , на котором происходит взаимодействие, выполняется следующее условие:  $\rho_{\text{захв}} \leq R_\omega \ll n^2 a_0$ . Поскольку время взаимодействия  $\tau_{A+B} \sim \rho_{\text{захв}}/v$  много меньше характерного периода движения ридберговского электрона  $T \sim 1/\omega_{fi}$  и смещение остова  $A^+$  за время соударения мало по сравнению с радиусом орбиты, процесс описывается в рамках внезапной теории возмущений, когда в момент соударения происходит изменение волновой функции электрона в системе отсчёта, связанной с его атомным остовом, без изменения координаты:  $\psi(\mathbf{r}', t = 0) = \psi_\alpha(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}')$ , где  $\alpha$  обозначает начальное состояние электрона,  $\mathbf{K} = m\Delta\mathbf{V}_{A^+}/\hbar$  — волновой вектор электрона, соответствующий изменению скорости остова  $\Delta\mathbf{V}_{A^+} = \hbar(\mathbf{q}' - \mathbf{q})/M_A$  в столкновении с мишенью  $B$ ,  $\hbar\mathbf{q} = \mu\mathbf{v}$ , где  $\mu$  — приведённая масса частиц  $A, B$ .

Сечения переходов  $nl \rightarrow n'l'$  в рамках модели встряхивания описываются общей формулой [106]:

$$\sigma_{n'l',nl}(K) = \frac{1}{2l+1} \sum_{mm'} \int |\langle \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle|^2 |f_{A+B}|^2 d\Omega_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}, \quad (1.19)$$

что эквивалентно результату, получаемому в импульсном приближении для взаимодействия возмущающей частицы с атомным остовом. Здесь  $f_{A+B}$  — амплитуда упругого рассеяния  $B - A^+$ .

Можно показать [117], что полное сечение переходов, вызванное механизмом рассеяния на ионном остове, равно интегральному сечению упругого рас-

сечения частицы  $B$  на  $A^+$ :

$$\sigma_i^{\text{полн}} = \sigma_{ii} + \sum_{f \neq i} \sigma_{fi} = \sigma_{A+B}^{\text{упр}}, \quad \sigma_{A+B}^{\text{упр}}(v) = \int |f_{A+B}|^2 d\Omega_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}.$$

Здесь  $\sigma_i^{\text{упр}} = \sigma_{ii}$  и  $\sigma_i^{\text{неупр}} = \sum_{f \neq i} \sigma_{fi}$  — сечения упругого и неупругих (включая ионизацию) переходов из состояния  $|i\rangle$ . В зависимости от значения главного квантового числа начального состояния  $n$  выделяют два предельных случая.

1.  $n \gg \frac{v_0 M_A}{v \mu}$  (что соответствует  $n \gg 10^3 - 10^4$  при тепловых скоростях).

В этом случае полное сечение неупругих переходов стремится к предельному значению,  $\sigma_{A+B}^{\text{упр}}$ , а сечение упругих переходов асимптотически стремится к нулю:

$$\sigma_{nl}^{\text{неупр}}(v) \rightarrow \sigma_{A+B}^{\text{упр}}(v), \quad \sigma_{nl}^{\text{упр}} \rightarrow 0, \quad n \rightarrow \infty.$$

При этом основной вклад в неупругие переходы даёт ионизация,  $\sigma_{nl}^{\text{неупр}} \approx \sigma_{nl}^{\text{ион}}$ , поскольку импульс, переданный электрону, значительно превышает импульс его орбитального движения.

2.  $n \ll \sqrt{\frac{v_0 M_A}{v \mu}}$  ( $n \leq 30 - 100$  для тепловых скоростей). Переданный электрону импульс  $\hbar K \leq \frac{2m}{M_A} \hbar q = \frac{2m}{M_A} \mu v \ll \frac{2m}{M_A} \frac{v_0 M_A}{n^2}$  или  $K n^2 a_0 \ll 1$ , поэтому экспоненту в (1.19) можно разложить в ряд и ограничиться первой степенью по  $K$ , что соответствует дипольному приближению:  $\exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) \approx 1 + i\mathbf{K}\mathbf{r}$ . Полное сечение тушения, то есть всех переходов  $nl \rightarrow n'l' \neq nl$ , даётся формулой:

$$\sigma_{nl}^{\text{неупр}}(v) = \sum_{n'l' \neq nl} \sigma_{n'l',nl} = \frac{2}{3} \langle (r/a_0)^2 \rangle_{nl} \left( \frac{\mu v}{v_0 M_A} \right)^2 \sigma_{A+B}^{\text{тр}}(v),$$

где  $\sigma_{A+B}^{\text{тр}}(v) = \int |f_{A+B}|^2 (1 - \cos \theta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}) d\Omega_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}$  — транспортное сечение упругого рассеяния, а матричный элемент равен

$$\langle r^2 \rangle_{nl} = \int_0^\infty r^2 \mathcal{R}_{nl}(r) r^2 dr = \frac{n^2 a_0^2}{2} (5n^2 + 1 - 3l(l+1)).$$

Вероятность упругого рассеяния  $W_{nl}^{\text{упр}}(K) = 1 - O((Kn^2 a_0)^2)$ , то есть в данном предельном случае оно играет определяющую роль среди переходов, вызванных взаимодействием  $A^+ - B$ :  $\sigma_{nl}^{\text{упр}}(v) = \sigma_{A+B}^{\text{упр}}(v) - \sigma_{nl}^{\text{неупр}}(v) \approx \sigma_{A+B}^{\text{упр}}(v)$ . Сечение неупругих переходов растёт пропорционально  $n^4$  и в

пределе  $n = \sqrt{\frac{v_0 M_A}{v \mu}}$  достигает транспортного сечения рассеяния возмущающей частицы  $B$  на ионном остове  $A^+$  ридберговского атома [115, 116]. Однако, поскольку основной вклад в упругое рассеяние возмущающей частицы на ионном остове дают малые углы рассеяния  $\theta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}, \sigma_{A^+B}^{\text{tr}}(v) \ll \sigma_{A^+B}^{\text{упр}}(v)$  (численные оценки дают отношение этих сечений 5–50).

### Квазимолекулярный подход

В случае больших частот переходов  $\omega_{fi} \geq v/\rho_{\text{захв}}$  и малых радиусов взаимодействия  $R_\omega \leq \rho_{\text{захв}} \ll n^2 a_0$  может произойти захват частицы  $B$  ионным остовом  $A^+$  с образованием квазимолекулы  $BA^+ + \bar{e}$ . Поэтому используемый здесь подход называют квазимолекулярным, а базируется он на стационарной теории возмущений в приближении Борна-Оппенгеймера. Возмущённый гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + \hat{H}_{BA^+}(\mathbf{r}_\kappa, \mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{V},$$

где первый член описывает кинетическую энергию относительного движения атомов, второй — электронную оболочку положительного иона  $BA^+$  с радиус-векторами внутренних электронов  $\mathbf{r}_\kappa, \kappa = 1..N$

$$\hat{H}_{BA^+}\varphi_j(\mathbf{r}_\kappa, \mathbf{R}) = U_j(R)\varphi_j(\mathbf{r}_\kappa, \mathbf{R}),$$

где  $j = i, f$  соответствуют начальному ( $U_i$ ) и конечному ( $U_f$ ) термам квазимолекулы; третий член описывает внешний электрон в кулоновском поле ионного остова  $A^+$  ридберговского атома:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{r},$$

$$\hat{H}_e\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_{nl}\psi_{nlm}(\mathbf{r}), E_{nl} = -\frac{Ry}{n_*^2} \quad \hat{H}_e\psi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}^\pm(\mathbf{r}), E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

где  $E_{nl}$  и  $E$  — энергии дискретного и непрерывного спектров, соответственно. Возмущение есть оператор кулоновского взаимодействия

$$\hat{V} = \sum_{\kappa=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\kappa|} - \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} - \frac{Z_B e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} + \frac{e^2}{r},$$

где последний член ( $e^2/r$ ) компенсирует соответствующее слагаемое в  $\hat{H}_e$ .

В итоге, используя приближение прицельного параметра и заменяя суммирование по угловому моменту относительного движения атомов  $\mathcal{J}$  интегрированием, получаем выражение для сечения неупругих переходов  $|i, nl\rangle \rightarrow |f, n'l'\rangle$  [113]:

$$\sigma_{n'l',nl}^{f,i}(\mathcal{E}) = \frac{4\pi^3 g_f}{(2l+1)g_i q^2} \sum_{mm'} \int_0^\infty \left| \langle \chi_{\mathcal{E}'\mathcal{J}}^{(f)}(R) | \hat{V}_{i,nlm}^{f,n'l'm'}(R) | \chi_{\mathcal{E}\mathcal{J}}^{(i)}(R) \rangle \right|^2 2\mathcal{J} d\mathcal{J},$$

$$\hat{V}_{i,nlm}^{f,n'l'm'}(R) = \langle \psi_{n'l'm'}(\mathbf{r}) | \langle \varphi_f(\mathbf{r}_\kappa, \mathbf{R}) | \hat{V} | \varphi_i(\mathbf{r}_\kappa, \mathbf{R}) \rangle | \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \rangle.$$

Здесь  $g_i$  и  $g_f$  — статистические веса иона  $BA^+$ ,  $\chi_{\mathcal{E}\mathcal{J}}(R)$  — радиальные ядерные волновые функции непрерывного спектра с определёнными значениями кинетической энергии  $\mathcal{E} = \hbar^2 q^2 / 2\mu$  и углового момента  $\mathcal{J}$ , соответствующие начальному и конечному электронным термам. В квазиклассическом приближении они имеют вид

$$\chi(R) = \frac{C}{R\sqrt{v(R)}} \cos \left( \int_a^R q(\tilde{R}) d\tilde{R} - \frac{\pi}{4} \right),$$

$$q(R) = \mu v(R) / \hbar = (1/\hbar) \sqrt{2\mu \left( \mathcal{E} - U(R) - \frac{\hbar^2(\mathcal{J} + 1/2)^2}{2\mu R^2} \right)},$$

где  $b$  — левые точки поворота для относительного движения атомов на терме  $U(R)$ ,  $C$  — нормировочная константа:  $C_\mathcal{E} = (2/\pi\hbar)^{1/2}$  ( $\mathcal{E} > 0$  — непрерывный спектр),  $C_{\nu\mathcal{J}} = 2/\sqrt{T}$  ( $\mathcal{E}_{\nu\mathcal{J}} < 0$ , дискретный спектр,  $T$  — классический период колебательно-вращательного движения ядер на конечном терме  $U_f(R)$  с энергией  $\mathcal{E}_{\nu\mathcal{J}}$ ).

Аналогичные выражения получаются для сечений прямой ионизации  $A(nl) + B \rightarrow A^+ + B + \bar{e}$  [114]:

$$\sigma_{nl}^{\text{пр.и.}} = \frac{4\pi^3 g_f}{(2l+1)g_i q^2} \sum_{l'} \sum_{mm'} \int_0^{E_{\text{пр.и.}}^{\text{макс}}} dE \int_0^\infty 2\mathcal{J} d\mathcal{J} \left| \langle \chi_{\mathcal{E}'\mathcal{J}}^{(f)}(R) | \hat{V}_{i,nlm}^{f,El'm'}(R) | \chi_{\mathcal{E}\mathcal{J}}^{(i)}(R) \rangle \right|^2$$

и ассоциативной ионизации  $A(nl) + B \rightarrow BA^+(\nu\mathcal{J}) + \bar{e}$  [114]:

$$\begin{aligned} \sigma_{nl}^{\text{а.и.}}(\mathcal{E}) &= \sum_{\nu\mathcal{J}} \sigma_{nl}^{fi}(\mathcal{E} \rightarrow \nu\mathcal{J}) = \\ &= \frac{4\pi^3 g_f}{(2l+1)g_i q^2} \sum_{l'} \sum_{mm'} \int_{\nu_{\text{мин}}}^{\nu_{\text{макс}}} d\nu \int_0^\infty 2\mathcal{J} d\mathcal{J} \left| \langle \chi_{\nu\mathcal{J}}^{(f)}(R) | \hat{V}_{i,nlm}^{f,El'm'}(R) | \chi_{\mathcal{E}\mathcal{J}}^{(i)}(R) \rangle \right|^2, \end{aligned}$$

где  $E$  — энергия вылетевшего электрона,  $\nu, \mathcal{J}$  — колебательное и вращательное квантовые числа молекулярного иона, сумма по которым заменена интегралом.

## 1.7. Слабосвязанные отрицательные ионы

### Атомарные анионы

Как уже отмечалось, одним из возможных продуктов процессов столкновения ридберговских атомов с нейтральными частицами (атомами и молекулами), обладающими положительным сродством к электрону, являются атомарные и молекулярные отрицательные ионы. Такого рода процессы, сопровождающиеся переносом слабосвязанного электрона, могут быть использованы не только для исследования разнообразных механизмов столкновений ридберговских атомов с нейтральными частицами, но и для изучения отрицательных ионов, в том числе и для определения их энергии связи.

Изучение отрицательных ионов необходимо для целого ряда астрофизических приложений, физики звездных атмосфер и атмосферы Земли, а также для решения широкого круга проблем физики низкотемпературной плазмы и физики ускорителей частиц. Ультрачувствительная ускорительная масс-спектрометрия отрицательных атомарных ионов позволяет производить датирование в археологии, геофизике, биомедицине и в других отраслях науки. Поэтому в области атомарных анионов накоплен большой экспериментальный и теоретический задел. Детальную информацию об атомарных ионах можно найти в обзорах [118, 119]. Подробные данные о молекулярных анионах и элементарных процессах с их участием представлены в обзорной статье [120]. Здесь приведем лишь некоторые основные сведения.

Энергией сродства атома к электрону (electron affinity) или энергией связи основного состояния отрицательного иона называется разность энергий между нижним связанным состоянием иона  $X^-$  (компонентой его сверхтонкой структуры с наименьшей энергией) и основным состоянием атома  $X$ . Состояния  $X^-$ , находящиеся по энергии выше основного состояния своего атомарного остова, являются метастабильными. Метастабильные (автоионизационные) состояния имеют конечное время жизни и отрицательную энергию связи. Критерием наличия у атома стационарного отрицательного иона служит положительное сродство к электрону  $\varepsilon_{св} > 0$ .

Возбужденные состояния отрицательных ионов называются резонансами. Число резонансных состояний ограничено, за исключением ионов водорода  $H^-$ . Чаще всего эти состояния метастабильны; в этом случае их энергию связи отсчитывают от ближайшего сверху возбужденного состояния нейтрального атома. В литературе встречается разделение резонансов на два типа, потенциальные (shape resonances) и фешбаховские (Feshbach resonances). Потенциальный резонанс — это временный захват электрона в потенциальную яму, созданную нейтральным атомом. Данное состояние обычно короткоживущее и заканчивается туннелированием электрона из потенциальной ямы наружу. В отличие от него, резонанс Фешбаха — многоэлектронный процесс, связанный с перестройкой электронной оболочки атома, при котором налетающий электрон передает часть своей энергии во внутренние степени свободы атома и включается в его внешнюю оболочку. Образовавшееся состояние более долгоживущее, а при отрыве электрон уносит с собой часть энергии атома. Реальный резонанс представляет собой среднее между потенциальным и фешбаховским резонансом: влияние налетающего электрона на электронную оболочку атома присутствует, но не сильное. В зависимости от степени корреляции электронов можно пользоваться той или иной моделью. Существуют и другие классификации резонансов [118].

С 1970–1980-х годов отрицательные атомарные ионы получали двумя основными методами: в ионной ловушке Пеннинга или плазменном источнике либо при бомбардировке положительными ионами поверхностей с цезиевым напылением. Эти методы неприменимы для получения отрицательных ионов с малой энергией связи ( $Ca^-$ ,  $Sr^-$ ,  $Ba^-$ , а также метастабильных анионов  $He^-$ ,  $Be^-$ ), поэтому для них применяют двухступенчатый процесс обмена зарядами потока соответствующих положительных ионов с парами металла или газом. Данный процесс не резонансный, поскольку минимальные существующие потенциалы ионизации атомов превышают максимальные энергии сродства к электрону, и выход отрицательных ионов обычно не больше 1%.

Разработано много методов определения энергии сродства атома к электрону, а также энергий и ширин метастабильных уровней [119]. Это столкновения отрицательных ионов с электронами и невозбужденными атомами, многочисленные однофотонные и многофотонные ионизационные методы. Самой большой точностью обладают методы лазерной ионизации, связанные с резонансными переходами в отрицательном ионе и образовавшемся атоме;



точность в определении энергии связи с их помощью может достигать десятых и сотых долей мэВ. Для обнаружения связанных состояний отрицательных ионов, о которых еще нет экспериментальных данных (например, лантаноидов и актиноидов), применяется масс-спектрометрия на перезарядных ускорителях. Так, в работе [121] этим методом был обнаружен ион  $\text{Yb}^-$  с наименьшей известной для атомарных ионов энергией связи  $(10 \pm 3)$  мэВ. Однако позже в работе [122] было установлено, что данный ион не имеет ни стабильного, ни метастабильного состояний.

Использовать столкновения атомов в основном и высоковозбуждённом состояниях для измерения энергии средства отрицательных атомарных ионов с малой энергией связи было предложено в 1994 году в работе [123] на основе теоретических исследований [124]. И хотя результат данной экспериментальной работы был истолкован ошибочно, позднее в работе [125] такой эксперимент был поставлен для столкновения  $\text{Ne}^*(nl) + \text{Ca}(4s^2) \rightarrow \text{Ca}^- + \text{Ne}^+$ , а впоследствии успешно объяснён. Однако его точность в определении энергии средства кальция уступила методу фотоотрыва в комбинации с резонансной ионизационной спектроскопией [126]. Несмотря на это, столкновения ридберговских атомов с атомами в основном состоянии являются эффективным методом производства отрицательных ионов с малой энергией связи, а экспериментальные данные по константам скорости таких реакций как функций главного квантового числа могут дать сведения об энергиях средства в тех случаях, когда другие экспериментальные методики затруднительны.

В теоретическом плане существуют, с одной стороны, сложные вычислительные методы, которые в случае легких атомов и не очень малых энергий средства сравнимы или превышают по точности экспериментальные методы, с другой, теоретические модели, которые уступают по точности вычислительным методам, но дают понимание о системах с сильными электронными корреляциями (см. обзорную статью [119] и приведённые в ней ссылки). К последним относятся квазимолекулярная модель и модель иона  $\text{H}^-$  в гиперсферических координатах. Первая модель на основе аналогии между атомарным ионом  $\text{H}^-$  и молекулярным ионом  $\text{H}_2^+$  рассматривает трёхчастичное взаимодействие на языке потенциальных ям и молекулярных орбиталей. Во второй модели находится решение уравнения Шредингера в новых координатах и адиабатическом потенциале, аналогично приближению Борна-Оппенгеймера, и вводятся квантовые числа, отвечающие за корреляционные эффекты. К

вычислительным методам относятся различные вариации конфигурационного взаимодействия и мультikonфигурационные методы Хартри-Фока, расчет из первых принципов для легких атомов (первые три периода таблицы Менделеева) и многочастичная теория возмущений для тяжелых [127–129].

Среди методов расчёта резонансных состояний невозможно не упомянуть метод  $R$ -матрицы, разработанный еще в 1970-х годах в связи с другими задачами атомной физики. В его основе лежит разделение конфигурационного пространства на две области, внутреннюю, в которой ион описывается максимально точно, с учётом всех возможных взаимодействий, и внешнюю, где рассматривают один электрон в поле атомного остова. Например, при помощи вариационного метода находят полный ортогональный базис собственных функций для данной энергии — волновые функции собственных каналов, чьи логарифмические производные остаются постоянными вдоль поверхности разделения областей.

## Молекулярные анионы

Изучение молекулярных анионов образует отдельную и очень обширную область исследований, представляющую интерес, в первую очередь, в химии и биологии. Для понимания процессов обмена электронами в жидкостях и газах необходима информация о возможности образования стабильного или метастабильного отрицательного молекулярного иона, то есть, как и в случае атомарных анионов, данные об энергии сродства и времени жизни аниона. Для характеристики связи электрона с молекулой применяют несколько понятий: а) адиабатическая энергия сродства — разность энергий между основным состоянием родительской молекулы на нижнем колебательно-вращательном (КВ) подуровне и дочернего аниона в основном состоянии на нижнем КВ подуровне; б) вертикальная энергия сродства — разность энергий основных состояний молекулы и её отрицательного иона в равновесной геометрии материнской молекулы; в) вертикальная энергия ионизации — та же разность в равновесной геометрии дочернего аниона. Далее под энергией сродства мы будем понимать адиабатическую величину. Типичные её значения для стабильных анионов составляют 0.01 — 5 эВ. В этом заложена сложность квантово-химических расчётов энергии сродства исходя из определения, поскольку полные энергии связи всех электронов в молекулах и ионах — величины экстенсивные, имеющие масштаб  $10^3$  эВ.

Слабая связь внешнего электрона с молекулярным остовом приводит к большим поляризуемостям и сильному ван-дер-ваальсовому взаимодействию с другими молекулами (по сравнению с нейтральными и положительно заряженными частицами). Внешний электрон находится в поле дальнедействующих потенциалов: дипольного  $(-\mathbf{d}\mathbf{r}e)/r^3$ , квадрупольного  $(-[3(\mathbf{Q}, \mathbf{r})(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) - r^2(\mathbf{Q}, \mathbf{1})]e)/3r^5$ , индуцированного дипольного  $(-(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{r})(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{r})e^2)/2r^6$  (где  $\mathbf{d}$  и  $\mathbf{Q}$  — дипольный и квадрупольный моменты молекулы, соответственно,  $\boldsymbol{\alpha}$  — тензор её поляризуемости,  $\mathbf{1}$  — единичный тензор). Здесь необходимо учитывать анизотропию потенциала, в отличие от атомарных анионов. Возбуждённые состояния отрицательных молекулярных анионов редко бывают стабильными. Среди наиболее часто применяемых методов экспериментального получения отрицательных молекулярных ионов [120] — диссоциативное прилипание электрона  $(M - X) + \bar{e} \rightleftharpoons (M - X)_t^- \rightarrow M + X^-$  в газах под воздействием электронных пучков либо в электрическом разряде; химическая реакция с имеющимся отрицательным ионом  $X^- + (R - Y) \rightarrow Y^- + (R - X)$ , где  $R$  — атом водорода либо органическая функциональная группа; столкновения с возбуждёнными (часто ридберговскими) атомами и молекулами  $M + R^* \rightarrow M^- + R^+$  при выполнении условия резонанса  $|E_{R^*}| \approx \varepsilon_{CB}^M$ ; лазерная абляция с поверхности твёрдого тела и другие.

В отличие от атомарных анионов, среди методов получения и исследования молекулярных анионов с малой энергией связи столкновения с ридберговскими атомами играют одну из ключевых ролей из-за большой эффективности реакции, которая носит резонансный характер, а также из-за интереса к реакциям взаимодействия электронов с молекулами, например, в изучении роли вторичных электронов в радиационном повреждении ДНК [130].

По типу связи внешнего электрона разделяют валентно-связанные молекулярные анионы и дипольно- (или квадрупольно-) связанные. В валентно связанных анионах внешний электрон занимает нижнюю незанятую орбиталь молекулы, в случае же дипольной связи электрон занимает диффузную орбиталь, локализованную вблизи положительного центра диполя. При этом на величину дипольного момента  $d$  молекулы, способной образовать стабильный отрицательный ион, накладывається ограничение. Ещё в работе [131] вскользь упоминается, что статичный точечный диполь может связывать электрон при  $d > 1.625 \text{ Д} = 0.639 \text{ ат. ед.}$  (1 Дебай =  $(1/299792458) \cdot 10^{-21} \text{ Кл}\cdot\text{м} \approx 0.393e a_0$ ). Позже Garrett [132] показал, что величина минимального дипольного момен-

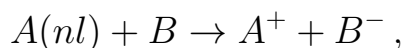
та зависит от момента инерции и размера диполя и может быть на 10 – 30% больше, чем указанная. Кроме того, для большего числа узлов волновой функции аниона есть свои критические значения, большие величины предела для основного состояния. Расчёты, проведенные в работе [133] на основе приближения Борна-Оппенгеймера, точно учитывающие движения ядер, дали критические дипольные моменты  $d_{\text{кр}} \sim 2$  Д. По современным представлениям, подкреплённым экспериментальными результатами [134], стабильные дипольно-связанные молекулярные анионы формируются при  $d \geq d_{\text{кр}} = 2 - 2.5$  Д. Заметим, что квадрупольно- и поляризационно-связанные анионы могут существовать при  $d \ll d_{\text{кр}}$ .

Первые экспериментальные наблюдения дипольно-связанных анионов относятся к 1970-м годам (см. ссылки в [135]). Важным этапом теоретического описания этих отрицательных ионов является ротационно-адиабатическая теория на основе псевдопотенциала, построенная в работах [136, 137]. Последняя была применена для описания экспериментальных результатов [49, 134] по столкновениям ридберговского атома с молекулами, дипольные моменты которых лежали в пределах  $d = 2.7 - 3.9$  Д [49]. Остановимся подробнее на рассмотрении этого класса процессов.

## 1.8. Процессы переноса электрона с участием ридберговских атомов

### Экспериментальные исследования процессов образования ионной пары

Под процессами переноса электрона понимают процессы перехода внешнего электрона с оболочки одного атома или молекулы на оболочку другого при столкновении. Нас будут интересовать переходы вида



где  $A(nl)$  — высоковозбуждённый атом,  $B$  — атом или молекула в основном состоянии. Экспериментальные методики, в основе которых лежит данная реакция, получили в англоязычной литературе название RET-techniques (Rydberg Electron Transfer). Они были разработаны в 1980-х годах для исследования слабосвязанных молекулярных ионов [138, 139]. Их суть заключается в ступенчатом лазерном возбуждении пучка атомов (чаще инертных газов Ne,

Хе или щелочных металлов) в заданное  $nl$ -состояние (эксперименты проводились с  $l = 0, 2, 3$ ) и последующем взаимодействии с пересекающим его пучком исследуемых частиц, переносимых потоком инертного газа-носителя. Пучки сталкиваются при тепловых скоростях ( $10^{-3} - 10^{-4}$  ат. ед.), распределение скоростей в пучках эффузионное либо сверхзвуковое. Образовавшиеся в результате взаимодействия отрицательные ионы увлекаются импульсом электрического поля на детектор. Сечения и константы скорости данной реакции обнаруживают резкую зависимость от энергии сродства  $\varepsilon_{\text{св}}$  и главного квантового числа ридберговского атома  $n$ , на основании которой была получена полуэмпирическая формула, связывающая положение максимума константы скорости  $n_{\text{max}}$  с  $\varepsilon_{\text{св}}$  [49].

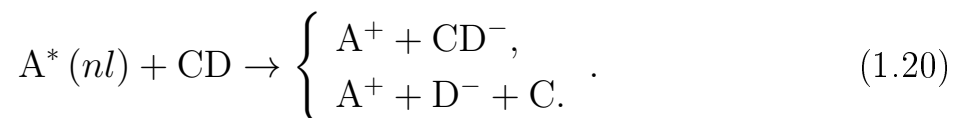
Следует заметить, что эта формула относится к процессам образования дипольно-связанных анионов, служащих предметом исследования данной диссертации. Они впервые экспериментально наблюдались в работе [140], но лишь в 90-х годах с помощью RET-метода удалось получить дипольно-связанные анионы широкого класса молекул [134], что послужило началом большой серии исследований групп Desfrancois и Compton по определению энергий сродства сильнополярных молекул и их кластеров в диапазоне  $10^{-3} - 1$  эВ (см., напр., [49, 141–145]). Если в случае атомарных анионов методика зарядового переноса с ридберговского атома проигрывает по точности фотоотрыву, то для дипольно-связанных ионов она остаётся основным источником информации по энергии связи. В данном случае фотоотрыв не всегда осуществим, так как требует достаточно большой концентрации отрицательных ионов в пучке — в противовес ему RET-методика является также способом создания анионов. Другой альтернативный метод — отрыв электрона в постоянном внешнем электрическом поле — обладает сравнимой с RET либо меньшей точностью (неоднородность поля, приближённость теоретической модели для расчёта порога ионизации) и применим в основном при малых энергиях сродства  $\varepsilon_{\text{св}} < 10 - 20$  мэВ, поскольку более высокие энергии требуют создания полей напряжённостью более  $10^4$  В/см.

## Теоретические модели переноса заряда

В зависимости от значения главного квантового числа, дефекта энергии реакции и конкретных типов взаимодействия электрона и ионного остова высоковозбуждённого атома с возмущающей нейтральной частицей, обладаю-

щей положительным сродством к электрону, теоретическое описание процессов образования ионной пары при их тепловых столкновениях проводилось главным образом в рамках двух различных физических подходов. Первый подход основан на модели квазисвободного электрона, а второй на моделях, связанных с пересечением ионного и ковалентного термов образующейся в ходе столкновения квазимолекулярной системы. При высоких значениях  $n$  объяснение экспериментальных результатов по квазирезонансным процессам образования ионной пары может быть дано в рамках модели квазисвободного электрона [59]. Эта модель была разработана в окончательном виде в результате интенсивных исследований упругих, квазиупругих, неупругих и ионизирующих столкновений между ридберговскими атомами и нейтральными частицами (см. обзорные статьи [31, 102, 146]). Основная идея модели квазисвободного электрона состоит в том, что столкновение ридберговского атома  $A(nl)$  с атомом или молекулой  $CD$  рассматривается как упругое или неупругое бинарное столкновение между валентным электроном (медленным и свободным) и нейтральной возмущающей частицей. Положительный ионный остов  $A^+$  высоковозбуждённого атома является при этом только «зрителем», так что его взаимодействием с возмущающей частицей полностью пренебрегается. Тем не менее, ионный остов  $A^+$  несёт ответственность за формирование функции распределения импульсов  $W_{nl}(k)$  электрона в заданном ридберговском состоянии  $nl$ . Отметим, что для случая столкновений ридберговских атомов с молекулами, способными к образованию отрицательных ионов, модель квазисвободного электрона была впервые использована в серии работ Матсузавы (см. [100] и приведенные там ссылки).

Тепловые столкновения ридберговских атомов с молекулами, имеющими положительное сродство к электрону, могут привести к процессам переноса заряда двух типов:



Оба процесса происходят за счёт захвата ридберговского электрона возмущающей нейтральной частицей. Однако первая реакция непосредственно сопровождается образованием положительного и отрицательного ионов,  $A^+ + CD^-$ , в конечном канале реакции, в то время как вторая приводит к переносу электрона с одновременным диссоциативным прилипанием к мо-

лекуле,  $A^+ + C + D^-$ . Как было показано в работах Матсузавы, в рамках модели квазисвободного электрона константы скорости указанных квазирезонансных процессов могут быть выражены либо через константы скорости для прилипания свободного электрона к молекуле в колебательно возбужденном резонансном состоянии, или через константы скорости диссоциативного прилипания свободных электронов к молекуле, усредненных по функции распределения импульсов  $W_{nl}(k) = |g_{nl}(k)|^2 k^2$  внешнего электрона в ридберговском состоянии  $nl$ :

$$K_{nl}^{(1)} = \langle V \sigma_{nl}^{(1)} \rangle_T = \int_0^\infty k \sigma_a(k) W_{nl}(k) dk = \langle v \sigma_a(v) \rangle_{nl},$$

$$K_{nl}^{(2)} = \langle V \sigma_{nl}^{(2)} \rangle_T = \int_0^\infty k \sigma_{da}(k) W_{nl}(k) dk = \langle v \sigma_{da}(v) \rangle_{nl}.$$

Здесь  $V$  — относительная скорость ридберговского атома и возмущающей частицы,  $v$  — скорость свободного электрона,  $\sigma_a$  — сечение прилипания электрона к молекуле,  $\sigma_{da}$  — сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Отметим, что при малых и средних значениях  $n$  модель квазисвободного электрона неприменима, так как молекулярная мишень взаимодействует одновременно с ридберговским электроном и ионным остовом. При этом становится важным кулоновское притяжение образующихся в ходе реакции положительного и отрицательного ионов, что приводит к значительному снижению константы скорости образования ионной пары с уменьшением  $n$ .

Альтернативный подход является по существу квазимолекулярным. Он основан на распространении теории неадиабатических переходов между ионным и ковалентными термами на случай высоковозбужденных состояний с учётом их специфических свойств. В простейшем случае это теории типа Ландау–Зинера для квазипересечения кривых потенциальной энергии, соответствующих атомарному (нейтральному) и ионному состояниям системы. Демков и Ошеров [147] дополнили эту модель, учтя вероятность иона распасться после образования под действием множества близко расположенных ковалентных (атомарных) термов, что имеет место при столкновении с ридберговским атомом. Ниже излагается общий подход модели Ландау–Зинера, опуская конкретный вид потенциала взаимодействия, затем он расширяется на случай множественных пересечений термов и указываются способы на-

хождения вероятности распада пары ионов после образования.

В приближении Борна–Оппенгеймера электронная оболочка в любой момент успевает подстроиться под медленное движение ядер, так что энергия внешнего электрона — это собственное состояние в потенциале  $U(R(t))$ , создаваемом ионным остовом квазимолекулы  $AB$ . Рассматриваются два терма, имеющие точку пересечения (или квазипересечения):  $U_i(R_c) = U_f(R_c)$ . Переход электрона из одного состояния в другое происходит вблизи этой точки.

В рассматриваемой нами задаче  $A(nl) + B \rightarrow A^+ + B^-$  начальный ковалентный терм имеет вид  $U_i(R) = E_{nl} + \Delta U(R)$ , где  $\Delta U$  — дальнедействующее взаимодействие, например, поляризационное  $\Delta U = -\alpha^2/(2R^4)$ ; конечный ионный терм  $U_f(R) = \varepsilon_B - 1/R$  включает в себя кулоновское взаимодействие и энергию связи отрицательного иона  $\varepsilon_B$ . Вероятность перехода в точке квазипересечения вычисляется по формуле Ландау–Зинера:

$$p = 1 - \exp \left\{ -\frac{2\pi |V_{fi}(R_c)|^2}{v(\rho) |F_f - F_i|} \right\}, \quad (1.21)$$

где  $|V_{fi}|^2$  — квадрат матричного элемента перехода в точке квазипересечения, зависящий от вида потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц,  $v(\rho)$  — радиальная скорость относительного движения в точке  $R_c$ , зависящая от прицельного параметра  $\rho$ ,  $|F_f - F_i| = |(dU_f/dR) - (dU_i/dR)|_{R=R_c}$  — разность углов наклона потенциальных кривых в этой точке. Поскольку в симметричных потенциалах точек пересечения две, полная вероятность ионизации есть

$$W_{\text{и}}^{(0)} = p(1 - p) + (1 - p)p = 2p(1 - p) \quad (1.22)$$

В таком виде теория Ландау–Зинера применима, когда вблизи точки пересечения нет других термов квазимолекулы и её можно считать изолированной. Ридберговские атомы, напротив, характеризуются большим числом близко расположенных  $nlm$ -уровней. Многоканальная модель пересечения термов существенно упрощается, если приблизить спектр ридберговского атома квазиконтинуумом и рассмотреть интегральную вероятность перехода с ионного ( $U_f$ ) на все ковалентные термы, отличные от начального. Учтя таким образом вероятность ионной пары распасться после образования, получают сечение ионизации в приближении прицельного параметра:

$$\sigma_{\text{и}}(v) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} W_{\text{и}}(v, \rho, \varphi) \rho d\rho. \quad (1.23)$$



## Распад аниона в поле положительного кулоновского центра

Согласно модели, предложенной Смирновым и Чибисовым [148], рекомбинацию слабосвязанного отрицательного иона  $B^-$  на положительном  $A^+$  в случае квазиконтинуума состояний атома  $A^*$  можно рассматривать как туннелирование внешнего электрона сквозь потенциальный барьер, созданный кулоновским полем  $A^+$ , в непрерывный спектр. Если скорость столкновения мала, так что характерная частота изменения кулоновского поля  $\omega \sim v/\rho$  (где  $\rho$  — прицельный параметр) значительно меньше частоты туннелирования [149], поле можно считать стационарным. Этот случай обычно реализуется в экспериментах с тепловыми скоростями сближения атомов.

Вероятности переходов в квазиконтинуум в единицу времени  $\Gamma_{\ell m}(R)$  — ширины распада — в рассматриваемой задаче зависят от двух параметров, определяемых свойствами иона  $B^-$ . Возьмём наиболее часто используемые параметры  $C_\ell$  и  $\gamma$ , которые входят в выражения (в атомных единицах):

$$\varepsilon_B = -\frac{\gamma^2}{2} \quad (1.24)$$

— энергия связи отрицательного иона,

$$\psi(r) \approx \frac{C_\ell}{r} e^{-\gamma r} \quad (1.25)$$

— асимптотический вид волновой функции  $B^-$  при  $r \rightarrow \infty$ . Ширины распада также зависят от орбитального  $\ell$  и модуля магнитного  $|m_f|$  квантовых чисел отрицательного иона, что отображено в нижних индексах.

Ниже приведены формулы для вероятностей переходов в единицу времени, полученные в результате решения уравнения Шредингера в асимптотической области больших расстояний от внешнего электрона до атомного остова  $B$ .

1. Квазиклассическая формула Смирнова и Чибисова [148], исправленная в работе [150], для вероятности распада отрицательного иона под действием налетающего электрона:

$$\Gamma_{\ell m}^{\text{СЧ}}(R) = C_\ell^2 \frac{2\ell + 1}{2\gamma^m} \frac{m!(\ell - m)!}{(\ell + m)!} 2^{2Z/\gamma - 1} \left(\frac{\gamma^2}{F}\right)^{2Z/\gamma - m - 1} e^{-2\gamma^3/3F}, \quad (1.26)$$

где  $F = 1/R^2$  — напряжённость кулоновского поля,  $Z = 0$  — заряд атомного остова  $B$  (авторы рассматривали также ионизацию нейтрального

атома во внешнем поле, у которого  $Z = 1$ ), а  $0 \leq m \leq \ell$ . В частности, при  $\ell = 0$

$$\Gamma_{00}^{\text{СЧ}}(R) = \frac{C_0^2}{4\gamma^2 R^2} e^{-(2/3)\gamma^3 R^2}, \quad (1.27)$$

а при  $\ell = 1$

$$\Gamma_{10}^{\text{СЧ}}(R) = \frac{3C_1^2}{4\gamma^2 R^2} e^{-(2/3)\gamma^3 R^2}, \quad \Gamma_{11}^{\text{СЧ}}(R) = \frac{1}{2\gamma^3 R^2} \Gamma_{10}^{\text{СЧ}}(R). \quad (1.28)$$

2. Формула Демкова-Друкарёва [150] для туннелирования из прямоугольной потенциальной ямы под действием слабого внешнего поля, полученная в частном случае  $\ell = 1$ :

$$\Gamma_{10}^{\text{ДД}}(R) = \frac{3C_1^2}{4\gamma^2 R^2} \left(1 + \frac{1}{2\gamma^3 R^2}\right) e^{-(2/3)\gamma^3 R^2}, \quad \Gamma_{11}^{\text{ДД}}(R) = \frac{1}{2\gamma^3 R^2} \Gamma_{10}^{\text{ДД}}(R), \quad (1.29)$$

то есть результат согласуется с предыдущим с точностью до малой в данном приближении поправки  $\frac{1}{2\gamma^3 R^2}$  в  $\Gamma_{10}$ . Заметим общую закономерность:  $\Gamma_{11} \ll \Gamma_{10}$ .

3. Квазиклассическое выражение Радцига и Смирнова [151] для  $\ell = 0$ :

$$\begin{aligned} \Gamma_{00}^{\text{РС}}(R) &= \frac{\pi C_0^2}{\gamma^2 R^2} \exp \left\{ -2R\gamma + \sqrt{8R} f \left( \frac{R\gamma^2}{2} \right) \right\}, \\ f(x) &= \frac{\ln(\sqrt{x} + \sqrt{1+x})}{\sqrt{1+x}}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Условия применимости:  $R\gamma \gg 1$ , если  $R\gamma^2 \geq 1$ , и  $R^2\gamma^3 \gg 1$ , если  $R\gamma^2 \leq 1$ ; скорость соударения должна быть много меньше скорости орбитального движения электрона в ионе  $B^-$ ,  $v \ll v_{\text{орб}} \sim \gamma$ . Рассмотренные ранее формулы применимы при  $R^2\gamma^3 \gg 1$  (случай слабого внешнего поля, когда размер потенциального барьера вдоль поля значительно превышает размер волновой функции аниона). Для сравнения, при  $R\gamma^2 \ll 1$

$$\Gamma_{00}^{\text{РС}}(R) \approx \frac{\pi C_0^2}{\gamma^2 R^2} e^{-(2/3)\gamma^3 R^2},$$

что отличается от (1.27) коэффициентом.

4. Фабрикант [50] указал на асимптотичность выражений (1.26), (1.29) по полю ( $1/(R^2\gamma^3) \ll 1$ ) и применил комбинацию формулы (1.28) для одно-

родного поля и формулы (1.30), учитывающей эффект неоднородности:

$$\begin{aligned}\Gamma_{10}^{\Phi}(R) &= \frac{3C_1^2}{4\gamma^2 R^2} \exp \left\{ -2R\gamma + \sqrt{8R}f \left( \frac{R\gamma^2}{2} \right) \right\}, \\ \Gamma_{11}^{\Phi}(R) &= \frac{1}{2\gamma^3 R^2} \Gamma_{10}^{\Phi}(R).\end{aligned}\quad (1.31)$$

Обозначив через  $P_t(\rho)$  вероятность распада отрицательного иона к моменту времени  $t$ , найдём вероятность столкновительной рекомбинации  $P_{\infty}(\rho)$  из уравнения [148]:

$$\frac{dP_t(\rho)}{dt} = \Gamma(R(t))(1 - P_t(\rho)),$$

откуда

$$P_{\infty}(\rho) = 1 - \exp \left\{ - \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R) dt \right\}.$$

Если отрицательный ион образовался в момент  $t_0$ , нижний предел интегрирования нужно заменить на  $t_0$ ; вероятность ионной пары сохраниться («выжить») после образования равна

$$S_0 = 1 - P_{\infty}^{t_0} = \exp \left\{ - \int_{t_0}^{\infty} \Gamma(R) dt \right\}. \quad (1.32)$$

и носит название фактора выживания или  $S$ -фактора. Интегрирование проводится по классической траектории относительного движения частиц, которую в тепловых столкновениях можно считать прямолинейной:  $R^2 = \rho^2 + v^2 t^2$ . В работе [50] на примере  $\text{Ne}(nl) + \text{Ca} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ca}^-$  было показано, что при тепловых столкновениях искривление траектории в кулоновском поле слабо влияет на сечение ионизации.

Выражение для вероятности ионизации с учётом канала распада ионной пары имеет вид:

$$W_{\text{и}} = pS_1(1 - p) + (1 - p)pS_2 = p(1 - p)(S_1 + S_2), \quad (1.33)$$

где  $S_{1,2}$  соответствуют точкам перехода до и после момента наибольшего сближения частиц,  $t_{1,2} = \mp \sqrt{R_c^2 - \rho^2}/v$ .

## Приближённые формулы для матричных элементов перехода

Матричный элемент перехода  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ , используемый в формуле Ландау – Зинера (1.21), определяется выражением [50]:

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = \int \Phi_f^*(\mathbf{r}) V_{eB}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (1.34)$$

Здесь  $\psi_i(\mathbf{r}')$  — волновая функция внешнего электрона в ридберговском атоме  $A^*$ ;  $\Phi_f(\mathbf{r})$  — волновая функция слабосвязанного электрона в отрицательном ионе  $B^-$ ;  $V_{eB}(\mathbf{r})$  — потенциал взаимодействия электрона с нейтральным остовом аниона  $B^-$ . Важно подчеркнуть, что радиус-векторы указанных волновых функций центрированы на разных ядрах, что существенно затрудняет вычисление интеграла (1.34). К настоящему моменту времени был создан ряд приближённых методов расчёта матричных элементов перехода. Ниже приведены основные имеющиеся результаты расчетов матричных элементов перехода  $V_{fi}$ , полученные различными методами.

Простейшее и часто используемое приближение — фермиевский псевдопотенциал взаимодействия нулевого радиуса  $V_{eB}(\mathbf{r}) \sim \delta(\mathbf{r})$  [152]. В этом случае волновая функция электрона сводится к кулоновской функции Грина, которая имеет явный вид. Данная теория позволила исследовать расщепление уровней атома водорода на больших расстояниях  $1/R \ll \varepsilon_B, E_{nl}$ . Обозначив  $E_{nl} = -\gamma_i^2/2$  энергию ридберговского атома (т.е. величина  $\gamma_i = n_*^{-1}$  выражается через эффективное главное квантовое число) и  $\varepsilon_B = -\gamma^2/2$  — энергию отрицательного иона, результат работы [152] для матричного элемента перехода может быть записан в виде:

$$V_{fi}^{\text{КОМ}}(R) = \frac{\gamma_i (2\gamma_i)^{1/\gamma_i + 1/2}}{2\Gamma(\frac{1}{\gamma_i})} R^{1/\gamma_i - 1} e^{-\gamma_i R}. \quad (1.35)$$

В работах [153–155] для учёта поляризуемости атома  $B$  в матричном элементе перехода использовался метод Ландау – Херринга [156, 157]. В рамках такого подхода обменное взаимодействие было представлено в виде поверхностного интеграла по сфере радиуса  $r_0$  (характерный масштаб поляризационного потенциала) с центром на атоме  $B$ . При этом в точке пересечения термов  $R_c \gg r_0$  поляризацией можно было пренебречь, и она входила только в коэффициент  $C_\ell$  асимптотической формы радиальной волновой функции.

Результат работы Смирнова [153], выполненной в рамках асимптотического подхода в теории атомных столкновений, выглядит следующим образом:

$$V_{fi}^{\text{CM}}(R) = \frac{1}{2} \delta_{m_i m_f} \frac{R}{4} \left( \frac{4}{e} \right)^{1/(2\gamma)} \chi_i(R/2) \chi_f(R/2), \quad (1.36)$$

где  $\delta_{m_i m_f}$  — символ Кронекера,  $e$  — основание натурального логарифма,  $\chi_{i,f}$  — радиальные волновые функции изолированного атома  $A$  и аниона  $B^-$ . Фактически результат [153] применим только при  $m = 0$  и  $(E_{nl} - \varepsilon_B)/E_{nl} \ll 1$ .

В работе Янева, Салина [154] для больших межъядерных расстояний  $\gamma R \gg r_0$  была предпринята попытка получить общее выражение для матричного элемента перехода с использованием асимптотического подхода. Конечный результат для матричного элемента перехода имеет вид:

$$V_{fi}^{\text{ЯС}}(R) = \frac{1}{2} \frac{\delta_{m_i m_f} \chi_i(R)}{(2\beta R)^{m_i m_f} m_i!} \sqrt{(2l_i + 1)(2\ell + 1) \frac{(l_i + |m_i|)!}{(l_i - |m_i|)!} \left( \frac{(\ell + |m_f|)!}{(\ell - |m_f|)!} \right)^{3/2}} \\ \times \left\{ r^2 \left( \frac{B_\ell}{\pi} W[\chi_f(r), k_\ell(\beta r)] - W[\chi_f(r), i_\ell(\beta r)] \right) \right\} \Big|_{r=r_0, l=\ell}, \quad (1.37)$$

где  $W[f, g]$  — вронскиан,  $\beta = \gamma_i + 1/R$ ,  $k_\ell(z), i_\ell(z)$  — модифицированные сферические функции Бесселя, а коэффициенты  $B_\ell$  — аналоги амплитуды рассеяния свободного электрона на возмущающей частице  $B$ :

$$B_0/(2\beta) = \left( \frac{1}{L} + \frac{\pi\alpha}{3L^2}\beta + \frac{4\alpha}{3L}\beta^2 \ln\left(\frac{\beta\alpha^{1/2}}{4}\right) + O(\beta^2) \right)^{-1},$$

$$B_\ell/2 = \frac{\pi\alpha\beta}{(2\ell + 3)(2\ell + 1)(2\ell - 1)}, \quad \ell \neq 0,$$

где  $L$  — длина рассеяния. При выполнении дополнительного условия  $r_0 \gg 1/\gamma$ , используя асимптотический вид функции  $\chi_f(R)$  (1.25) и разложения  $k_\ell, i_\ell$ , авторы работы [154] получили приближённую формулу, в которой нет зависимости от величины  $r_0$ :

$$V_{fi,\text{ac}}^{\text{ЯС}}(R) = \frac{1}{2} \frac{\delta_{m_i m_f} \chi_i(R)}{(2\beta R)^{m_i m_f} m_i!} \sqrt{(2l_i + 1)(2\ell + 1) \frac{(l_i + |m_i|)!}{(l_i - |m_i|)!} \left( \frac{(\ell + |m_f|)!}{(\ell - |m_f|)!} \right)^{3/2}} \\ \times C_\ell \left( \frac{B_\ell}{2\beta} (\beta - \gamma) + \frac{1}{2} (1 + \gamma/\beta) \right). \quad (1.38)$$

В работе [50] Фабрикант показал, что условия применимости асимптотической адиабатической формулы (1.38) не выполняются для тепловых столкновений  $\text{Ca}^* + \text{Ca}(4s^2)$  с малой энергией сродства атома кальция к электрону. Он

применил в своих расчётах предположения о сферической симметрии волновой функции ридберговского атома и её медленном изменении по сравнению с волновой функцией  $\phi_f(r)$  аниона  $\text{Ca}^-$  и изменением потенциала  $V_{\text{eB}}(r)$ . Это позволило использовать лишь первые члены разложения волновой функции ридберговского электрона в окрестности аниона:

$$\psi_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) \approx \psi_i(R) - r\psi'_i(R) \cos \theta, \quad \theta = \angle(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.39)$$

При этом для случая аниона в  $p$ -состоянии ( $\ell = 1$ ) в [50] было получено следующее простое выражение для матричного элемента перехода:

$$V_{fi}^{\Phi\text{aB}}(\mathbf{R}) = -\frac{4\pi}{3} Y_{1m}(\theta_{\mathbf{R}}, \varphi_{\mathbf{R}}) \phi'_i(R) \int r^3 \phi_f(r) V_{\text{eB}}(r) dr. \quad (1.40)$$

Использование этого выражения и учёт возможности распада отрицательного иона в кулоновском поле положительного ионного остова ридберговского атома (1.33) позволили описать экспериментальные данные работы [125] по образованию ионной пары при столкновениях атомов неона с атомами кальция:  $\text{Ne}(nl) + \text{Ca} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ca}^-$ .

Отметим также, что в работе [155] на основе метода Ландау–Херринга было проведено обобщение результата [152], полученного первоначально для анионов в  $s$ -состояниях ( $\ell = 0$ ), на случай произвольных квантовых чисел ридберговского атома ( $l_i, m_i$ ) и аниона ( $\ell, m_f$ ). В одноэлектронном приближении для стационарного состояния аниона  $B^-$  ( $\varepsilon_B < 0$ ) матричный элемент перехода, полученный в [155], имеет вид

$$\begin{aligned} V_{fi}^{\text{An}} &= |J(\ell, l_i, m_i)| \delta_{m_i m_f}, \\ J &= \frac{\pi}{4} C_\ell \chi_i(R_c) T(\ell, l_i, m_i), \\ T &= \frac{1}{m_i! (2\gamma R_c)^{m_i}} \left( \frac{(2l_i + 1)(2\ell + 1)(l_i + m_i)!(\ell + m_f)!}{(l_i - m_i)!(\ell - m_f)!} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1.41)$$

В работе [155] было также рассмотрено образование метастабильного отрицательного иона,  $\varepsilon_B > 0$ , и получено аналогичное формуле (1.41) выражение для матричного элемента перехода для этого случая. На его основе автором было дано описание экспериментального поведения сечения возбуждения атома  $\text{K}(^2S \rightarrow ^2P)$  молекулой  $\text{N}_2$ , имеющей метастабильный анион  $\text{N}_2^-$ .

## Точное выражение для матричного элемента перехода

Как отмечалось выше, основная сложность нахождения матричного элемента перехода заключается в том, что волновые функции, стоящие под знаком интеграла, центрированы на разных атомах. Приближения дельта-потенциала взаимодействия и различные варианты асимптотических разложений, строго говоря, хороши в том случае, когда энергия сродства возмущающей частицы к электрону не слишком мала, а дальнедействующая часть потенциала взаимодействия её с электроном не слишком большая величина, так что доминирующую роль играет их короткодействующее взаимодействие. Это означает, что характерный размер области взаимодействия электрона с возмущающим атомом или молекулой и радиус волновой функции образующегося аниона малы, что позволяет считать малым изменение волновой функции ридберговского атома в области координат, соответствующей характерному радиусу аниона. Но при рассмотрении сильнополяризуемых возмущающих атомов и, тем более, дипольных и квадрупольных молекул с малым сродством к электрону пренебрегать дальнедействующей частью потенциала, как и изменениями волновой функции ридберговского атома в окрестности точки пересечения термов, заведомо недопустимо.

В недавней статье [158] был разработан общий подход для расчёта матричных элементов перехода между ионным и ридберговским ковалентным термами квазимолекулы с произвольным видом зависимости  $V_{eB}(r)$ , который позволяет учесть все вышеназванные особенности процессов зарядового обмена с участием слабосвязанных анионов. Точное аналитическое выражение для матричного элемента перехода, полученное на основе импульсного представления волновой функции ридберговского атома и использования техники неприводимых тензорных операторов, имеет вид:

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = (-1)^{-m_i} i^{\ell_f - l_i} \sqrt{4\pi(2l_i + 1)(2\ell_f + 1)} \sum_{\kappa=|\ell_f - l_i|}^{\ell_f + l_i} i^{-\kappa} \sqrt{2\kappa + 1} \times \\ \times \begin{pmatrix} \ell_f & \kappa & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} F_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) \sum_{\mu=-\kappa}^{\kappa} \begin{pmatrix} \ell_f & \kappa & l_i \\ m_f & \mu & -m_i \end{pmatrix} Y_{\kappa\mu}(\mathbf{nR}), \quad (1.42)$$

где радиальный интеграл вычисляется по формуле

$$F_{\ell_f l_i}^{(\kappa)} = i^{l_i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} k^2 dk g_{n_i l_i}(k) j_{\kappa}(kR) \int_0^{\infty} r^2 dr \phi_{\nu_f l_f}^*(r) V_{eB}(r) j_{\ell_f}(kr). \quad (1.43)$$

Здесь  $Y_{\kappa\mu}$  — сферические гармоники,  $\phi_{\nu_f \ell_f}(r)$  — радиальная часть волновой функции аниона  $B^-$  в координатном представлении,  $g_{n_i l_i}(k)$  — радиальная часть волновой функции ридберговского атома в импульсном представлении,  $j_l(x)$  — сферическая функция Бесселя. Из свойств  $3j$ -символов следуют правила отбора для матричных элементов перехода:

$$\begin{aligned} \ell_f + l_i + \kappa &= 2p, \quad p \in \mathbb{Z}, \quad |\ell_f - l_i| \leq \kappa \leq \ell_f + l_i, \\ m_f + m_i + \mu &= 0, \quad -\kappa \leq \mu \leq \kappa. \end{aligned}$$

В случае, когда начальные ридберговские состояния возбуждены неселективно по магнитному квантовому числу  $m_i$ , в качестве квадрата модуля параметра связи в формуле Ландау – Зинера (1.21) следует взять величину, усреднённую по ковалентным состояниям и просуммированную по ионным:

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{2l_i + 1} \sum_{m_i, m_f} |V_{fi}(\mathbf{R})|^2. \quad (1.44)$$

Использование правила сумм для сферических функций (теоремы Вигнера – Экарта) позволяет упростить выражение (1.44), преобразовав его к виду:

$$|V_{cp}(R)|^2 = (2\ell_f + 1) \sum_{\kappa=|\ell_f-l_i|}^{\ell_f+l_i} (2\kappa + 1) \begin{pmatrix} l_i & \kappa & \ell_f \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left| F_{\ell_f l_i}^{(\kappa)}(R) \right|^2. \quad (1.45)$$

Для нас интерес представляют переходы с участием  $s$ - и  $p$ -состояний аниона  $B^-$ . В случае  $\ell_f = 0$  (дипольно-связанные анионы) формула (1.45) даёт

$$|V_{cp}(R)|^2 = \left| F_{0l_i}^{(l_i)}(R) \right|^2, \quad (1.46)$$

а в случае  $\ell_f = 1$  (щелочноземельные анионы:  $Ba^-$ ,  $Sr^-$ ,  $Ca^-$ ), получим

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{3}{2l_i + 1} \left( l_i |F_{1l_i}^{(l_i-1)}(R)|^2 + (l_i + 1) |F_{1l_i}^{(l_i+1)}(R)|^2 \right). \quad (1.47)$$

## 1.9. Заключительные замечания

Из приведённого анализа литературных данных следует, что в настоящее время накоплен обширный материал по исследованию разнообразных механизмов столкновений с участием ридберговских атомов и нейтральных частиц и изучению их роли в атомной спектроскопии и кинетике релаксации



газов и плазмы. В последние годы значительный интерес в различных областях атомно-молекулярной и оптической физики вызывает изучение слабосвязанных систем с ярко выраженным характером дальнедействующего взаимодействия. В частности, актуальными являются исследования новых процессов и механизмов переходов слабосвязанного электрона, происходящих при взаимодействии атомно-молекулярных систем больших размеров. Одним из примеров таких систем является высоковозбуждённый атом и атом, молекула или кластер с малым значением положительного сродства к электрону ( $\sim 1 - 100$  мэВ). При взаимодействии таких систем возможны два канала реакции: а) образование ионной пары, т.е. положительного иона и слабосвязанного (дипольно-связанного или поляризационного-связанного) отрицательного иона; б) резонансное опустошение исходного ридберговского состояния в результате переходов между ионным и ковалентными термами образующейся в ходе столкновения квазимолекулы. Ранее при изучении указанных систем основное внимание экспериментаторов и теоретиков уделялось изучению канала образования ионной пары (см. [100, 138, 141, 144, 158] и приведенные там ссылки). Исследованию канала резонансного тушения была посвящена лишь одна теоретическая работа [51] для случая тепловых столкновений атомов неона в  $ns$ - и  $nd$ -состояниях с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ .

Основная задача диссертации состоит в детальном исследовании канала резонансного тушения ридберговских состояний атомов при тепловых столкновениях атомов щелочных металлов с нейтральными частицами с малым сродством к электрону. Будет разработан оригинальный метод расчёта динамики процессов переноса слабосвязанного электрона, основанный на численном интегрировании системы уравнений сильной связи для амплитуд вероятностей переходов между ионным и ридберговскими ковалентными термами системы. Предложенный в диссертации метод обобщает развитые ранее модели переноса электрона на случай, когда модифицированная теория Ландау – Зинера, дополненная расчетами факторов выживания аниона, оказывается неприменимой. Будут определены условия, при которых имеющаяся ранее модель даёт результаты, близкие к полученным с помощью разработанного в диссертации более общего подхода и когда эта модель оказывается неприменимой для количественного описания исследуемых процессов.

На основе разработанного метода в диссертации будут созданы численные алгоритмы и проведены расчёты вероятностей, сечений и констант скоростей

образования ионной пары и резонансного тушения ридберговских уровней для столкновений высоковозбуждённых атомов щелочных металлов с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$  и с рядом сильнополярных молекул. Эти расчёты будут выполнены с использованием полученных недавно [158] точных выражений для матричных элементов перехода между ионным и ридберговским ковалентным термами квазимолекулы, образующейся в ходе столкновения частиц. Это даст возможность надёжным образом учесть изменение волновой функции ридберговского электрона на характерном размере  $r_\gamma$  аниона, который оказывается большим в обычном атомном масштабе в силу малых значений его энергии связи ( $r_\gamma \sim 1/\gamma \gg a_0$ , где  $\gamma \sim (2|\varepsilon|)^{1/2}$ , а  $a_0$  — боровский радиус).

Проведённый в работе анализ процессов переноса слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов как с атомами щелочноземельных элементов, так и с сильнополярными молекулами представляется важным ещё с одной точки зрения. Такой анализ позволит наглядно выяснить существенные отличия в величинах сечений и констант скоростей указанных процессов, которые являются следствием различного поведения дальнего действующего взаимодействия внешнего электрона с нейтральным остовом аниона ( $V \propto -\alpha/r^4$  и  $V \propto -d/r^2$  — соответственно в случаях поляризационно-связанных и дипольно-связанных анионов).

Большое внимание в диссертации будет уделено исследованию вкладов каналов образования ионной пары и резонансного тушения в полные сечения опустошения ридберговских состояний атомов и установлению условий, при которых тот или иной канал реакции является доминирующим. Новым элементом работы будет исследование указанных каналов реакции не только для обычно заселяемых с помощью перестраиваемых лазеров селективно возбуждённых  $nl$ -состояний атомов с малыми значениями орбитального углового момента ( $l \ll n$ ), но также и для случаев циркулярных ( $l = |m| = n - 1$ ) и околоциркулярных ридберговских состояний, представляющих интерес для квантовой оптики. При этом будут также исследованы ориентационные эффекты при столкновениях атомов щелочноземельных элементов с атомами щелочных металлов в селективно-возбуждённых состояниях с заданными значениями главного  $n$ , орбитального  $l = n - 1$  и магнитного  $m$  квантовых чисел.

В задачу диссертации входит сравнение результатов расчётов с имеющимися экспериментальными данными по процессам переноса слабосвязанно-

го электрона при столкновениях ридберговских атомов с сильнополярными молекулами и количественное описание обнаруженных закономерностей. Наряду с этим, будет получена простая полуэмпирическая формула, связывающая энергию связи дипольно-связанного аниона с положением максимума в зависимости сечения резонансного тушения ридберговского состояния атома сильнополярной молекулой от эффективного главного квантового числа  $n_*$ . На этой основе будет предложен эффективный спектроскопический метод определения малых значений энергии сродства к электрону полярных молекул и кластеров по экспериментальным данным для зависимостей сечений резонансного тушения ридберговских состояний от величины  $n_*$ .

# Глава 2. Резонансный механизм тепловых столкновений высоковозбуждённых атомов с атомами Ca, Sr, Ba

## 2.1. Предмет исследований

В этой главе будут рассмотрены процессы столкновения ридберговского атома  $A$  в состоянии с заданными квантовыми числами  $n, l$  с невозбуждёнными атомами  $B$ , способными к образованию слабосвязанных отрицательных ионов  $B^-$  (т.е. обладающими малой положительной энергией сродства к электрону). Предметом исследования является резонансный механизм взаимодействия, происходящий через стадию временно образующейся квазимолекулы  $AB$ . Будут приведены формулы для вероятностей и сечений резонансного тушения и образования ионной пары при тепловых скоростях, когда применимы квазиклассическое приближение и подход прицельного параметра. Использованный для проведения детальных расчётов теоретический метод основан на модифицированной теории Ландау – Зинера для вероятностей переходов в точке квазипересечения исходного ридберговского ковалентного и ионного термов квазимолекулы  $AB$ . С целью учёта многоканального характера проблемы подход дополнен расчётом факторов выживания, которые учитывают вероятность распада временно образующегося отрицательного иона в поле положительно заряженного ионного остова ридберговского атома.

Предполагается, что состояния атома  $A$  неселективны по  $m$ . Будут рассмотрены состояния с малыми значениями  $l = 0 \div 3$ , традиционно являющиеся предметом экспериментальных исследований в спектроскопии ридберговских состояний. Как отдельный случай будут также изучены процессы резонансного тушения и образования ионной пары для ридберговских состояний

атомов с высоким орбитальным моментом  $l = n - 1$ . В качестве возмущающих частиц здесь будут рассмотрены атомы щелочноземельных элементов в основном состоянии Ca, Sr, Ba, обладающие чрезвычайно малым значением энергии сродства к электрону.

Целью этой части работы является изучение зависимостей сечений указанных резонансных процессов от главного и орбитального квантовых чисел ридберговского атома, энергии связи отрицательного иона и относительной скорости столкновения. Исследуются относительные вклады процессов тушения и образования ионной пары в полные сечения резонансного опустошения ридберговских состояний. Кроме того, будет проведено сравнение этих сечений с сечениями конкурирующего нерезонансного механизма рассеяния квазисвободного электрона на возмущающей частице  $B$ . Будут выявлены области главных квантовых чисел, где преобладает тот или иной механизм, а также найдены условия, при которых вклады обоих механизмов оказываются сравнимыми друг с другом, так что для надёжного определения величин сечений требуется строгое решение уравнений сильной связи.

## 2.2. Гамильтониан квазимолекулы и квазиклассический подход Ландау – Зинера

Предметом исследования является взаимодействие ридберговских атомов с атомами, способными образовать отрицательный ион с энергией связи порядка  $10^{-1} - 10^{-2}$  эВ. Обе рассматриваемые системы, а именно атом в ридберговском состоянии и отрицательный ион, имеют большие эффективные размеры волновых функций внешнего электрона:  $r_n \sim n^2 \sim 10^2$  ат. ед. при  $n \sim 10$  для первой системы и  $r \sim (2|\epsilon|)^{-1/2} \sim 10 - 20$  ат. ед. для второй. Это даёт возможность воспользоваться одноэлектронным приближением и рассмотреть внешний электрон в поле, являющемся суперпозицией кулоновского потенциала,  $V_{eA^+}(r')$ , ионного остова  $A^+$  ридберговского атома и поляризационного потенциала,  $V_{eB}(r)$ , создаваемого нейтральной возмущающей частицей  $B$ . Система координат изображена на рис. 2.1:  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор электрона относительно  $B$ ,  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$  — его радиус-вектор относительно  $A^+$ ,  $\mathbf{R}$  — вектор, соединяющий центры масс частиц  $A$  и  $B$ . Кроме того, ограничимся рассмотрением случая тепловых скоростей столкновения атомов, получаемых, например, в сверхзвуковых пучках. Средние температуры пучка

$\sim 300 - 10000$  К соответствуют скоростям  $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$  ат. ед., что много меньше орбитальной скорости электрона  $v_n \sim 1/n \sim 0.1$  ат. ед. Поэтому, следуя приближению Борна–Оппенгеймера, разделим волновую функцию системы на электронную и ядерную составляющие и рассмотрим первую, полагая межъядерное расстояние  $R$  параметром.

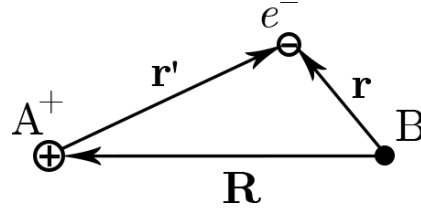


Рис. 2.1: Внешний электрон  $e^-$  ридберговского атома  $A$  в поле своего положительного ионного остова  $A^+$  и возмущающей нейтральной частицы  $B$ .

Стационарное уравнение Шрёдингера имеет вид:

$$[\hat{T}_{\mathbf{r}'} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi_e = U(R)\Psi_e.$$

Здесь  $\hat{T}_{\mathbf{r}'}$  — оператор кинетической энергии электрона,  $V = V_{eB} + V_{eA^+}$  — сферически-симметричный потенциал взаимодействия,  $U(R)$  — кривые потенциальной энергии системы  $A^* + B$ , которую можно рассматривать как квазимолекулу. Очевидно, что при удалении частиц друг от друга внешний электрон окажется связанным либо с ридберговским ионным остовом  $A^+$ , либо с возмущающей частицей  $B$ . Следовательно, асимптотические выражения для кривых потенциальной энергии вдали от точек перехода между этими состояниями имеют вид:

$$U_i(R) = E_{n_i l_i} + U_{\text{пол}}(R)$$

для электрона в составе ридберговского атома и

$$U_f(R) = \varepsilon_f - \frac{1}{R}$$

для электрона в составе отрицательного иона. Здесь  $E_{n_i l_i} = -1/[2(n_i - \delta_{l_i})]^2$  — энергия водородоподобного атома с главным квантовым числом  $n_i$  и квантовым дефектом  $\delta_{l_i}$ , зависящим от значения орбитального квантового числа  $l_i$ .  $U_{\text{пол}}(R)$  — поляризационный потенциал, равный  $-\tilde{\alpha}/(2R^4)$ , где  $\tilde{\alpha}$  — поляризуемость атома  $B$ .  $\varepsilon_f < 0$  — энергия связи отрицательного иона, а  $-1/R$  — кулоновский потенциал взаимодействия.

Временное уравнение Шрёдингера, описывающее электронные переходы, запишем в виде

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) = \{\hat{H}_A(\mathbf{r}') + V_{eB}(r)\}\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)), \quad (2.1)$$

считая потенциал  $V_{eB}(r)$  малым возмущением гамильтониана атома

$$\hat{H}_A(\mathbf{r}') = \hat{T}_{\mathbf{r}'} + V_{eA^+}(r') = -\frac{\Delta_{\mathbf{r}'}}{2} + V_{eA^+}(r').$$

Для решения рассматриваемой задачи применим квазиклассический подход Ландау – Зинера. Суть его заключается в том, что переход между адиабатическими (невзаимодействующими) термами квазимолекулы  $U_i$  и  $U_f$  с наибольшей вероятностью происходит вблизи точки пересечения:

$$R_c = \left( \frac{1}{2(n_i - \delta_{l_i})^2} + \varepsilon_f \right)^{-1}, \quad (2.2)$$

где мы пренебрегли поляризационным потенциалом ввиду его малости. Вероятность такого перехода вычисляется по формуле Ландау – Зинера:

$$p = 1 - \exp \left\{ -\frac{2\pi|V_{cp}(R_c)|^2}{v_R(\rho)|\Delta F_{fi}(R_c)|} \right\}, \quad (2.3)$$

где  $|V_{cp}(R_c)|^2$  — квадрат модуля матричного элемента перехода в точке пересечения термов,  $v_R = |dR/dt|(R = R_c)$  — радиальная скорость сближения частиц  $A$  и  $B$ ,  $\Delta F_{fi}$  — разность наклонов термов:

$$|\Delta F_{fi}(R_c)| = \left| \frac{dU_f}{dR} - \frac{dU_i}{dR} \right| \approx \frac{1}{R_c^2}.$$

Что касается реальных (адиабатических) термов, то в точке  $R_c$  они испытывают квазипересечение, и вероятность неадиабатического перехода в данной точке задаётся выражением  $(1 - p)$ .

В дальнейшем мы будем полагать траекторию относительного движения частиц линейной:

$$\mathbf{R}(t) = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t,$$

где  $\boldsymbol{\rho}$  — прицельный параметр. Как было показано в работе [50], учёт искривления траектории вследствие кулоновского взаимодействия временно образующейся ионной пары вносит незначительную поправку в результаты расчётов, если относительная скорость сталкивающихся частиц не слишком мала.

Тепловые скорости, рассматриваемые в данной работе, удовлетворяют этому условию. Таким образом, для радиальной скорости получаем выражение:

$$v_R(\rho) = \frac{d}{dt} \sqrt{\rho^2 + v^2 t^2}(R_c) = v \sqrt{1 - \frac{\rho^2}{R_c^2}}.$$

Отсюда видно, что формула Ландау – Зинера применима в области прицельных параметров  $\rho < R_c$ , то есть там, где возможно пересечение термов с классической точки зрения.

Воспользуемся точным выражением (1.47) для квадрата модуля матричного элемента перехода  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , полученным в работе [158]. Немаловажная задача заключается в применении метода расчёта радиальных интегралов  $F_{\ell_f \ell_i}^{(\chi)}$ , обеспечившего бы высокую точность результатов.

## 2.3. Методика расчёта матричных элементов перехода

### 2.3.1. Вид потенциала взаимодействия

Как отмечалось выше, дальнедействующая часть одноэлектронного потенциала  $V_{eB}(r)$  в случае, если В — атом, определяется сферически-симметричный поляризационным членом:

$$V_{eB}(r) = -\frac{\tilde{\alpha}}{2r^4}, \quad r \rightarrow \infty,$$

где  $\tilde{\alpha}$  — поляризуемость атома В. Для короткодействующей же части модельного потенциала, учитывавшего бы сложную внутреннюю структуру атома, на сегодняшний день не построено. Однако в рассматриваемой системе взаимодействие происходит преимущественно на больших расстояниях,  $r \gg 1$  ат. ед. Поэтому было сделано предположение, которое позже подтвердилось численно, что точный вид потенциала  $V_{eB}(r)$  на малых  $r$  не влияет на получаемые значения матричного элемента. Единственным требованием к модельному потенциалу является обеспечение совпадения собственного значения  $\varepsilon_f$  гамильтониана аниона с табличной величиной. Был проведён сравнительный анализ для двух простейших и чаще всего встречающихся атомных модельных потенциалов:

$$V_{eB}(r) = \begin{cases} -\frac{\tilde{\alpha}}{2r^4}, & r > r_0 \\ -\frac{\tilde{\alpha}}{2r_0^4}, & r \leq r_0 \end{cases} \quad (2.4)$$



и

$$V_{eB}(r) = -\frac{\tilde{\alpha}}{2r^4} \left(1 - \exp\left\{-(r/r_0)^6\right\}\right),$$

где  $r_0$  — параметр, удовлетворяющий стационарному уравнению Шрёдингера с собственным значением  $\varepsilon_f$ .

В дальнейших расчётах волновых функций атомарного аниона и матричных элементов использовался модельный потенциал (2.4).

### 2.3.2. Нахождение собственной волновой функции отрицательного иона методом $R$ -матрицы в базисе DVR-функций

Для нахождения радиальной части волновой функции отрицательного иона  $\Phi_f(\mathbf{r}) = \phi_{\nu_f \ell_f}(r) Y_{\ell_f m_f}(\mathbf{n}_r)$  сделаем стандартную замену

$$\phi_{\nu_f \ell_f}(r) = \frac{\chi_{\nu_f \ell_f}(r)}{r}$$

и подставим её в уравнение Шрёдингера в отсутствие ионного остова  $A^+$ :

$$\left(-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} + V_{eB}(r) - \varepsilon_f\right) \Phi_f(\mathbf{r}) = 0.$$

В результате преобразований приходим к уравнению:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \chi_{\nu_f \ell_f}}{dr^2} + \left[\varepsilon_f - V_{eB}(r) - \frac{\ell_f(\ell_f + 1)}{2r^2}\right] \chi_{\nu_f \ell_f}(r) = 0. \quad (2.5)$$

Здесь  $\ell_f$  и  $m_f$  — орбитальное и магнитное квантовые числа аниона  $B^-$ , а  $\nu_f$  — совокупность остальных квантовых чисел (компоненты тонкой структуры и др.). В асимптотической области  $r \gg r_0$  (где  $r_0 \sim 1 - 10$  ат. ед. — характерный размер близкодействующей части потенциала (2.4)) эффективный потенциал равен

$$V_{eff}(r) \equiv V_{eB}(r) + \frac{\ell_f(\ell_f + 1)}{2r^2} = -\frac{\tilde{\alpha}}{2r^4} + \frac{\ell_f(\ell_f + 1)}{2r^2}$$

и стремится к нулю при  $r \rightarrow \infty$ . Обозначим

$$\varepsilon_f = -\frac{\gamma^2}{2}.$$

Тогда асимптотическое выражение для волновой функции

$$\chi_{\nu_f \ell_f}(r) = C \left(1 + \frac{\ell_f(\ell_f + 1)}{2\gamma r} + \frac{(\ell_f - 1)\ell_f(\ell_f + 1)(\ell_f + 2)}{8\gamma^2 r^2} + O\left(\frac{1}{\gamma^3 r^3}\right)\right) e^{-\gamma r},$$

$$r \rightarrow \infty, \quad (2.6)$$

где  $C$  — нормировочная постоянная. Характерный размер волновой функции  $1/\gamma \sim 10 - 30$  ат. ед., и в данном случае, в отличие от потенциала взаимодействия, необходимо задать её значение с высокой точностью вплоть до расстояний  $10^2 - 10^3$  ат. ед., на которых происходит переход. Для этого требуется интегрировать уравнение Шрёдингера (2.5) в широком интервале значений  $r$ . Чтобы обеспечить требуемую точность, был использован метод  $R$ -матрицы с разбиением на секторы и базисом из DVR-функций (discrete variable representation) [159]. Остановимся на нём подробнее.

Изначально метод  $R$ -матрицы предназначался для описания резонансов в ядерных реакциях, но в силу схожести в постановке задачи он оказался также полезен для решения многоканальных уравнений Шрёдингера при исследовании задач рассеяния. Современная сфера применения метода чрезвычайно широка [160]: изучение столкновений нуклонов и ядер, реакций радиационного захвата в астрофизике и запаздывающего  $\beta$ -распада, взаимодействия в атомной физике с участием состояний дискретного и непрерывного спектра. Внутри него выделилось два больших направления: метод феноменологической  $R$ -матрицы, применяемый в основном для параметризации ядерных процессов на основании экспериментальных данных, и метод расчётной  $R$ -матрицы, используемый для численного решения уравнения Шрёдингера при положительных и отрицательных энергиях системы, в том числе в задачах с нелокальным или дальнедействующим потенциалами взаимодействия. Последний чаще применяют в атомной физике.

Общая идея метода состоит в разделении конфигурационного пространства (или его части) на «внешнюю» область, где применимы известные асимптотические выражения для волновой функции и потенциала взаимодействия, и «внутреннюю» область, в которой, в силу её ограниченности, искомую волновую функцию можно разложить по дискретному базису собственных состояний. Задачу нахождения волновой функции сводят к подсчёту  $R$ -матрицы — величины, обратной её логарифмической производной на границе двух областей, — с последующей сшивкой решения с асимптотическим решением во внешней области. В феноменологической теории границы областей для каждого канала реакции выбирают исходя из экспериментальных данных, а базис, по которому раскладывают волновую функцию во внутренней области, бесконечен и соответствует реальным физическим состояниям, тогда как в рамках расчётной  $R$ -матрицы ищут решения, не зависящие от радиусов обла-

стей, и используют конечный базис, несколько отличающийся от физических состояний.

Применительно к нашей задаче идея метода  $R$ -матрицы [159] заключается в нахождении собственных функций одномерного уравнения Шрёдингера (см. (2.5)) на интервале  $[r_1; r_2]$  («внутренней» области) с известными граничными условиями для функции и её производной на одном из концов интервала (границе «внешней» области). Связь  $\chi_f(r)$  с её производными на границах интервала выглядит следующим образом:

$$\chi_f(r) = R_2(r, \varepsilon_f) \frac{d\chi_f}{dr}(r_2) - R_1(r, \varepsilon_f) \frac{d\chi_f}{dr}(r_1), \quad r \in [r_1; r_2]. \quad (2.7)$$

Таким образом, задача сводится к вычислению  $R$ -матрицы  $R_s(r, \varepsilon_f)$ ,  $s = 1, 2$ . Для этого входящие в неё собственные функции симметризованного уравнения Шрёдингера (2.5) записывают в виде разложения по базису из  $N$  функций в дискретном представлении переменных, или DVR-функций. Количество функций базиса  $N$  определяется требуемой точностью результата при данной длине интервала  $[r_1; r_2]$ . Преимущество DVR-базиса состоит в сведении интегрирования для нахождения матричных элементов потенциала  $V_{eff}(r)$  к вычислению значений потенциала в дискретном наборе из  $N$  точек. В данной работе в качестве базиса использовались комбинации полиномов Лежандра от специально определённого аргумента, зависящего от параметров интервала.

В процессе нахождения волновой функции отрицательного иона в модельном потенциале решалась также задача определения характерного размера  $r_0$  его короткодействующей части. Конфигурационное пространство, в отличие от изложенного выше подхода, делилось на две части, внутри которых задачи  $R$ -матрицы решались независимо, а затем решения сшивались исходя из равенства логарифмических производных на границе раздела. Первая часть включала внешнюю область с асимптотикой, задаваемой формулой (2.6), и область эффективного взаимодействия вплоть до некоторой точки  $r_1 > r_0$ . Вторая часть  $[0; r_1]$  заключала в себе область взаимодействия и внутреннюю область, асимптотическое выражение для  $\chi_f(r)$  в которой определялось орбитальным моментом:

$$\chi_f(r) = C_0 r^{l_f+1}, \quad r \rightarrow 0.$$

Количественной характеристикой неточности решения  $\chi_f(r)$  на всей коор-

динатной оси служила разность логарифмических производных

$$\left| \frac{d \ln \chi_f}{dr} \Big|_{r_1-0} - \frac{d \ln \chi_f}{dr} \Big|_{r_1+0} \right|.$$

Варьируя параметр потенциала  $r_0$ , при помощи процедуры градиентного спуска находилось то его значение, при котором неточность была минимальной. Далее требовалось проверить найденную волновую функцию на наличие узлов. Их отсутствие означало, что определена волновая функция основного состояния, что и было необходимо. В противном случае задавалось другое исходное значение  $r_0$  и процедура оптимизации повторялась.

Дополнительным математическим приёмом служило разбиение исследуемых интервалов на секторы или, проще говоря, отрезки меньшей длины. Делалось это, в первую очередь, чтобы избежать потери точности из-за большой разницы значений  $\chi_f(r)$  на концах интервалов ( $\chi_f(r_1) \sim 10^{-1}$ ,  $\chi_f(1500) \sim 10^{-10}$ ). Во-вторых, как отмечалось в работе [159], это позволяет сократить время расчёта. Чтобы построить решение  $\chi_f(r)$  на всём интервале, требуется диагонализировать матрицу размером  $N \times N$ , где количество базисных функций  $N$  велико. Если интервал  $[r_1; r_2]$  разделить на большое количество коротких отрезков так, чтобы на каждом  $i$ -ом отрезке величина  $N_i$  была достаточно малой, процесс расчёта заметно ускоряется.  $R$ -матрицы, связывающие волновую функцию с её производной на границах секторов, рассчитывались по простой рекуррентной формуле [161].

В качестве примера на рис. 2.2 приведён график волновой функции аниона  $\text{Ca}^-$ , рассчитанной описанным методом.

### 2.3.3. Расчёт волновых функций ридберговского атома

Уравнение Шрёдингера для невозмущённого ридберговского атома имеет вид:

$$\left( -\frac{\Delta_{\mathbf{r}'}}{2} + V_{eA^+}(r') \right) \psi_i(\mathbf{r}') = E_{n_i l_i} \psi_i(\mathbf{r}').$$

Потенциал взаимодействия внешнего электрона с ионным остовом на больших расстояниях от ионного остова  $A^+$  кулоновский,  $V_{eA^+}(r') \rightarrow 1/r'$  при  $r' \rightarrow \infty$ . Учёт влияния внутренних электронных оболочек, как уже отмечалось, происходит посредством введения квантового дефекта  $\delta_{l_i}$ , величина которого зависит от значения орбитального момента ридберговского атома  $l_i$

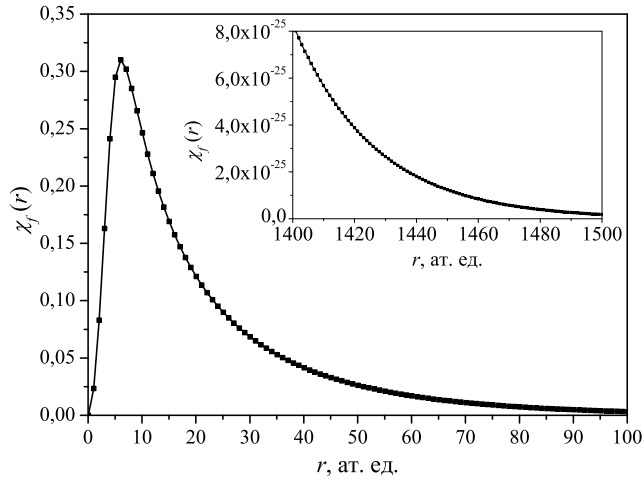


Рис. 2.2: График волновой функции  $\chi_f(r)$  отрицательного иона  $\text{Ca}^-$ , вычисленной методом  $R$ -матрицы с разбиением на секторы и базисом из DVR-функций на интервале  $r \in [0; 1500]$  ат. ед. Вставка показывает высокую устойчивость метода на больших расстояниях.

и слабо меняется при изменении его главного квантового числа  $n_i$ :

$$E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2(n_i - \delta_{l_i}(n_i))^2}.$$

В следующем разделе индекс « $i$ » для краткости опущен.

### Водородоподобные ридберговские состояния

В случае достаточно больших значений орбитального квантового числа ( $l \geq 2$  для Li, Na и  $l \geq 3$  для более тяжёлых элементов K, Rb, Cs) квантовый дефект пренебрежимо мал,  $\delta_l \lesssim 10^{-2}$ , и для расчёта волновых функций ридберговского атома можно использовать известные выражения для водородоподобных атомов. В координатном представлении радиальная часть волновой функции  $\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{R}_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$  может быть выражена через гипергеометрическую функцию  $F(\alpha; \beta; x)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{nl}(r) = & \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}} \left(\frac{2}{n}\right)^{3/2} e^{(-r/n)} \left(\frac{2r}{n}\right)^l \times \\ & \times F\left(- (n-l-1); 2l+2; \frac{2r}{n}\right) \end{aligned}$$

или через обобщённый полином Лагерра  $L_\nu^\ell(z)$ :

$$\mathcal{R}_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2}{n}\right)^{3/2} e^{(-r/n)} \left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right).$$

Однако в радиальных интегралах (1.43) фигурирует импульсное представление волновой функции ридберговского атома. По определению, полная волновая функция в импульсном пространстве ( $\mathbf{k}$  — волновой вектор) есть фурье-образ координатной:

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

В случае дискретного спектра с квантовыми числами  $n, l, m$ , по аналогии с разделением переменных в координатном представлении, имеем  $G(\mathbf{k}) = g_{nl}(k) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ . Интересующую нас функцию  $g_{nl}(k)$  получим после преобразования радиальной волновой функции:

$$g_{nl}(k) = (-i)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \mathcal{R}_{nl}(r) j_l(kr) r^2 dr,$$

где  $j_l(z)$  — сферическая функция Бесселя. Функции  $g_{nl}(k)$  нормированы соотношением:

$$\int_0^{\infty} g_{n'l}(k) g_{nl}(k) k^2 dk = \delta_{n'n}.$$

При отсутствии квантового дефекта импульсная волновая функция выражается аналитически через полином Гегенбауэра  $C_p^q(z)$ :

$$g_{nl}(k) = \sqrt{\frac{2(n-l-1)!}{\pi(n+l)!}} n^2 2^{2(l+1)} l! \frac{(-ink)^l}{(n^2 k^2 + 1)^{l+2}} C_{n-l-1}^{l+1} \left( \frac{n^2 k^2 - 1}{n^2 k^2 + 1} \right). \quad (2.8)$$

### Ридберговские состояния с квантовым дефектом

Атомы щелочноземельных элементов с малыми орбитальными квантовыми числами не являются водородоподобными. Согласно теории квантового дефекта (QDT), часть их потенциала взаимодействия с внешним электроном можно выразить через небольшое число параметров. В частности, в рамках одноканальной QDT единственным таким параметром является уже введённый нами ранее квантовый дефект. Данная теория описывает состояния электрона в поле положительного иона через аналитические функции энергии. Основная проблема, которую она решает — расходимость волновых

функций при  $r \rightarrow \infty$  из-за нецелых значений эффективного квантового числа  $n_* = n - \delta_l$ . Теория зародилась ещё в 1920-х годах, но окончательно оформилась значительно позже в работах Ситона [28, 162, 163], а её обобщение — многоканальная теория квантового дефекта (MQDT) — позволяет описывать более сложные атомарные и молекулярные системы, чем обусловлена его популярность в современной атомно-молекулярной физике.

В работе Матсузавы [164] приведена формула для фурье-преобразования экспоненциально затухающей части решения радиального уравнения Шрёдингера в кулоновском потенциале — исходного уравнения одноканальной теории квантового дефекта:

$$g_{nl}(k) = -\sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{\Gamma(n_* - l)}{\Gamma(n_* + l + 1)}} n_* \cdot 2^{2(l+1)} (l+1)! \frac{(-in_*k)^l}{(n_*^2k^2 + 1)^{l+2}} \mathcal{J}(n_*, l, z), \quad (2.9)$$

$$k < k_0,$$

где

$$\mathcal{J}(n_*, l+1, z) = -\frac{1}{2(l+2)} \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{J}(n_*, l, z),$$

$$\mathcal{J}(n_*, 0, z) = -\frac{n_* \sin n_*(\beta - \pi)}{\sin(\beta - \pi)} - \frac{\sin(n_*\pi)}{\pi} \int_0^1 \frac{(1-s^2)s^{n_*}}{(1-2zs+s^2)^2} ds,$$

$$z = \cos \beta = \frac{n_*^2k^2 - 1}{n_*^2k^2 + 1},$$

а параметр  $k_0 \sim 1/z_0$ , так что при  $r \geq z_0$  взаимодействие ридберговского электрона с его ионным остовом можно считать чисто кулоновским.

Чтобы избежать неточности, вносимой исключением из кулоновских волновых функций части, расходящейся при  $r \rightarrow \infty$ , в данной работе радиальные волновые функции ридберговского атома вычислялись напрямую с использованием метода, описанного в работах [165–167], после чего совершался переход в импульсное пространство.

Следуя одноканальной теории квантового дефекта, представим волновую функцию неводородоподобного атома в виде  $\psi(r) = [F_l(r)/r]Y_{lm}(\theta, \varphi)$  и запишем уравнение Шрёдингера для её радиальной части:

$$\left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + (V(r) - E) \right] F(E, r) = 0. \quad (2.10)$$

Вне сферической оболочки радиуса  $z_0$  поле, действующее на внешний электрон, считается чисто кулоновским:

$$V(r) = -\frac{Z}{r}, \quad r > z_0, \quad (2.11)$$

где  $Z$  — заряд ионного остова (в случае нейтрального атома  $Z = 1$ ). Для  $r < z_0$  необходим учёт распределения зарядов внутри атома; такие задачи решаются численными методами, выходящими за рамки теории квантового дефекта, например, с использованием  $R$ -матриц. Радиус  $z_0$  — характерный размер ионного остова — выбирается исходя из свойств атома и обычно равен нескольким боровским радиусам; в частности, при работе с псевдопотенциалами его рекомендуют брать  $z_0 = \tilde{\alpha}^{1/3}$ , где  $\tilde{\alpha}$  — поляризуемость атома.

Нас будет интересовать область  $r \geq z_0$ , поскольку, как показали расчёты с тестовыми ограниченными функциями на отрезке  $r \leq z_0$ , его вклад в результирующие сечения пренебрежимо мал.

Решениями уравнения Шрёдингера (2.10) в кулоновском потенциале (2.11) являются кулоновские функции, которые составляют основу теории. Существует два линейно независимых решения: регулярное, которое сходится в нуле,

$$s(E, r) \sim r^{l+1}, \quad r \rightarrow 0,$$

и нерегулярное, имеющее расходящуюся асимптотику:

$$c(E, r) \sim r^{-l}, \quad r \rightarrow 0.$$

Оба эти решения расходятся на бесконечности, но, как показал Хартри (1928 г.), существует их конечная линейная комбинация:

$$F(E, r) = N_E(\cos(\pi\delta_{nl})s(E, r) + \sin(\pi\delta_{nl})c(E, r)), \quad r \geq z_0,$$

где  $N_E$  — нормировочная постоянная,  $\delta_n$  — относительные фазы функций  $s$  и  $c$ , которые определяются из условия сшивки с волновой функцией в области  $r < z_0$ . Подчеркнём, что данная комбинация не равна в точности функции, использованной для преобразования Матсузавой [164]. Подстановка её в уравнение (2.10) приводит к следующим собственным значениям энергии:

$$E_{nl} = -\frac{1}{2(n - \delta_{nl})^2},$$



и величина  $\delta_{nl}$  оказывается равной квантовому дефекту. Её зависимость от главного квантового числа  $n$  обычно представляют в виде ряда:

$$\delta_{nl} = a_0 + \frac{a_2}{(n - a_0)^2} + \frac{a_4}{(n - a_0)^4} + \dots$$

Величины  $a_0$ ,  $a_2$  и т. д. находят либо путём численных расчётов, либо аппроксимируя экспериментальные данные по спектрам.

Функции  $s(E, r)$  и  $c(E, r)$  аналитические, то есть имеют представление в виде сходящегося степенного ряда [165]. Также существует интегральное представление функций  $s$  и  $c$ , например, через функцию Уиттекера.

В ходе данной работы был создан алгоритм расчёта радиальных волновых функций ридберговского атома с квантовым дефектом с применением методики, подробно описанной в [165–167]: вначале из условия

$$E - V_{eff}(r) = -\frac{1}{2n_*^2} + \frac{1}{r} - \frac{l(l+1)}{2r^2} = 0$$

находились точки поворота  $r_{tp1,2} = n_*(n_* \mp \sqrt{n_*^2 - l(l+1)})$ ,  $n_* = n - \delta_{nl}$ , между которыми волновая функция осциллирует. Затем находились регулярные и нерегулярные волновые функции в ближней точке поворота (либо в точке  $r = 1$  ат. ед. в случае  $l = 0$ ) из разложения в ряд по  $r$ , а также их первые производные в этой точке из рекуррентных соотношений по  $l$ . Производилось интегрирование уравнения (2.10) до дальней точки поворота  $r_{tp2}$  независимо для каждой из функций методом Нумерова. В области  $r > 2r_{tp2}$  результирующая функция полагалась равной своей экспоненциально затухающей асимптотике,

$$F \sim e^{-r/n_*} r^{n_*},$$

которая интегрировалась на промежутке  $r_{tp2} < r \leq 2r_{tp2}$  и сшивалась с найденным ранее осциллирующим решением. При этом накладывалось условие на вронскиан в точке  $r_{tp2}$ :  $W(c, s) \equiv c(ds/dr) - s(dc/dr) = 1/\pi$ . В области  $r < r_{tp1}$  волновая функция для определённости сшивалась со своей регулярной частью  $s(E, r)$ . Наконец, константа  $N_E$  находилась из условия нормировки волновой функции  $F$  на интервале  $0 < r < \infty$  (реально вычисления проводились для  $r \leq 1500$  ат. ед.):

$$\int_0^{\infty} F_{nl}^2(r) dr = 1.$$

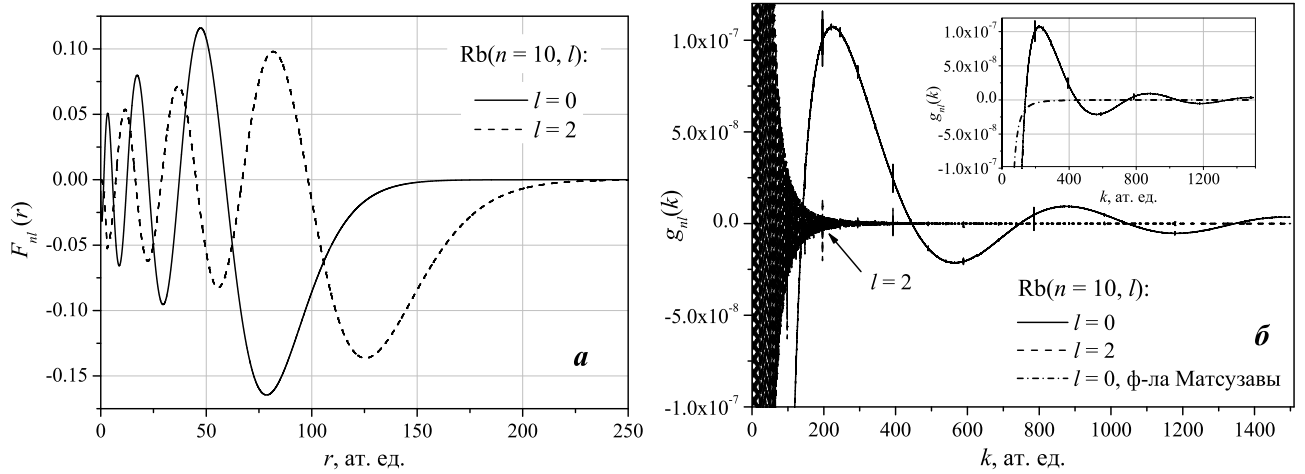


Рис. 2.3: Радиальные волновые функции  $Rb(nl)$ ,  $n = 10$ ,  $l = 0, 2$  в координатном (панель **а**) и импульсном (панель **б**) представлении, рассчитанные по методу квантового дефекта. На вставке к рис. **б** — сравнение результатов расчётов  $g_{nl}(k)$  методом Ситона [165–167] и по формуле Матсузавы [164].

Пример результатов расчётов описанным методом иллюстрирует рис. 2.3. С ростом орбитального квантового числа  $l$  область локализации пространственной волновой функции  $F_{nl}(r)$  расширяется, а импульсная волновая функция  $g_{nl}(k)$  резко сужается. Кроме того, последняя быстро осциллирует при всех  $l$  (особенно наглядно это видно для случая  $l = 2$ ). Как показывает вставка к рис. 2.3б, расчёт  $g_{nl}(k)$  по формуле (2.9) не отображает её осциллирующего характера при  $k \gg 1$ , что может привести к заметным погрешностям в величинах матричных элементов и сечений.

## 2.4. Вероятности и сечения резонансного тушения и образования ионной пары

На рис. 2.4 приведено схематическое изображение термов квазимолекулы, временно образующейся в ходе сближения атомов,  $A(nl) + B \rightarrow A^+ + B_t^-$ . Это ковалентные термы ридберговского атома в поляризационном потенциале возмущающего атома

$$U_k(t) = -\frac{1}{2n_{*k}^2} - \frac{\tilde{\alpha}}{2[R(t)]^4} \approx -\frac{1}{2n_{*k}^2}$$

и ионные термы  $B^-$  в кулоновском поле  $A^+$

$$U_j(t) = \varepsilon_f^j - \frac{1}{R(t)}.$$

В рамках резонансного механизма прямые переходы между непересекающимися ковалентными термами не учитываются. Переходы между ионными и

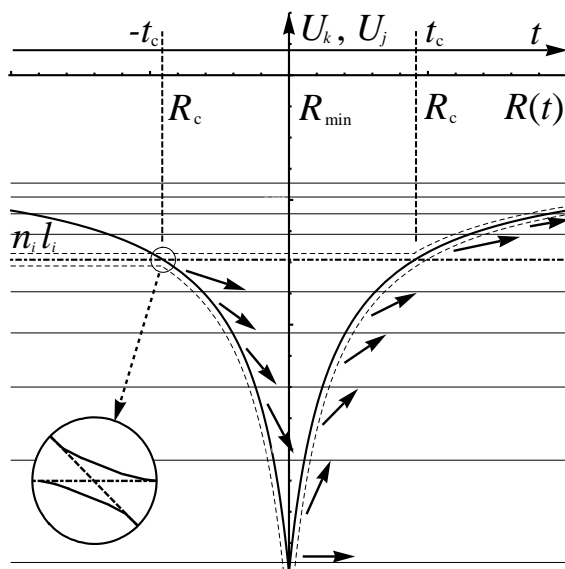


Рис. 2.4: Схема, иллюстрирующая динамику процессов образования ионной пары и резонансного тушения исходного ридберговского состояния  $n_i l_i$  атома при использовании подхода Ландау–Зинера, дополненного моделью распада аниона в поле положительного иона. Жирная черная кривая соответствует ионному терму, штрих-пунктирная линия — исходному ковалентному терму. Штриховыми линиями отмечены возможные пути образования ионной пары, а стрелками — каналы резонансного тушения уровня  $n_i l_i$ .

ковалентными термами, согласно модели Ландау–Зинера, происходят вблизи точки их (квази-)пересечения  $R_c$ .

Для наглядности рассмотрим один ионный терм с фиксированным значением полного момента  $j$ . Он пересекает исходный ковалентный терм дважды, при сближении и разлёте частиц. Вероятность образования ионной пары в таком процессе определяется известным выражением

$$W^{(i)} = p(1 - p) + (1 - p)p,$$

где  $p$  — вероятность Ландау–Зинера (2.3). Специфика ридберговских атомов состоит в множестве близко расположенных ковалентных термов. Это позволяет, следуя работам [148, 150, 151], рассмотреть их как квазинепрерывный спектр и ввести ширины распада  $\Gamma_{\ell_f | m_f |}$ . Фактором выживания, или  $S$ -фактором, назовём вероятность ионной пары не распасться под действием кулоновского поля ионного остова  $A^+$  на данном интервале времени:

$$S_i = \exp \left\{ - \int_{t_i}^{\infty} \Gamma[R(t)] dt \right\}, \quad S_{ij} = \exp \left\{ - \int_{t_i}^{t_j} \Gamma[R(t)] dt \right\}, \quad (2.12)$$

где интегрирование производится по классической траектории движения.

Будем рассматривать переходы между начальным ковалентным и ионным термами согласно модели Ландау–Зинера, а переходы с ионного терма на множество ковалентных, отличных от начального, учтём с помощью  $S$ -факторов. Тогда вероятности образования ионной пары  $W^{(i)}$  и резонансного тушения  $W^{(q)}$  принимают соответственно следующий вид (см. рис. 2.4):

$$W^{(i)} = pS_{12}(1-p)S_2 + (1-p)pS_2 = p(1-p)(S_1 + S_2), \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} W^{(q)} &= p(1-S_{12}) + pS_{12}(1-p)(1-S_2) + (1-p)p(1-S_2) = \\ &= p(1-p)(2-S_1-S_2) + p^2(1-S_{12}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

где учтено, что  $S_{12} \cdot S_2 = S_1$ , а моменты времени, соответствующие точкам пересечения термов ( $R = R_c$ ), для прицельного параметра  $\rho$  выражаются формулой

$$t_{1,2} = \mp \frac{\sqrt{R_c^2 - \rho^2}}{v}.$$

В случае щелочноземельного возмущающего атома образуются отрицательные ионы с  $\ell_f = 1$ ,  $m_f = 0, \pm 1$ . Для ширины распада были использованы выражения из работы [50]:

$$\Gamma_{10} = \frac{3C^2}{4\gamma^2 R^2} T(R, \gamma), \quad \Gamma_{11} = \frac{1}{2\gamma^3 R^2} \Gamma_{10},$$

$$T(R, \gamma) = \exp \left\{ -2R\gamma + \sqrt{8R} f(R\gamma^2/2) \right\}, \quad f(x) = \frac{\ln(\sqrt{x} + \sqrt{1+x})}{\sqrt{1+x}}.$$

Здесь  $\varepsilon_f = -\gamma^2/2$  — энергия связи аниона,  $C$  — нормировочная постоянная в асимптотическом выражении для его волновой функции (2.6).

Сечения исследуемых процессов с учётом аксиальной симметрии рассматриваемой квазимолекулярной системы получаются после интегрирования соответствующих вероятностей по прицельному параметру:

$$\sigma^{(i,q)}(v) = 2\pi \int_0^\infty W^{(i,q)}(\rho, v) \rho d\rho.$$

## 2.5. Нерезонансное тушение при рассеянии квазисвободного электрона на возмущающей частице

Традиционный механизм опустошения ридберговского уровня за счёт  $l$ -перемешивания либо изменения главного квантового числа при рассеянии

слабосвязанного электрона на возмущающей частице описан в ряде работ [31, 100, 102, 103, 146]. В этих работах изложены, в частности, методы расчёта сечений и констант скоростей  $K = \langle \sigma v \rangle$  указанных квазиупругих и неупругих процессов (см. Главу 1). В диссертации был применён подход, разработанный в серии статей [99, 101, 107, 168, 169]. Он основан на нормированной теории возмущений, модели псевдопотенциала Ферми нулевого радиуса с эффективной длиной рассеяния, полученной в импульсном приближении, и данных по фазам рассеяния ультрамедленных электронов на возмущающих атомах. Такой подход применим для описания переходов как с большой, так и с малой передачей энергии ридберговскому атому при его столкновении с возмущающей нейтральной частицей.

Имеющиеся в литературе данные по фазам рассеяния свободного электрона на атомах  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$  показывают, что дифференциальные сечения рассеяния электрона на этих атомах  $d\sigma_{eB}/d\Omega_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = |f_{eB}(k, \theta)|^2$  испытывают глубокий минимум Рамзауэра–Таунсенда при энергиях электрона, соответствующих  $n_* = 4 \div 10$ , после чего резко возрастают. Поэтому стандартное приближение длины рассеяния, когда амплитуда рассеяния полагается равной постоянной величине,  $f_{eB} = -L = \text{const}$ , в случае щелочноземельных возмущающих атомов использовать нельзя. Вместо этого в диссертации вводилась эффективная длина рассеяния:

$$\hat{V}_{eB}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = 2\pi L_{\text{eff}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

которая определяется с помощью формулы [99]:

$$\frac{L_{\text{eff}}^2}{L^2} = \frac{\sigma_{n',nl}}{\sigma_{n',nl}^L},$$

Здесь индекс « $n', nl$ » означает переход  $nl \rightarrow n'$  из ридберговского  $nl$ -состояния на все  $n'l'$ -подуровни водородоподобного уровня с главным квантовым числом  $n'$ ,  $\sigma_{n',nl}$  — сечение в импульсном приближении с точной амплитудой рассеяния  $f_{eB}(k, \theta)$ , а  $\sigma_{n',nl}^L$  — его значение, полученное в приближении длины рассеяния для амплитуды электрон-атомного рассеяния:  $f_{eB} = -L$ . Согласно [99, 168, 169], эффективная длина рассеяния вычисляется по формуле

$$L_{\text{eff}}^2(n_*, \lambda) = \frac{1}{2^{3/2} f_{n',nl}(\lambda)} \int_{k_{\min}}^{\infty} k^2 dk |g_{nl}(k)|^2 \int_{-1}^{\nu_{\max}(k)} \frac{d(\cos \theta)}{\sqrt{1 - \cos \theta}} |f_{eB}(k, \theta)|^2,$$

где

$$f_{n',nl}(\lambda) = \frac{2}{\pi} \left\{ \operatorname{arctg} \frac{2}{\lambda} - \frac{\lambda}{2} \ln \left( 1 + \left( \frac{2}{\lambda} \right)^2 \right) \right\}, \quad f_{n',nl}(0) = 1,$$

$$\nu_{\max}(k) = 1 - 2k_{\min}^2/k^2, \quad k_{\min} = |\Delta E_{n',nl}|/(2v), \quad \lambda = n_* |\Delta E_{n',nl}|/v.$$

Здесь  $\theta$  — угол рассеяния электрона,  $\Delta E_{n',nl} = |E_{n'} - E_{nl}| \approx |n' - n_*|/n^3$  — дефект энергии перехода  $nl \rightarrow n'$ ,  $\lambda$  — безразмерный параметр «неупругости» процесса. Таким образом, величина  $L_{\text{eff}}^2$  выражается через дифференциальное сечение рассеяния электрона на атоме  $|f_{eB}(k, \theta)|^2$  и функцию распределения импульсов ридберговского электрона в рассматриваемом квантовом состоянии  $w_{nl}(k) = k^2 |g_{nl}(k)|^2$ . В случае  $l \ll n$  функция распределения может быть вычислена по формуле

$$w_{nl}(k) = \frac{4n_*}{\pi(1 + n_*^2 k^2)^2},$$

а в случае  $l \sim n - 1$  она известным образом выражается через полиномы Гегенбауэра (см. (2.8)). Амплитуда  $f_l^{(S)}$  и фаза  $\eta_l^{(S)}$  парциальной волны с орбитальным моментом  $l$  и полным спином сталкивающихся частиц  $S$  связаны соотношением:

$$f_l^{(S)}(k) = \frac{1}{k \operatorname{ctg} \eta_l^{(S)}(k) - ik} = \frac{e^{2i\eta_l^{(S)}} - 1}{2ik}.$$

Поскольку спин щелочноземельного атома  $s_B = 0$ , полный спин системы «электрон+возмущающий атом» равен  $S = |s_B \pm 1/2| = 1/2$ , так что индекс  $S$  можно опустить. Амплитуда рассеяния  $f_{eB}(k, \theta)$  определяется выражением:

$$f_{eB}(k, \theta) = \sum_l (2l + 1) f_l(k) P_l(\cos \theta),$$

где  $P_l(\cos \theta)$  — полиномы Лежандра.

Основной трудностью на пути практического применения данной теории было отыскание данных по фазам рассеяния  $\eta_l(k)$ . С одной стороны, требуется высокая точность при  $k \rightarrow 0$ , поскольку эта область содержит информацию о резонансной структуре амплитуд и сечений рассеяния, с другой — нахождение эффективной длины рассеяния предполагает интегрирование в диапазоне  $k \geq k_{\min} \propto 1/n^3$ , и так как интерес для сравнения с резонансным механизмом представляют относительно невысокие главные квантовые числа  $n \sim 5 - 10$ , необходимо иметь данные в широком диапазоне волновых

чисел  $k$ . После тщательного отбора и анализа имеющихся в литературе данных кривые фаз рассеяния для  $l = 0, 1, 2$  были воспроизведены путём сшивки результатов расчётов работ [170, 172] (Ca), [170–172] (Sr), [171–173] (Ba).

Конечная формула для сечений переходов с учётом нормировки вероятностей приведена в Главе 1 (см. (1.17)). При выборе нормировочной постоянной  $c = 0.25$  мы опирались на рекомендацию работы [168], основанную на проведённом авторами анализе многочисленных экспериментальных данных по сечениям квазиупругого процесса  $l$ -перемешивания и результатов расчётов методом сильной связи.

## 2.6. Результаты расчётов и обсуждение

На основе изложенной выше теории в диссертации были проведены расчёты сечений резонансного опустошения ридберговских состояний атомов щелочных металлов атомами Ca, Sr, Ba в основном состоянии при тепловых скоростях относительного движения  $v = 10^{-4} - 10^{-3}$  ат. ед. Поскольку в рамках данного подхода вся информация о специфической структуре энергетического спектра ридберговского атома содержится в квантовом дефекте  $\delta_l$  состояния  $nl$ , все закономерности, которые будут продемонстрированы на примере  $\text{Li}(nl)$ ,  $\text{Cs}(nl)$  и  $\text{Rb}(nl)$ , справедливы для любого щелочного металла, а также для других элементов, которые можно охарактеризовать параметром  $\delta_l$ . Приближённые значения квантовых дефектов элементов, использованных в расчётах, приведены в Таблице 2.1; их точные значения, зависящие от  $n$ , могут быть найдены в работах [14, 174–177].

Таблица 2.1. Квантовые дефекты атомов щелочных металлов Li, Rb, Cs.

	$\delta_s$	$\delta_p$	$\delta_d$	$\delta_f$
Li	0.40	0.05	0.00	0.00
Rb	3.13	2.65	1.34	0.02
Cs	4.05	3.59	2.48	0.03

В Таблице 2.2 приведены энергии связи поляризационно-связанных отрицательных ионов щелочноземельных элементов. Они образуются в состояниях с орбитальным угловым моментом внешнего электрона  $\ell_f = 1$ , полный угловой момент может принимать значения  $j = 1/2, 3/2$ . Как видно из таблицы, основным состояниям соответствует значение  $j = 1/2$ ; для  $\text{Ba}^-$  и  $\text{Sr}^-$  раз-

личие в энергиях компонент тонкой структуры велико, и вкладом состояния с  $j = 3/2$  в изучаемые резонансные процессы можно пренебречь. Напротив, для  $\text{Ca}^-$  вклады обоих компонент сравнимы, и при расчёте вероятностей переходов необходимо учитывать пересечения начального ковалентного термина не с одним, а с двумя ионными терминами. Однако качественно вид зависимостей от этого не изменится. Поэтому для упрощения анализа мы рассмотрим только случай с  $j = 3/2$ , который интересен тем, что энергия связи  $\text{Ca}^-$  принимает наименьшее по модулю значение, следовательно, давая анион максимального радиуса. Поляризуемости атомов щелочноземельных элементов, необходимые для вычисления матричных элементов перехода, равны 160.77 (Ca), 197.6 (Sr) и 273.9 ат. ед. (Ba) [178, 179].

Таблица 2.2. Энергии связи  $|\varepsilon_f|$  (в мэВ) отрицательных ионов щелочноземельных элементов Ca, Sr и Ba.

	$\text{Ca}^-$	$\text{Sr}^-$	$\text{Ba}^-$
$j = 1/2$	24.55	<b>52.06</b>	<b>144.62</b>
$j = 3/2$	<b>19.73</b>	32.17	89.6

### 2.6.1. Анализ поведения квадратов матричных элементов перехода

Квадрат модуля параметра связи в точке пересечения термов  $|V_{cp}(R_c)|^2$  — один из определяющих факторов для величин вероятностей и сечений резонансных процессов. Поэтому прежде чем перейти к непосредственному анализу сечений, следует выделить основные особенности его поведения в зависимости от характеристик взаимодействующей системы.

На рис. 2.5 приведены зависимости параметра  $|V_{cp}(R_c)|^2$  (1.47) от главного квантового числа  $n$  в системе  $\text{Rb}(nl)+\text{Sr}(5s^2)$ , где орбитальное квантовое число принимает значения  $l = 0, 1, 2, 3, n - 1$ . Во-первых, зависимость спадает, причём характер спада быстрее экспоненциального. Поскольку множитель  $R_c^2$  в формуле для вероятности перехода (2.3) предполагает лишь степенную зависимость от  $n$  (см. (2.2)), именно убыль  $|V_{cp}(R_c)|^2$  определяет изменение вероятностей  $W^{(i)}(n)$  и  $W^{(q)}(n)$ . Во-вторых, значения квадрата модуля матричного элемента при фиксированном  $n$  убывают с уменьшением  $l$ . Зависимость от орбитального квантового числа выражается, в первую очередь, в



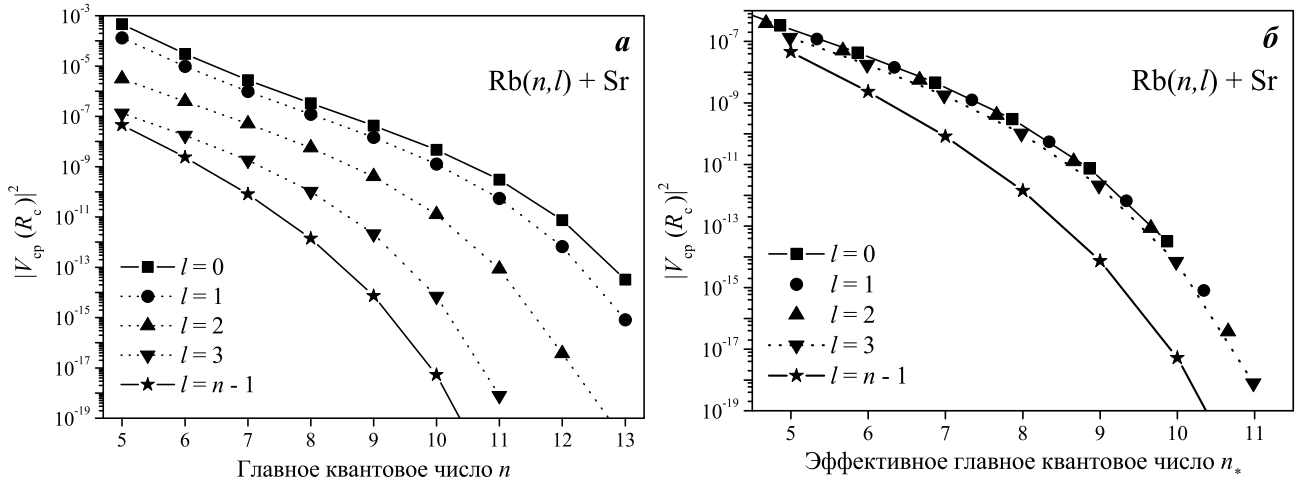


Рис. 2.5: Зависимость квадрата модуля параметра связи  $|V_{cp}(R_c)|^2$  от главного (панель **а**) и эффективного главного (панель **б**) квантовых чисел в столкновении  $\text{Rb}(nl)+\text{Sr}(5s^2)$  для  $l = 0, 1, 2, 3, n - 1$ .

величине квантового дефекта, задающего сдвиг  $n \rightarrow n_*$ . Квантовые дефекты рубидия (без учёта их слабой зависимости от  $n$ ) представлены в таблице 2.1. Однако из графиков рис. 2.5б видно, что влияние пространственной структуры волновой функции ридберговского атома на величину  $|V_{cp}|^2$  не ограничивается короткодействующим взаимодействием с ионным остовом. Если для  $l = 0 - 3$  различия при фиксированном эффективном главном квантовом числе  $n_*$  находятся в пределах одного порядка величины, то для селективно возбуждённых состояний с  $l = n - 1$  отличие квадрата параметра ионно-ковалентной связи от состояний с  $l = 0$  достигают  $10^2 - 10^3$ . Следовательно, значения сечений резонансных процессов при одном и том же  $n_*$  и прочих равных условиях столкновения будут различаться для разных  $l$ , и максимальное отличие будет наблюдаться для  $l = n - 1$ .

Выпишем формулу Ландау–Зинера (2.3) для рассматриваемой задачи в явном виде:

$$p = 1 - \exp \left\{ - \frac{2\pi |V_{cp}(R_c)|^2 R_c^2}{v \sqrt{1 - (\rho/R_c)^2}} \right\}.$$

Значения прицельных параметров  $\rho \rightarrow R_c$  соответствуют ограниченной применимости данного подхода, поэтому проанализируем случай малых  $\rho$ . Обозначим  $\xi = 2\pi |V_{cp}(R_c)|^2 R_c^2 / v$ . При  $\xi \gtrsim 1$  имеем  $p \approx 1$ , что при подстановке в выражения для вероятностей резонансных процессов (2.13) и (2.14) даст соответственно:  $W^{(i)} \approx (1 - p)(S_1 + S_2) \rightarrow 0$ ,  $W^{(q)} \approx 1 - S_{12}$ . Таким образом, при малых эффективных главных квантовых числах (см. рис. 2.5) процесс образования ионной пары оказывается неэффективным во всём диапазоне при-

цельных параметров, а эффективность канала тушения определяется фактором выживания и может достигать единицы. В другом предельном случае, когда  $\xi \rightarrow 0$  (что соответствует большим  $n^*$  на рис. 2.5),  $p \approx \xi$  и обе вероятности стремятся к нулю:  $W^{(i)} \approx p(S_1 + S_2)$ ,  $W^{(q)} \approx p(2 - S_1 - S_2) + p^2(1 - S_{12})$ . Максимальная вероятность образования ионной пары,  $W_{\max}^{(i)} = (S_1 + S_2)/4$ , достигается в промежуточной области значений  $n_*$  при  $p = 0.5$  и не превышает  $1/2$ .

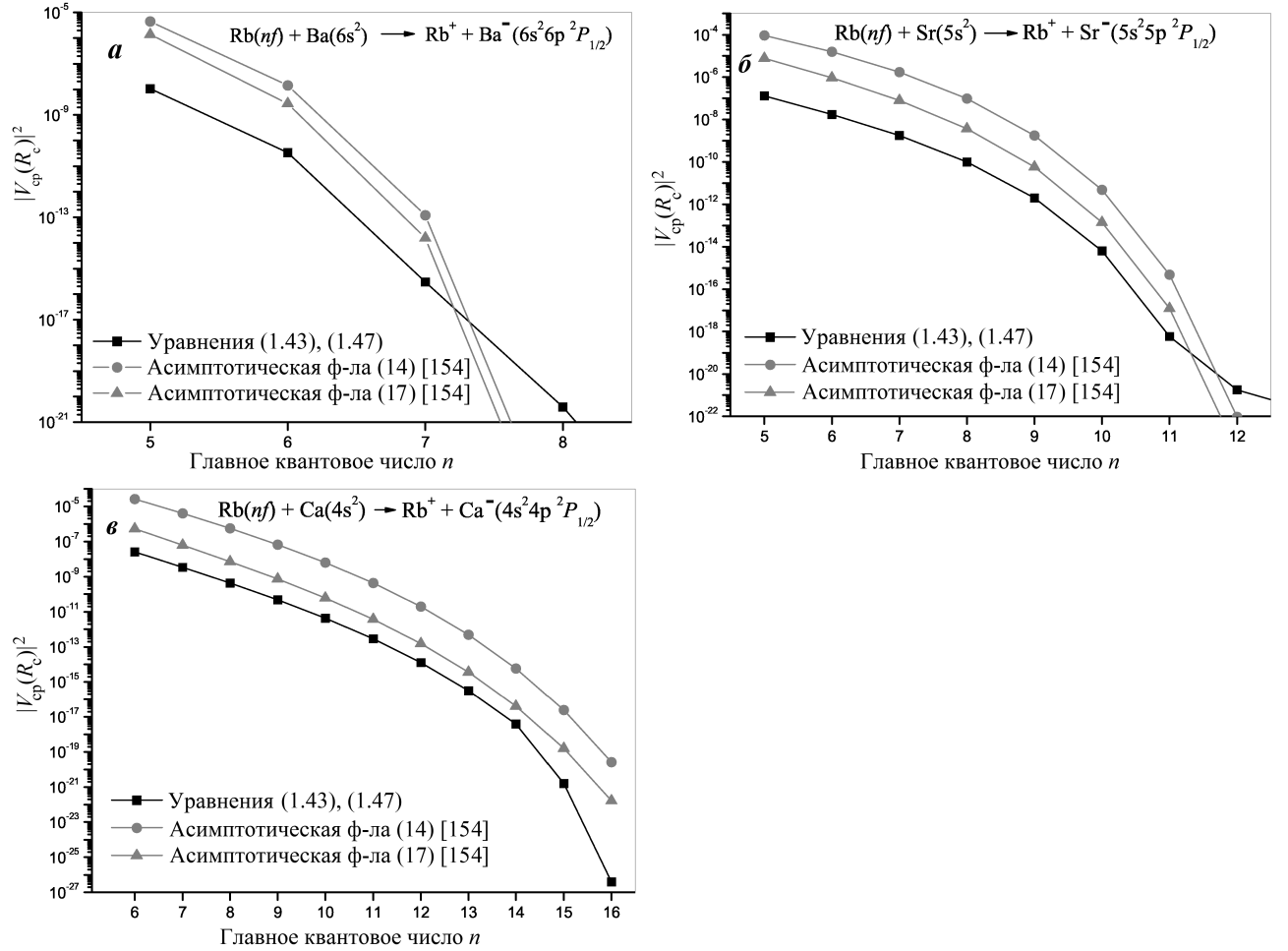


Рис. 2.6: Сравнение квадратов модулей матричных элементов  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , вычисленных по формуле (1.47) и асимптотическим формулам работы [154] в реакциях  $\text{Rb}(nf) + \text{Ba}(6s^2)$  (а),  $\text{Sr}(5s^2)$  (б),  $\text{Ca}(4s^2)$  (в).

Сравнение результатов использования точного выражения для параметра ионно-ковалентной связи (1.47) с асимптотическими выражениями работы [154] проведено на рис. 2.6 на примере столкновений ридберговского атома  $\text{Rb}(nf)$  с атомами  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  в основном состоянии. Энергии связи отрицательных ионов рассматриваемых щелочноземельных атомов составляют 20 мэВ ( $\text{Ca}^- 4s^2 4p^2 P_{3/2}$ ), 52 мэВ ( $\text{Sr}^- 5s^2 5p^2 P_{1/2}$ ), 145 мэВ ( $\text{Ba}^- 6s^2 6p^2 P_{1/2}$ ). В основе обоих подходов лежит квазиклассическое приближение Ландау –

Зинера, то есть полагается, что переходы между термами происходят в узкой окрестности локальной точки пересечения  $R_c$ . Однако приближённая формула была разработана для случая образования отрицательных ионов со значительно большей энергией связи и использует  $\delta$ -потенциал взаимодействия. В рассматриваемом здесь случае учёт дальнедействующего характера поляризационного потенциала радикально влияет на результат, что видно из графиков. Величины  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , рассчитанные с помощью формулы (1.47) и формулы (14) из [154], отличаются более чем на два порядка величины; упрощённая формула (17) из той же работы лучше согласуется с (1.47), хотя критерий её применимости  $\gamma^2 R_c \gg 1$  при малых  $n$  не выполняется. Следует заметить, что в асимптотических формулах (14), (17) присутствует свободный параметр, величина которого была подобрана так, чтобы обеспечить наилучшее совпадение с результатами вычислений по точной формуле (1.47).

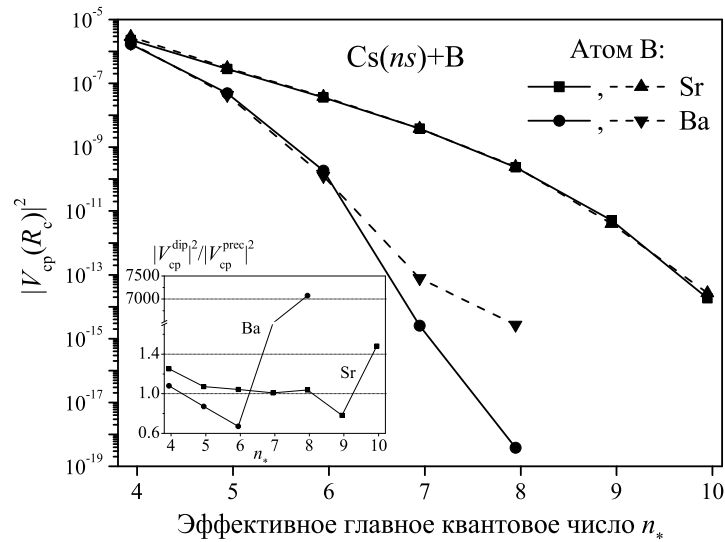


Рис. 2.7: Зависимости квадрата модуля матричного элемента перехода в точке пересечения термов от эффективного главного квантового числа в реакциях  $Cs(ns)+Sr(5s^2)$ ,  $Ba(6s^2)$ . Сплошные линии — вычисления по формуле (1.47), штриховые — в рамках дипольного приближения. На рисунке-вставке приведены отношения величин  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , вычисленных в рамках дипольного приближения, к точным значениям, даваемым формулой (1.47).

В случае  $k_n \bar{r}_\gamma \ll 1$ , где  $1/k_n$  — характерная длина волны ридберговского электрона, а  $\bar{r}_\gamma \sim 1/\gamma$  — эффективный размер волновой функции отрицательного иона, можно воспользоваться дипольным приближением и разложить сферические функции Бесселя в ряд до членов первой степени:  $j_1(kr) \approx kr/3$ . Тогда выражение (1.47) упростится и будет иметь следующий вид [158]:

$$|V_{cp}(R)|^2 = \frac{1}{3} \left| \int_0^\infty V_{eB}(r) \phi_{\nu_f, \ell_f=1}^*(r) r^3 dr \right|^2 \times \\ \times \left[ \frac{l_i}{2l_i + 1} \left| (l_i + 1) \frac{\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{R} + \frac{d\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{dr'} \right|^2 + \frac{l_i + 1}{2l_i + 1} \left| l_i \frac{\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{R} - \frac{d\mathcal{R}_{n_i l_i}(R)}{dr'} \right|^2 \right].$$

На рис. 2.7 проведено сравнение результатов вычислений по точной формуле (1.47) и в рамках дипольного приближения для случаев столкновения  $\text{Cs}(ns) + \text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$ . В области небольших  $n_*$  ( $n_* < 7$  для Ba и  $n_* \leq 10$  для Sr), которые, как будет показано ниже, дают основной вклад в сечения резонансного тушения и образования ионной пары, результаты согласуются хорошо. Различие становится значительным для больших  $n_*$ . Тем не менее, использование дипольного приближения в каждом конкретном случае требует проверки пределов применимости, поэтому в данной работе было отдано предпочтение формуле (1.47). Время, требуемое на вычисление двойных интегралов в (1.47), удалось существенно сократить при помощи быстрого преобразования Фурье (FFT, от fast Fourier transform).

Сравнивая кривые на рис. 2.7 для двух возмущающих частиц, можно заметить, что убывание величины  $|V_{cp}|^2(n_*)$  происходит быстрее для бария, имеющего большую энергию сродства к электрону. Поэтому стоит ожидать, что сечения резонансного тушения и образования ионной пары зависят от энергии связи отрицательного иона  $|\varepsilon_f|$ . Как следует из проведённого выше анализа выражений для вероятностей, для больших  $|\varepsilon_f|$  спад сечений должен начинаться при меньших значениях  $n_*$ .

Для разных ридберговских атомов графики зависимости  $|V_{cp}(R_c)|^2(n_*)$  при фиксированном  $l$  лежат на одной непрерывной кривой, поскольку, как уже отмечалось, в рамках рассматриваемой модели вся информация о внутренней структуре атома содержится в его квантовом дефекте.

### 2.6.2. Зависимости сечений от главного квантового числа и относительной скорости столкновения

Выше был проведён подробный анализ поведения квадрата модуля матричного элемента перехода  $|V_{cp}(R_c)|^2$  между ионным и ковалентным термами в точке их пересечения  $R_c$ , который в значительной мере определяет величины полных сечений резонансного механизма опустошения высоковозбуж-

дѐнных состояний. Основным предметом исследования диссертации является канал резонансного тушения. Понимание его роли в резонансных столкновительных процессах требует сравнения свойств его сечений с аналогичными свойствами канала образования ионной пары, изучению которого уделено больше внимания в литературе. Разделение обоих каналов в рамках модифицированного подхода Ландау – Зинера осуществляется посредством  $S$ -факторов.

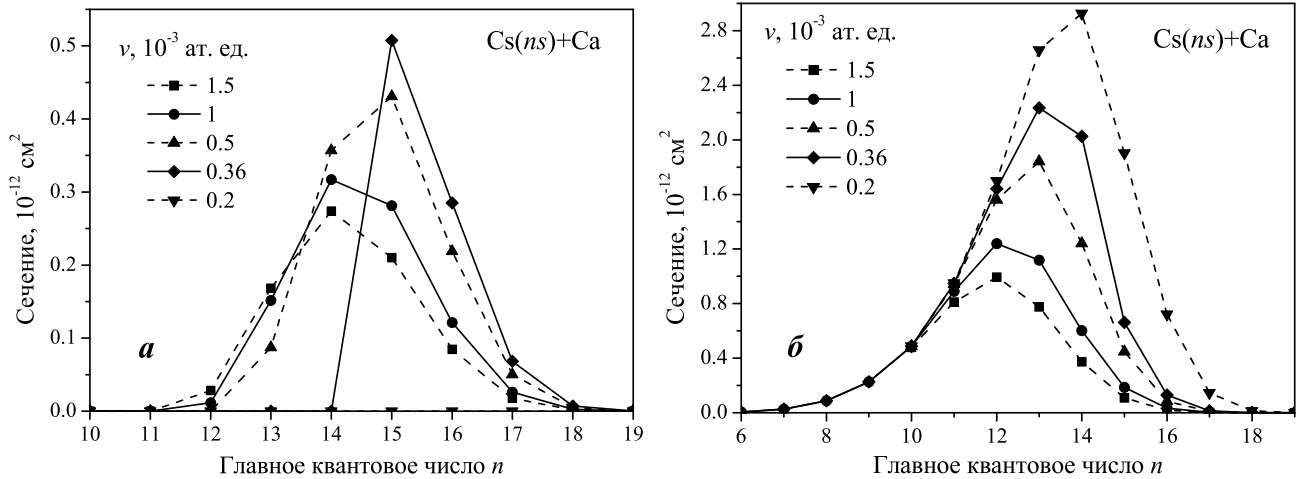


Рис. 2.8: Сечения образования ионной пары (а) и резонансного тушения (б) в реакции  $Cs(ns)+Ca(4s^2)$  при различных скоростях относительного движения атомов.

На рис. 2.8 представлен характерный вид зависимостей сечений образования ионной пары  $\sigma^{(i)}$  (2.8а) и резонансного тушения  $\sigma^{(q)}$  (2.8б) от главного квантового числа ридберговского атома на примере столкновений  $Cs(ns)+Ca(4s^2)$  при нескольких скоростях относительного движения частиц. Обе зависимости  $\sigma^{(i)}(n)$  и  $\sigma^{(q)}(n)$  имеют колоколообразный вид. При малых  $n$  неадиабатические переходы происходят на малых межъядерных расстояниях  $R_c$ , их вероятность велика, поэтому ионная пара, образуемая при сближении атомов, распадается при их разлёте либо на исходный ковалентный терм, либо на один из близлежащих. С увеличением  $n$  эффективность данного канала реакции возрастает, с одной стороны, за счёт уменьшения вероятности неадиабатических переходов, с другой — за счёт роста вероятности выживания пары ионов после прохождения второй точки квазипересечения термов ( $S$ -фактора  $S_2$ ), а сечение достигает максимального значения. Однако быстрый спад значений  $|V_{cp}(R_c)|^2$  с ростом  $n$  приводит к стремительному уменьшению  $\sigma^{(i)}(n)$  в области  $n \geq 16$ . Таким образом, пик получается довольно узким и хорошо различим экспериментально.

Что касается процесса резонансного тушения, то при небольших значениях  $n$  квадраты модуля матричного элемента перехода велики и вероятности тушения близки к единице. При этом сечение определяется формулой  $\sigma^{(q)} \approx \pi R_c^2$  и возрастает пропорционально  $n^4$ . С ростом  $n$  вероятность тушения спадает как за счёт уменьшения  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , так и вследствие конкуренции с каналом образования ионной пары. В итоге профили сечений тушения несколько шире, чем у альтернативного канала образования ионной пары, а максимальные значения сечений оказываются в несколько раз выше.

Общей чертой зависимости сечений обоих каналов реакции от скорости является уменьшение их абсолютных значений в максимуме и сдвиг положения максимума в сторону меньших значений главного квантового числа при увеличении относительной скорости сталкивающихся частиц. Качественно это объясняется уменьшением времени взаимодействия. В отличие от тушения, канал образования ионной пары имеет порог — минимальную скорость, при которой возможно протекание реакции. Пороговое значение относительной скорости определяется из закона сохранения энергии:

$$\frac{\mu v_{\min}^2}{2} - \frac{1}{2n_*^2} = \varepsilon_f < 0. \quad (2.15)$$

Так, на рис. 2.8а для  $n = 14$  скорость  $v = 0.36 \times 10^{-3}$  ат. ед. является пороговой, а  $v = 0.2 \times 10^{-3}$  ат. ед. ниже пороговой во всём рассматриваемом диапазоне  $n$ . При  $v < v_{\min}$  рассчитанные сечения образования ионной пары складываются с сечениями тушения, что приводит к небольшому излому на графиках зависимости  $\sigma^{(q)}$  от  $n$  (см. кривую для  $v = 0.36 \times 10^{-3}$  ат. ед. на рис. 2.8б).

Подробнее зависимость сечений тушения от относительной скорости столкновения атомов продемонстрирована на рис. 2.9 на примере столкновений  $\text{Li}(ns)+\text{Ca}$  для трёх фиксированных значений главного квантового числа  $n$ . Её легко понять, анализируя скоростную зависимость в формуле Ландау–Зинера:  $p = 1 - \exp[-\alpha(\rho)/v]$ , что в предельных случаях переходит в  $p \approx 1$  при  $v \rightarrow 0$  и  $p \propto 1/v$  при  $v \rightarrow \infty$ . Начинаясь с плато при малых скоростях (на рис. 2.9 его не видно), сечения затем испытывают быстрый спад, который приближается к обратно пропорциональному в области скоростей  $v \sim 3 \times 10^{-3}$  ат. ед. Изломы соответствуют порогу образования ионной пары. Точки для  $n = 11$  в области малых скоростей и для  $n = 7$  в области больших

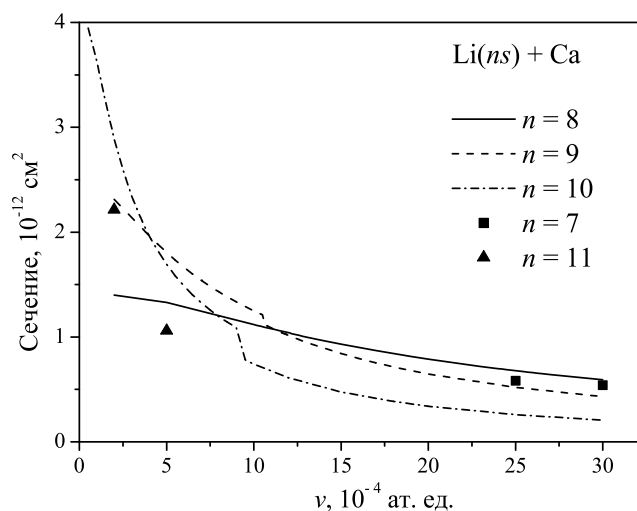


Рис. 2.9: Зависимость сечений резонансного тушения в столкновениях  $\text{Li}(ns)$  с  $\text{Ca}(4s^2)$  от относительной скорости частиц при фиксированных значениях главного квантового числа  $n$ .

позволяют идентифицировать главные квантовые числа, при которых сечения тушения максимальны. В рассмотренном диапазоне скоростей положение максимума зависимости сечений от главного квантового числа меняется дважды, от  $n = 10$  при  $v < 4 \cdot 10^{-4}$  ат. ед. до  $n = 8$  при  $v > 10.6 \cdot 10^{-4}$  ат. ед. Хотя такое изменение не является значительным, для надёжного сравнения с экспериментальными данными по константам скоростей исследуемых процессов необходимо знать распределение по скоростям в пучках сталкивающихся частиц.

### 2.6.3. Зависимость сечений от орбитального квантового числа

При рассмотрении зависимости квадратов модуля параметра ионно-ковалентной связи от эффективного главного квантового числа  $n_* = n - \delta_l$  было установлено, что она чувствительна к изменению орбитального квантового числа  $l$ . Интересно поэтому проанализировать зависимость сечений от  $l$ , определяющего, наряду с главным квантовым числом, пространственную структуру волновой функции ридберговского атома. Такие зависимости приведены на рис. 2.10а,б для сечений образования ионной пары и резонансного тушения, соответственно.

В качестве аргумента естественным образом выбрано эффективное главное квантовое число. В таких координатных осях контуры кривых для  $l = 0, 2, 3$  хорошо накладываются друг на друга. Если рассмотреть  $n_*$  как непрерывную переменную (например, изобразить те же зависимости для высоко-

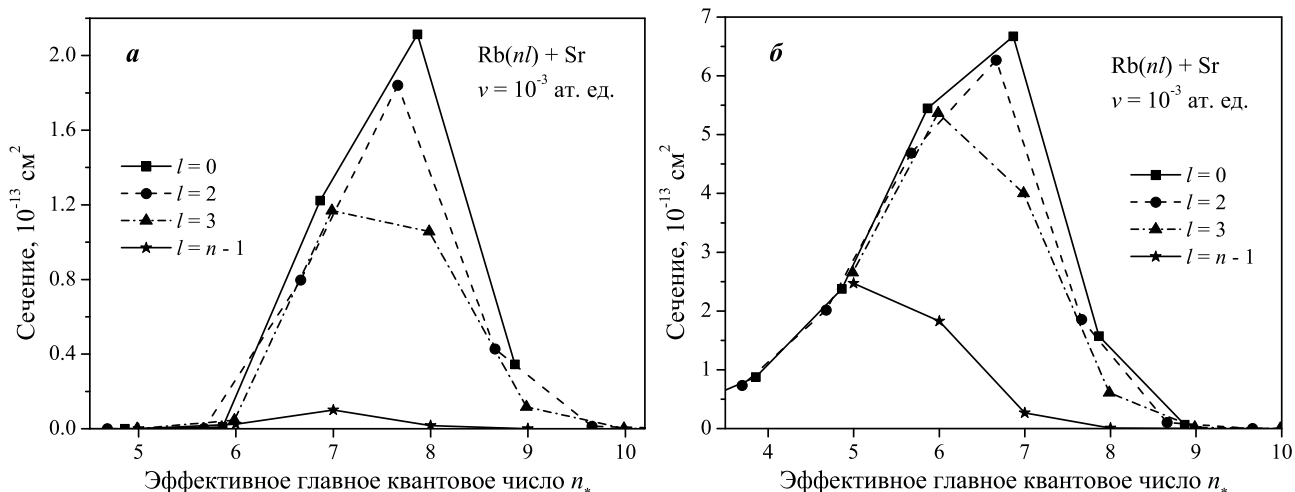


Рис. 2.10: Зависимость сечений образования ионной пары (а) и резонансного тушения (б) от эффективного главного квантового числа в столкновениях  $\text{Rb}(nl) + \text{Sr}(5s^2)$  при различных  $l$ . Относительная скорость столкновений  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

возбуждённых атомов с разными значениями квантового дефекта), величины сечений вблизи максимумов для малых  $l$  отличаются не более чем на 10–20%, а положения пиков  $n_{*\text{max}}$  смещены менее чем на 10%. При этом прослеживается уменьшение величин сечений и координат пиков с возрастанием орбитального квантового числа, что связано с уменьшением соответствующих величин модулей матричных элементов перехода.

Значительные отличия от случая малых  $l$  наблюдаются для селективно возбуждённых состояний с  $l = n - 1$ . Здесь сечения уменьшаются почти на порядок величины, что даёт основания ожидать повышенную устойчивость по отношению к резонансному тушению циркулярных ( $l = |m| = n - 1$ ) и близких к ним состояний. Детальному изучению процесса резонансного тушения этих состояний посвящена Глава 3. Пока лишь заметим, что модифицированный подход Ландау–Зинера не вполне корректно описывает динамику неадиабатических переходов при больших прицельных параметрах  $\rho \approx R_c$ , которые вносят определяющий вклад в данном случае. Это приводит к необходимости использования более общего подхода, снимающего подобные ограничения.

#### 2.6.4. Анализ результатов в зависимости от энергии сродства щелочноземельного элемента к электрону

На рис. 2.11 приведены зависимости  $\sigma(n_*)$  для столкновений атомов  $\text{Rb}(nd)$  с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$  и  $\text{Ba}(6s^2)$ , обладающими различными энергиями



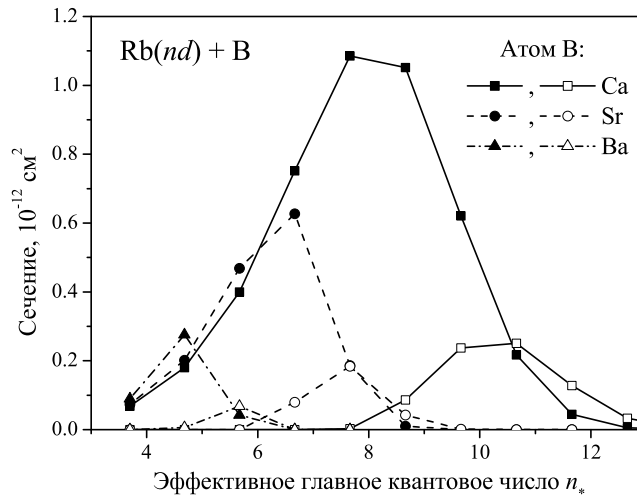


Рис. 2.11: Сравнение зависимостей сечений образования ионной пары (полые символы) и резонансного тушения (тёмные символы) от эффективного главного квантового числа для столкновений  $Rb(nd)$  с атомами, обладающими различными энергиями сродства к электрону. Относительная скорость частиц  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

сродства к электрону  $|\varepsilon_f|$ . Для каждого из каналов реакции с ростом  $|\varepsilon_f|$  максимум сечения смещается в сторону меньших  $n_*$ , а его величина спадает. На основании такой зависимости в ряде работ был предложен метод определения энергии связи отрицательного иона по положению пика сечений (RET technique, см. Главу 1). Метод был успешно реализован для канала образования ионной пары и достаточно широко использовался рядом авторов (см., например, [49, 61, 62, 125, 134, 142, 145, 180–185]), однако его точность оказалась ниже, чем у существующих альтернативных методик (фотоотрыв электрона либо его отрыв в сильных электрических полях). Для случая резонансного тушения подобных измерений, насколько нам известно, не проводилось.

### 2.6.5. Относительная роль каналов резонансного тушения и образования ионной пары

Сравнение относительных вкладов каналов тушения и образования ионной пары в полные сечения резонансного механизма опустошения ридберговских состояний атомов  $Rb(nd)$  атомами Ca, Sr и Ba проведено на рис. 2.12.

Вид кривых определяется факторами выживания и имеет простую физическую интерпретацию. Эффективность взаимодействия между ионным и ковалентным термами резко уменьшается с увеличением расстояния, на котором они пересекаются. При малых  $n_*$  образование отрицательного иона происходит на сравнительно малых расстояниях от ядра ридберговского ато-

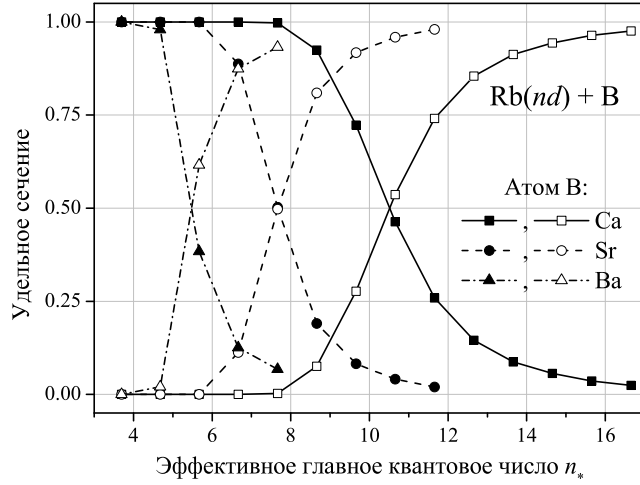


Рис. 2.12: Относительные вклады процессов резонансного тушения  $\sigma^{(q)}/(\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)})$  (черные значки) и образования ионной пары  $\sigma^{(i)}/(\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)})$  (светлые значки) в полное сечение резонансного снятия населённости для столкновений атомов  $Rb(nd)$  с атомами щелочноземельных элементов  $Ca(4s^2)$ ,  $Sr(5s^2)$ ,  $Ba(6s^2)$ . Относительная скорость атомов  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

ма  $R_c$ , поэтому вероятность его последующего распада велика. Напротив, с ростом  $n_*$  и  $R_c$  возрастает вероятность ионной пары «выжить» после образования из-за слабого взаимодействия захваченного внешнего электрона с ионным остовом ридберговского атома. В первую очередь это относится к ионным парам, образовавшимся при удалении атомов друг от друга, а также к столкновениям с большим прицельным параметром  $\rho \sim R_c$ . Графики, иллюстрирующие зависимости факторов выживания (2.12) от прицельного параметра в системе  $Rb(nd) + Ca$ , представлены на рис. 2.13. Состояние  $Rb(9d)$  соответствует  $n_* = 7.66$  на рис. 2.12, а  $Rb(13d) - n_* = 11.66$ . В первом случае  $S_i(|m_f|) \approx 0$  для всех значений параметров  $i = 1, 2$ ,  $m_f = 0, \pm 1$ , и относительный вклад канала образования ионной пары близок к 0. Незначительное отличие одного из  $S$ -факторов  $S_1(0)$  от нуля при малых прицельных параметрах вызвано здесь прохождением области наибольшего сближения атомов с большой радиальной скоростью, что несколько уменьшает вероятность распада отрицательного иона. Во втором случае  $S_2(0, 1) \sim 1$  при всех, а  $S_1(0, 1) \sim 1$  при больших значениях  $\rho$  и сечения образования ионной пары доминируют над сечениями альтернативного канала в полном соответствии с утверждением, сделанным выше.

Как следствие, пики зависимостей сечений  $\sigma^{(q)}$  от эффективного главного квантового числа  $n_*$  для канала резонансного тушения смещены влево относительно пиков канала образования ионной пары  $\sigma^{(i)}(n_*)$ . При этом, как было выяснено при анализе поведения матричных элементов в зависимости от  $n_*$ ,

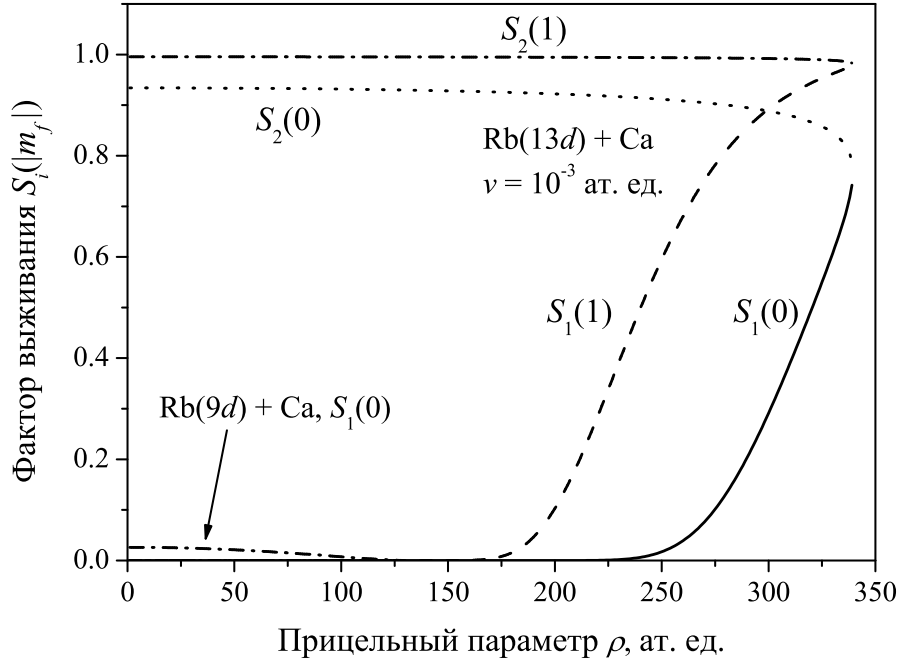


Рис. 2.13: Факторы выживания  $S_i(|m_f|)$  (2.12) в реакции столкновения  $\text{Rb}(nd) + \text{Ca}(4s^2)$ ,  $v = 10^{-3}$  ат. ед. для  $n = 13$  и единственный существенно ненулевой  $S$ -фактор для  $n = 9$ . Индекс  $i = 1$  соответствует сближению, а  $i = 2$  — разлёту атомов.

максимально допустимое значение вероятности резонансного тушения равно единице, а для канала образования ионной пары оно составляет  $1/2$ . Это приводит к тому, что сечения тушения в максимуме в  $3 - 4$  раза выше, чем соответствующие величины для канала образования ионной пары (рис. 2.11).

### 2.6.6. Сечения резонансного тушения для различных компонент тонкой структуры аниона $\text{Ca}^-$ ( $j = 3/2, 1/2$ )

Расчёт сечений резонансных процессов с учётом двух ионных термов  $\text{Ca}^- - {}^2P_{1/2}$  и  ${}^2P_{3/2}$  — проводится в рамках модифицированного подхода Ландау — Зинера аналогично ситуации с одним ионным термом. Необходимо только учесть все возможные «траектории» образования и последующего распада ионной пары (см. рис. 2.4). Приведём для примера формулу для вероятности тушения:

$$W^{(q)} = p_1[1 - S_{11'} + (1 - p_1)(1 - S_{1'}) (S_{11'} + (1 - p_2)^2 + p_2^2 S_{22'})] + \\ + (1 - p_1)p_2[1 - S_{22'} + (1 - p_2)(1 - S_{2'}) (1 + S_{22'})],$$

где индексы 1, 2 и 1', 2' обозначают точки квазипересечений начального ковалентного терма с первым и вторым ионными термами при сближении и разлёте частиц, соответственно.

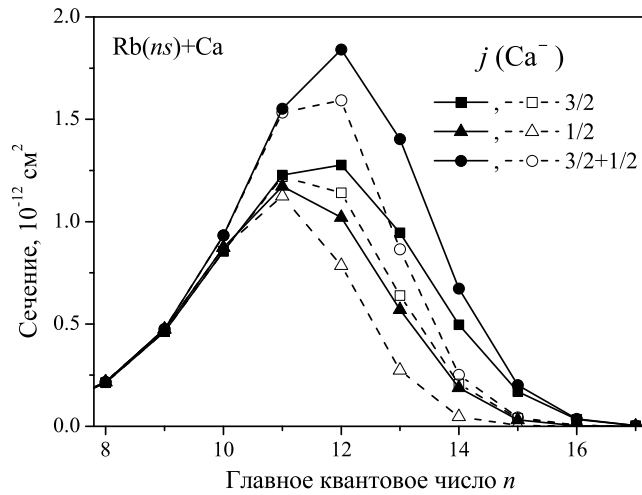


Рис. 2.14: Сечения тушения  $\sigma^{(q)}$  (штриховые кривые) и полные сечения резонансного снятия населённости  $\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)}$  (сплошные линии) ридберговского состояния  $\text{Rb}(ns)$  в столкновениях с  $\text{Ca}(4s^2)$  с образованием ионов  $\text{Ca}^-(^2P_{1/2})$  и  $\text{Ca}^-(^2P_{3/2})$  в промежуточном канале реакции, а также с учётом переходов на оба ионных терма. Относительная скорость атомов  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

Рис. 2.14 демонстрирует сечения тушения (штриховые линии) и полные сечения резонансного снятия населённости (сплошные линии) в реакции  $\text{Rb}(ns) + \text{Ca}$  при фиксированных значениях  $j = 1/2, 3/2$ , а также с учётом обоих ионных термов. Сечения резонансных процессов, начиная с  $n = 11$ , меньше для ионов с  $j = 1/2$ , энергия связи которых больше, чем ионов с  $j = 3/2$ . Поэтому при больших  $n \geq 14$  как полные сечения, так и сечения канала тушения, вычисленные с учётом двух ионных термов, в основном определяются состоянием  $\text{Ca}^-(^2P_{3/2})$ . В области малых  $n \leq 10$  вероятности Ландау – Зинера  $p_1 \approx p_2 \approx 1$ , а  $S$ -факторы близки к нулю, так что для трёх рассматриваемых случаев сечения совпадают. Значения же сечений в максимуме при рассмотрении переходов на оба ионных терма из-за интерференционных эффектов оказываются на 30 – 50% больше, чем при фиксированной величине  $j$ . Положения этих максимумов несколько смещены в сторону больших значений главного квантового числа, причём более резко выраженный пик тушения оказывается более чувствительным к количеству ионных термов и к величинам энергии связи анионов. В целом же, если не считать количественных различий, результаты вычислений для  $j = 3/2$  довольно точно воспроизводят истинный вид зависимости сечения тушения  $\sigma^{(q)}$  от главного квантового числа  $n$ .

В случае ионов  $\text{Sr}^-$  и  $\text{Ba}^-$  из-за большой разницы энергий связи состояние с  $j = 3/2$  оказывается незаселённым, чем оправдывается рассмотрение только

случаев образования ионов с  $j = 1/2$ .

### 2.6.7. Сравнение с экспериментальными данными

Единственной экспериментальной работой, в которой исследовались сечения резонансного опустошения ридберговских состояний атомами с малой энергией сродства к электрону, является статья [125]. В ней проводились измерения константы скорости реакции  $\text{Ne}(nl) + \text{Ca} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{Ca}^-$  для  $l = 0, 2$ . Константа скорости образования ионной пары связана с соответствующим сечением реакции соотношением:

$$K^{(i)} = \langle v\sigma^{(i)} \rangle = \int v\sigma^{(i)}(v)f(v)dv, \quad (2.16)$$

где  $f(v)$  — функция распределения по скоростям относительного движения частиц.

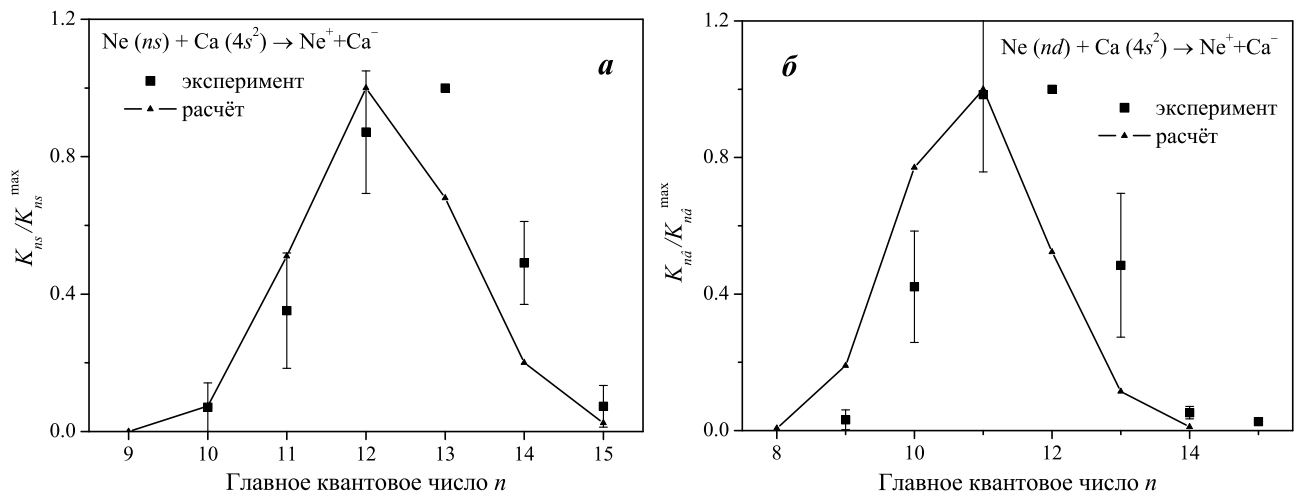


Рис. 2.15: Зависимость относительной константы скорости образования ионной пары в системе  $\text{Ne}(nl) + \text{Ca}(4s^2) \rightarrow \text{Ca}^- + \text{Ne}^+$  от главного квантового числа при  $l = 0$  (а) и  $l = 2$  (б). Квадраты с отрезками погрешностей — экспериментальные данные [125]; ломанная кривая — расчёт в рамках теории данной работы.

На рис.2.15 приводятся экспериментальные значения  $K^{(i)}$ , нормированные на максимальное значение  $K_{\text{max}}^{(i)}$ , и результаты расчётов в рамках изложенной в диссертации теории. В пределах погрешности результаты неплохо согласуются, хотя максимум расчётной зависимости смещён влево приблизительно на единицу как в случае  $ns$ -, так и в случае  $nd$ - состояний неона. Не исключено, что положения максимумов в эксперименте определены неточно. Их погрешности на графике не указаны из-за выбранного способа нормировки.

Найденное здесь абсолютное значение константы скорости в максимуме для системы  $\text{Ne}(ns) + \text{Ca}(4s^2)$  находится в хорошем согласии и с результатами

расчетов, проведенных в работах [50, 125]. Вместе с тем величина отношения максимальных значений констант скорости для состояний  $ns$  и  $nd$  оказывается несколько меньшей: получено значение  $k_{ns}/k_{nd} = 1.25$ , тогда как работа [50] дает значение 1.37. При  $n < n_{\max}$  рассчитанные константы скорости оказываются несколько меньше (до 25%) полученных в работе [50] значений, а при  $n > n_{\max}$  — несколько больше (до 20%). Эти различия результатов связаны с некоторым различием использованных выражений для факторов выживания аниона, а также с большей точностью метода расчета параметра связи в диссертационной работе.

### 2.6.8. Сравнение эффективностей резонансного и нерезонансного механизмов опустошения ридберговских уровней

По сравнению с каналом образования ионной пары канал резонансного тушения ридберговского состояния частицами с малой энергией сродства к электрону изучен мало. Как было показано выше, сечения данного процесса так же, как и для канала образования ионной пары, имеют ярко выраженный максимум зависимости от главного квантового числа, который смещён в сторону меньших  $n$  и в несколько раз превышает последний по величине. Этот пик также мог бы быть использован для нахождения или проверки известных значений энергии связи отрицательного иона в миллиэлектронвольтовом диапазоне. Однако прежде следует выяснить правомерность отдельного рассмотрения резонансного и нерезонансного механизмов тушения селективно возбуждённых ридберговских состояний.

Для этого на рис. 2.16 построены графики сечений обоих механизмов. Панель (а) соответствует нерезонансному тушению, обусловленному рассеянием слабосвязанного электрона на возмущающей частице (механизм рассеяния, предложенный Ферми) в реакции  $\text{Li}(ns) + \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  (квантовый дефект  $\delta_s(\text{Li}) = 0.399$ ), а панель (б) — квазирезонансному случаю  $\text{Li}(np) + \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  ( $\delta_p(\text{Li}) = 0.047$ ). При существенно ненулевой дробной части квантового дефекта сечения фермиевского механизма достигают максимальных значений при  $n \sim 50 - 100$  и практически не перекрываются с сечениями резонансного тушения. В случае, когда дробная часть квантового дефекта ридберговского состояния близка к нулю, значения сечений нерезонансного механизма тушения резко возрастают в области малых  $n \sim 10 - 20$ , где их вычисленные значения определяются величиной нормировочной постоянной вероятности.

При построении графиков рис. 2.16 она принималась равной  $c = 0.25$  (см. раздел 2.5.; анализ, проведённый в [168], даёт значение  $c \leq 0.25$ , то есть графики рис. 2.16б иллюстрируют верхний предел значений сечений при  $n \lesssim 10$ ). Согласно рис. 2.16б, на зависимости полного сечения тушения от главного квантового числа по-прежнему можно выделить пик, соответствующий резонансному механизму, но имеется существенная область перекрытия графиков, для точного теоретического описания которой необходимо решение уравнений сильной связи, одновременно учитывающих вклад обоих механизмов.

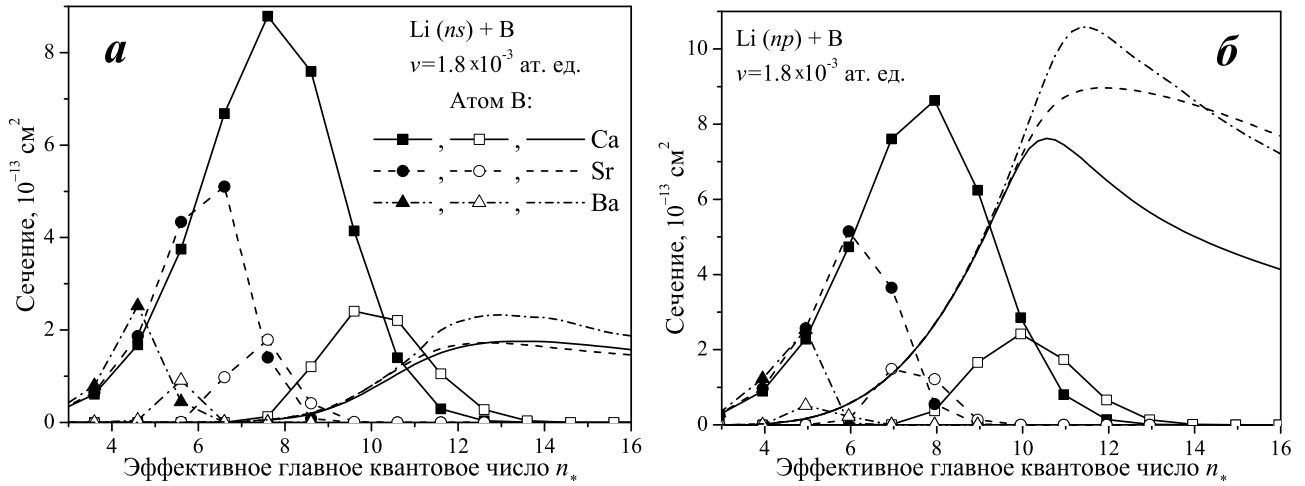


Рис. 2.16: Зависимости сечений резонансного тушения (тёмные символы), образования ионной пары (светлые символы) и нерезонансного тушения (непрерывные линии) от эффективного главного квантового числа  $n_*$  при фиксированной относительной скорости ( $v = 1.8 \times 10^{-3}$  ат. ед.) сталкивающихся частиц  $\text{Li}(nl) + \text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$ ,  $\text{Ba}(6s^2)$ . Панели (а) и (б) соответствуют ридберговским  $ns$ - и  $np$ -состояниям ( $\delta_s(\text{Li}) = 0.399$ ,  $\delta_p(\text{Li}) = 0.047$ ). Обозначения на панели (б) такие же, как и на панели (а).

## 2.7. Выводы

В данной главе исследован резонансный механизм снятия селективного возбуждения ридберговских состояний атомов в столкновениях с невозбуждёнными атомами щелочноземельных элементов, способными к образованию поляризационно-связанных отрицательных ионов с малой энергией связи. Основная задача заключалась в детальном изучении механизма резонансного тушения, предложенного в работе [51] и мало исследованного по сравнению с альтернативным каналом образования ионной пары.

Теоретическое описание процесса [158] базировалось на использовании модифицированной теории Ландау–Зинера для неадиабатических переходов

между термами квазимолекулы, временно образующейся в ходе столкновения атомов. Использование точного выражения для матричных элементов перехода позволило надёжно описать эффекты дальнедействующего взаимодействия внешнего электрона с нейтральным остовом аниона. Многоканальность процесса тушения эффективно учитывалась путём введения факторов выживания.

На основе проведённых численных расчётов был выполнен детальный теоретический анализ зависимости квадрата модуля параметра ионно-ковалентной связи  $|V_{cp}(R_c)|^2$  от главного и орбитального квантовых чисел, а также от энергии связи отрицательного иона, временно образующегося при сближении атомов. Полученные зависимости определяют характер влияния указанных параметров на поведение вероятностей и сечений изучаемых резонансных процессов. Показано, что вследствие резкого спада [158] квадрата модуля параметра ионно-ковалентной связи при увеличении главного квантового числа начального ридберговского состояния резонансный механизм опустошения селективного возбуждения ридберговского состояния атома реализуется при сравнительно небольших значениях  $n \lesssim 10$ . Выявлен сдвиг кривых зависимостей  $|V_{cp}(R_c)|^2(n_*)$  вниз с ростом  $l$  в пределах одного порядка величины для малых  $l = 0 \div 3$  и на несколько порядков для орбитального момента  $l \sim n - 1$ . Это даёт основания предположить, что циркулярные ( $l = |m| = n - 1$ ) и близкие к ним ридберговские состояния обладают большей устойчивостью по отношению к резонансному снятию возбуждения, чем состояния с малыми  $l$ .

В результате проведенных расчётов было показано, что зависимости сечений обоих каналов реакции от эффективного главного квантового числа имеют вид колокола. Положения и величины максимумов этих кривых имеют слабую (десятки процентов) зависимость от орбитального квантового числа при малых  $l = 0 \div 3$  и значительно уменьшаются при  $l \sim n - 1$ . С увеличением относительной скорости столкновений величины сечений спадают, а максимумы сдвигаются в сторону меньших  $n_*$ . Характер зависимости сечений тушения от скорости при фиксированном значении  $n_*$  изменяется от постоянной величины при  $v \rightarrow 0$  до обратной пропорциональности при  $v \sim 10^{-3} - 10^{-2}$  ат. ед.

Рассчитаны относительные вклады сечений тушения и образования ионной пары в полное сечение резонансного механизма. Продемонстрирована



высокая эффективность процессов тушения при сравнительно небольших  $n_*$ , где сечения данного канала реакции в 3 – 4 раза превышают максимальные сечения альтернативного канала образования ионной пары. В области максимума сечения образования ионной пары вклады обоих каналов сравнимы по величине. Поэтому надёжное количественное описание процесса образования ионной пары, интенсивно исследуемого экспериментально, невозможно без корректного учёта вклада изученного здесь альтернативного канала резонансного тушения.

При анализе результатов расчётов, проведённых для различных атомов щелочноземельных элементов  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$  и  $\text{Ba}(6s^2)$ , было установлено, что положение и величина максимума кривой  $\sigma^{(q)}(n_*)$  сильно зависят от энергии сродства возмущающей частицы к электрону и могут быть использованы для её определения по имеющимся экспериментальным данным.

Сравнение сечений резонансного и нерезонансного механизмов тушения показало, что при существенно ненулевой дробной части квантового дефекта начального ридберговского состояния области преобладания того или иного механизма чётко разделены по  $n_*$ . В противоположном предельном случае имеется промежуточная зона значений  $n_*$ , в которой точное описание процесса тушения должно быть проведено с помощью выведенной в диссертации системы уравнений сильной связи (см. Главу 3, формулу (3.2)) и учитывать как возможность переходов между ионным и ковалентными термами, так и непосредственно переходы между различными ковалентными термами.

# Глава 3. Резонансное тушение циркулярных и около-циркулярных ридберговских состояний атомами щелочноземельных элементов

## 3.1. Цели и задачи исследования

В данной главе рассмотрен резонансный механизм разрушения циркулярных ( $l = |m| = n - 1$ ) и около-циркулярных ( $l = n - 1 > |m|$ ) ридберговских атомных состояний атомами щелочноземельных элементов, обладающих малой энергией сродства к электрону. Исследуется область главных квантовых чисел  $n$ , в которой этот механизм является доминирующим. В силу особенностей пространственной структуры циркулярных ридберговских состояний теория, основанная на модифицированной квазиклассической модели Ландау – Зинера и корректно описывающая процессы с участием  $nl$ -состояний с  $l \ll n$ , в данном случае формально оказывается неприменимой. Поэтому для расчёта сечений резонансного тушения таких состояний в диссертации разработан более общий теоретический подход, основанный на численном интегрировании нестационарных уравнений сильной связи для амплитуд вероятностей переходов. Этот подход позволяет точнее, чем ранее с использованием метода Ландау – Зинера, описать динамику движения внешнего электрона при неадиабатических переходах между ионным и ридберговским ковалентным термами квазимолекулы и учесть возможность распада аниона в кулоновском поле положительного ионного остова высоковозбуждённого атома. В рамках данного подхода исследованы зависимости сечений тушения циркулярных и около-циркулярных состояний от главного, орбитального и магнитного квантовых чисел, а также ориентационные эффекты, возникающие при фиксированном угле между осью квантования ридберговского атома и скоростью относительного движения сталкивающихся частиц. Демонстрируется

повышенная устойчивость этих состояний к резонансному разрушению по сравнению с ридберговскими состояниями с малыми орбитальными квантовыми числами. Конкретные вычисления проведены для столкновений атомов  $\text{Li}(n, l = n - 1, m)$  с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  и  $\text{Sr}(5s^2)$ .

### 3.2. Теоретический подход

По сравнению с ридберговскими состояниями с остальными орбитальными квантовыми числами, радиальные волновые функции  $R_{nl}(r)$  состояний с  $l = n - 1$  имеют наиболее узкую область локализации (см. рис. 3.1). В дополнение к этому электронная плотность циркулярных ридберговских состояний ( $l = |m| = n - 1$ ) имеет резко ограниченное угловое распределение, так что «орбита» внешнего электрона представляет собой тороидальную фигуру радиусом  $r_n \sim n^2$  и толщиной  $\delta r_n \sim n$ . Излагаемый ниже теоретический подход для описания неадиабатических переходов в столкновительных процессах обобщает метод, предложенный в предыдущей главе, на случай таких электронных волновых функций ридберговского атома с «рыхлой» структурой и явно выраженной пространственной анизотропией.

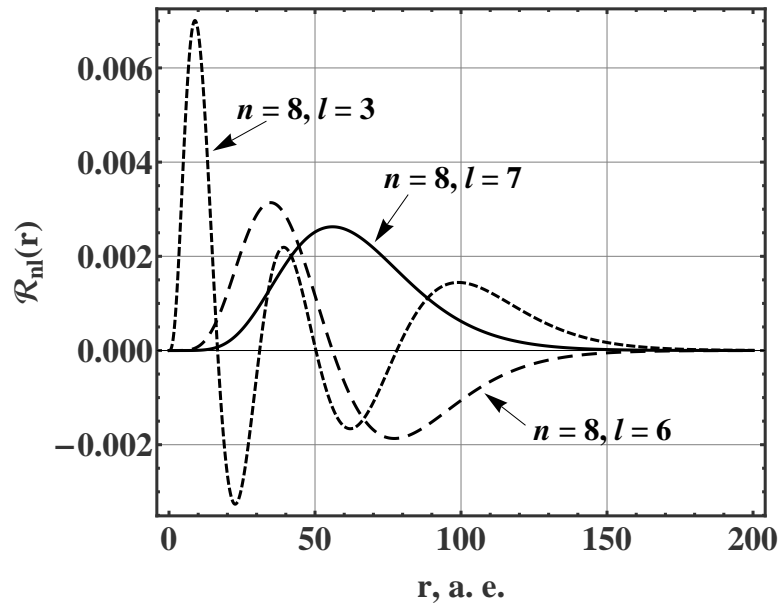


Рис. 3.1: Радиальные волновые функции  $\mathcal{R}_{nl}(r)$  водородоподобных ридберговских состояний с  $n = 8$  и  $l = 3, n - 2, n - 1$ .

### 3.2.1. Формулы для вероятностей и сечений резонансных процессов

Как и в случае ридберговских  $nl$ -состояний с  $l \ll n$ , воспользуемся одноэлектронным квазиклассическим приближением с прямолинейной траекторией относительного движения частиц  $\mathbf{R}(t) = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}t$  (где  $\boldsymbol{\rho}$  — прицельный параметр, а  $\mathbf{v}$  — скорость относительного движения). Решение нестационарного уравнения Шрёдингера (2.1) для волновой функции  $\Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)]$  слабосвязанного электрона представимо в виде разложения по диабатическому базису, состоящему из волновых функций  $\Phi_\beta(\mathbf{r})$  отрицательного иона  $B^-$  и  $\psi_k(\mathbf{r}')$  невозмущённого ридберговского атома  $A^*$ :

$$\begin{aligned} \Psi[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)] = & \sum_{\beta} a_{\beta}(t) \Phi_{\beta}(\mathbf{r}) \exp \left\{ -i \int_{-\infty}^t U_{\beta}[R(t')] dt' \right\} \\ & + \sum_k b_k(t) \psi_k(\mathbf{r}') \exp \left\{ -i \int_{-\infty}^t U_k[R(t')] dt' \right\}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Здесь, как и раньше, выражения для ковалентного термина  $U_k$  состояния квазимолекулы  $|k\rangle \equiv |n_k l_k m_k\rangle$  и ионного термина  $U_\beta$  состояния  $|\beta\rangle \equiv |f\rangle \equiv |\nu_f \ell_f m_f\rangle$  записываются в виде

$$U_i = E_{n_i l_i} = -\frac{1}{2(n_i - \delta_{l_i})^2}, \quad U_\beta = \varepsilon_\beta - \frac{1}{R(t)},$$

где  $\varepsilon_\beta = -\gamma_\beta^2/2 < 0$ , а квантовое число  $\nu_f$  обозначает номер компоненты тонкой структуры ( $j = 1/2, 3/2$ ). В качестве возмущающих атомов  $B$  в данной главе рассматриваются атомы кальция и стронция, образующие, наряду с барием и радием, слабосвязанный анион в состоянии с  $\ell_f \equiv \ell_\beta = 1$ .

Методы расчёта волновых функций отрицательного иона и ридберговского атома описаны в Главе 2. В случае высоких значений орбитального квантового числа  $l_k$  квантовый дефект  $\delta_{l_k} = 0$  и применимы водородоподобные волновые функции. При необходимости провести сравнение с состояниями, для которых  $\delta_{l_k} \neq 0$ , расчёт  $\psi_k(\mathbf{r}')$  этих состояний производится с помощью метода квантового дефекта [28, 165–167].

Подстановка разложения (3.1) в уравнение (2.1) приводит к системе уравнений сильной связи для амплитуд  $a_\beta(t)$  и  $b_k(t)$ , позволяющей определить вероятность опустошения начального ридберговского состояния [186, 187]:

$$\begin{aligned}
i\frac{da_\beta}{dt} &= \sum_k b_k(t) V_{\beta k}(\mathbf{R}(t)) \times \\
&\quad \times \exp \left\{ -i(E_{n_k l_k} - \varepsilon_\beta)t - i \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')} \right\}, \\
i\frac{db_k}{dt} &= \sum_\beta a_\beta(t) [V_{\beta k}(\mathbf{R}(t))]^* \times \\
&\quad \times \exp \left\{ i(E_{n_k l_k} - \varepsilon_\beta)t + i \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')} \right\} + \\
&\quad + \sum_{k'} b_{k'}(t) \tilde{V}_{kk'}(\mathbf{R}(t)) \exp \left\{ -i(E_{n_{k'} l_{k'}} - E_{n_k l_k})t \right\}. \quad (3.2)
\end{aligned}$$

Здесь члены с матричными элементами  $V_{\beta k}(\mathbf{R}) = \langle \beta | V_{\text{eB}}(r) | k \rangle$  отвечают за переходы между ковалентными термами  $|k\rangle$  и ионными термами  $|\beta\rangle$ , то есть за резонансный механизм опустошения ридберговского уровня, а члены с  $\tilde{V}_{kk'}(\mathbf{R}) = \langle k | V_{\text{eB}}(r) | k' \rangle$  — за переходы между двумя ковалентными термами  $|k\rangle$  и  $|k'\rangle$ , то есть нерезонансный механизм. В области существенного преобладания первого механизма члены, связанные со вторым, можно отбросить.

Прямое численное решение системы (3.2) даже с описанным упрощением осложнено отсутствием надежных данных о поведении потенциала  $V_{\text{eB}}(\mathbf{r})$  в области малых  $r$ , а также значительным числом ковалентных термов  $|k\rangle$ , участвующих в процессе. В случае начальных состояний с малыми  $l_i \sim 1$  вероятность резонансного тушения может быть рассчитана, не прибегая к решению системы, с использованием формулы Ландау–Зинера и факторов выживания отрицательного иона в поле положительного иона [50]. В рамках такого подхода предполагается, что переходы между термами  $U_k(R)$  и  $U_\beta(R)$  происходят в малой окрестности точек их пересечения  $R_c$ . Однако, как будет показано в дальнейшем, при расчёте вероятностей резонансного тушения и образования ионной пары из начального циркулярного состояния ридберговского атома нарушаются условия применимости формулы Ландау–Зинера, что приводит к значительным ошибкам в расчёте сечений указанных процессов. В связи с этим, в данной главе используется более общий подход, основанный на численном решении упрощенной системы уравнений для амплитуд вероятностей переходов.

Пренебрежём прямыми переходами между ковалентными термами  $U_k$ , которые для изучаемых здесь процессов играют существенную роль лишь при достаточно высоких значениях  $n$  (подробнее см. Главу 2 и [188]), а также ограничимся рассмотрением взаимодействия ионных термов квазимолекулы только с одним (начальным) ковалентным термом  $|i\rangle = |n_i l_i m_i\rangle$ . Для учёта многоканального характера задачи введём в систему уравнений член типа  $\frac{i}{2}\Gamma_{\ell_f m_f}(t) a_f(t)$ , описывающий возможность распада в ходе реакции  $A(nlm) + B \rightarrow A^+ + B_t^- \rightarrow A(n'l'm') + B$  временно образующегося отрицательного иона  $B_t^-$  в кулоновском поле положительного ионного остова  $A^+$  ридберговского атома (следует отметить, что подобного типа подход использовался ранее для иного рода задач в работах [189–191]). В результате таких упрощений система уравнений (3.2) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
i\frac{da_{m_f}}{dt} &= b_i(t)V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R}(t)) \exp\left\{-i(E_{n_i l_i} - \varepsilon_f)t - i\int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right\} - \\
&\quad - \frac{i\Gamma_{\ell_f m_f}(t)}{2} a_{m_f}(t), \\
i\frac{db_i}{dt} &= \sum_{m_f} a_{m_f}(t) \left[V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R}(t))\right]^* \times \\
&\quad \times \exp\left\{i(E_{n_i l_i} - \varepsilon_f)t + i\int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right\}. \tag{3.3}
\end{aligned}$$

Здесь  $V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R}) = \int \Phi_f^*(\mathbf{r})V_{eB}(r)\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r}$  — матричный элемент перехода между начальным (ковалентным) и конечным (ионным) термами;  $a_{m_f}$  и  $b_i$  — амплитуды вероятности ионных и начального ковалентного состояний, соответственно. Индекс  $m_f$  подчёркивает, что суммирование происходит по вырожденным  $m_f$ -подуровням данного ионного состояния  $|j\ell_f m_f\rangle$ . В настоящей главе рассмотрен процесс резонансного тушения, происходящий через образование щелочноземельных анионов  $\text{Ca}^-(4s^2 4p^2 P_{3/2})$  и  $\text{Sr}^-(5s^2 5p^2 P_{1/2})$ . При необходимости одновременного учёта вкладов нескольких компонент тонкой структуры (например,  $j_f = 1/2, 3/2$  для  $\ell_f = 1$ ) система (3.3) легко обобщается путем введения нескольких наборов амплитуд  $a_{m_f}^{j_f}$ , соответствующих разным значениям энергии связи аниона  $\varepsilon_\beta = \varepsilon_f^{j_f}$ . В этом случае суммирование в первом члене второго уравнения системы следует проводить по  $j_f$  и  $m_f$ .

Для ширин распада  $\Gamma_{1m_f}$  (здесь явно учтено, что  $\ell_f = 1$ ) аниона  $V^-$  в кулоновском поле положительного иона  $A^+$  в конкретных расчётах были использованы выражения, полученные в работах [50, 151] и явно выписанные в Главе 2.

Преимуществами использования системы (3.3) являются возможность корректного учёта вкладов достаточно широких окрестностей точек квазипересечения термов, а также то, что величина интеграла для матричного элемента  $V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R})$  определяется главным образом областью  $r \gg 1$ , для которой хорошо известно асимптотическое поведение потенциала  $V_{eV}(\mathbf{r})$ .

Численное интегрирование уравнений производится на интервалах  $[-t_2; -t_1] \cup [t_1; t_2]$ , границы которых определяются условиями

$$|V_{fi}(\mathbf{R}_c)| \ll \frac{1}{R_c^2} |R(t_{1,2}) - R_c|, \quad (3.4)$$

где  $1/R_c^2$  — разность наклонов кривых потенциальной энергии квазимолекулы  $|F_f - F_i|(R) \equiv |-dU_f/dR + dU_i/dR|$  в точке  $R = R_c$ . Вне этих интервалов в уравнениях (3.3) полагаем  $V_{fi} \equiv 0$ , вследствие чего система допускает аналитическое решение.

Вероятности тушения и образования ионной пары вычисляются в рамках используемого подхода по формулам

$$W^{(i)} = \sum_{m_f} |a_{m_f}(t \rightarrow +\infty)|^2, \quad (3.5)$$

$$W^{(q)} = 1 - |b_i(t \rightarrow +\infty)|^2 - W^{(i)} \quad (3.6)$$

при заданных начальных условиях:

$$b_i(t \rightarrow -\infty) = 1, \quad a_{m_f}(t \rightarrow -\infty) = 0. \quad (3.7)$$

Сечения процессов образования ионной пары и резонансного тушения могут быть получены в результате интегрирования выражений (3.5)–(3.6) по прицельному параметру  $\rho$  и азимутальному углу  $\varphi$ :

$$\sigma^{(i,q)}(v) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty W^{(i,q)}(\rho, \varphi, v) \rho d\rho. \quad (3.8)$$

В реальных расчётах верхний предел интегрирования по  $\rho$  ограничивается максимальным межатомным расстоянием, определённым из условия (3.4).

При рассмотрении столкновений с участием ридберговского атома в циркулярном состоянии сечения будут также зависеть от величины угла столкновения  $\alpha$  (см. рис. 3.2), т. е. угла между вектором относительной скорости  $\mathbf{v}$  сталкивающихся частиц и осью квантования  $z$ , которая перпендикулярна плоскости орбиты внешнего электрона [52, 70, 93]. В простейшем случае, когда этот угол равен нулю, полярный угол  $\theta$  в угловой части волновой функции ридберговского атома выражается через прицельный параметр:  $\sin \theta = \rho/R$ . В общем случае он также зависит от азимутального угла  $\varphi$  в плоскости столкновения:

$$\cos \theta = \frac{\rho}{R} \sin \alpha \cos \varphi + \frac{vt}{R} \cos \alpha, \quad vt = \pm \sqrt{R^2 - \rho^2}.$$

Напомним, что для канала образования ионной пары имеется пороговая величина относительной скорости столкновения  $v_{\min}$ , определяемая из условия  $\mu v^2/2 > 1/2n_*^2 - \gamma^2/2$ , где  $\mu$  – приведенная масса атомов  $A^*$  и  $B$ ,  $n_* = n - \delta_l$  – эффективное главное квантовое число. Процесс резонансного тушения не имеет порога по скорости, т. е. для него  $v_{\min} = 0$ .

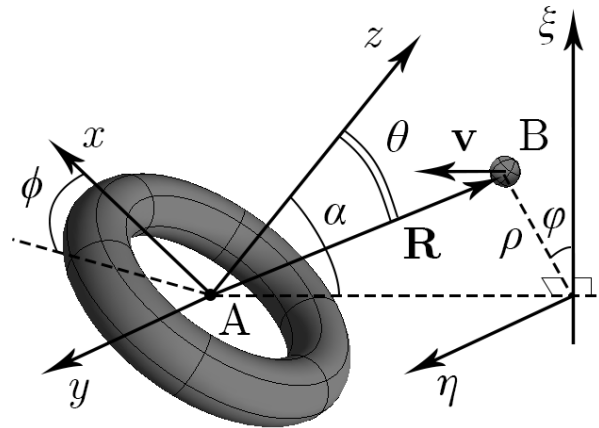


Рис. 3.2: Схема столкновения нейтральной возмущающей частицы  $B$  и ридберговского атома  $A$  в циркулярном состоянии с тороидальной формой орбиты внешнего электрона:  $\alpha$  – угол столкновения (угол между вектором  $\mathbf{v}$  относительной скорости атомов и нормалью  $z$  к плоскости орбиты электрона),  $\varphi$  – полярный угол в плоскости столкновения,  $\phi$  – его проекция на плоскость орбиты электрона,  $\theta$  – азимутальный угол,  $\rho$  – прицельный параметр.

### 3.2.2. Матричный элемент перехода с участием циркулярного ридберговского состояния

В Главе 2 были рассмотрены процессы с участием атомов в ридберговских состояниях  $n_i l_i$  с заданными значениями квантовых чисел  $n_i$  и  $l_i$  (и неселек-



тивно возбуждённые по магнитному квантовому числу  $m_i$ ), для которых орбитальный угловой момент является малым  $l_i \sim 1$ . В этом случае в формулу Ландау – Зинера для вероятности перехода входит квадрат матричного элемента  $|V_{cp}(R_c)|^2$ , усреднённый по  $m_i$ . В данной главе мы воспользуемся более общим выражением (1.42) для неусреднённых матричных элементов перехода  $V_{fi}$ , содержащих угловую зависимость. Ещё раз подчеркнём, что подход, предложенный в работах [158, 192] для точного определения матричных элементов  $V_{fi}$  сферически-симметричного потенциала  $V_{eB}(r)$ , даёт возможность корректно учесть эффекты дальнедействующего взаимодействия слабосвязанного электрона с возмущающей частицей. Это имеет принципиальное значение для количественного описания процессов образования ионной пары и резонансного тушения.

В случае переходов из «ориентированных» ридберговских состояний с  $l_i = n_i - 1$  и фиксированным значением магнитного квантового числа  $m_i$ , когда в промежуточном канале реакции образуется анион в  $p$ -состоянии ( $l_f = 1$ ), выражения для матричных элементов перехода принимают вид

$$V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R}) = (-1)^{-m_i+1} \sqrt{12\pi} \left[ \begin{pmatrix} l_f & n_i - 2 & l_i \\ m_f & \mu & -m_i \end{pmatrix} \times \right. \\ \left. \times \sqrt{n_i - 1} \mathcal{F}_{l_f l_i}^{(n_i-2)}(R) Y_{n_i-2,\mu}(\theta, \phi) + \right. \\ \left. + \begin{pmatrix} l_f & n_i & l_i \\ m_f & \mu & -m_i \end{pmatrix} \sqrt{n_i} \mathcal{F}_{l_f l_i}^{(n_i)}(R) Y_{n_i,\mu}(\theta, \phi) \right], \quad (3.9)$$

где  $\mu = m_i - m_f$ . Радиальные интегралы в (3.9) вычисляются по формуле (1.43). Полярный угол  $\phi$  в аргументе сферических гармоник  $Y_{\kappa\mu}(\theta, \phi)$  (угол поворота относительно оси  $z$ ) находится из соотношения

$$\operatorname{tg} \varphi = \cos \alpha \operatorname{tg} \phi.$$

### 3.2.3. Детали расчёта

Для иллюстрации результатов разработанного подхода были проведены расчёты исследуемых процессов для атомов Li в ридберговских состояниях с  $l_i = n_i - 1$  и различными значениями магнитного квантового числа, сталкивающихся с атомами Ca( $4s^2$ ) и Sr( $5s^2$ ). Основное внимание уделялось рассмотрению ридберговских атомов в циркулярных состояниях ( $l_i = |m_i| =$

$n_i - 1$ ). В рамках представленного подхода сечения резонансного тушения этих состояний при фиксированной относительной скорости атомов не зависят от типа ридберговского атома, поскольку их квантовые дефекты практически равны нулю. Однако введение ширин распада, а также одноэлектронное описание процессов подразумевают, что рассматриваемые квантовые числа  $n_i$  существенно отличны от величины  $n$  в основном состоянии. Для лития это условие выполняется уже при  $n_i = 5$ . Также величины сечений оказываются независимыми от знака  $m_i$ , поэтому в дальнейшем негласно подразумевается, что  $m_i \geq 0$ .

С целью сравнения устойчивости по отношению к столкновительному опустошению циркулярных с нециркулярными ридберговскими состояниями был также проведён расчёт сечений для состояний с  $l_i = 0$ . Квантовый дефект атома лития в  $s$ -состоянии составляет  $\delta_s = 0.40$ .

Модельный одноэлектронный потенциал  $V_{eB}(r)$ , использованный в данной главе, не отличается от описанного в Главе 2 (см. (2.4)).

Для упрощения анализа результатов большинство вычислений проводилось для угла столкновения  $\alpha = 0$ . Поскольку в реальных экспериментах больший интерес представляют сечения, усреднённые по этому углу, ниже приводятся также усреднённые результаты. С учётом симметрии задачи

$$\langle \sigma \rangle_\alpha = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} \sigma(\alpha) d\Omega_\alpha = \int_0^{\pi/2} \sigma(\alpha) \sin \alpha d\alpha. \quad (3.10)$$

### 3.3. Анализ результатов вычислений

#### 3.3.1. Поведение сечений опустошения циркулярных ридберговских состояний

Как было показано в предыдущей главе, сечения резонансного тушения и образования ионной пары имеют колоколообразную зависимость от главного квантового числа ридберговского атома. Положения и величины максимальных сечений сильно зависят от энергии связи отрицательного иона, орбитального квантового числа высоковозбуждённого атома и относительной скорости сталкивающихся частиц. При этом, в отличие от тушения, процесс образования ионной пары имеет порог по скорости, зависящий от  $n_i$ . При относительных скоростях ниже пороговой происходит захват ионной па-

ры на эллиптические орбиты с последующим распадом аниона и заселением ковалентных термов квазимолекулы. Таким образом, при  $v < v_{\min}$  сечения образования ионной пары дают дополнительный вклад в канал тушения.

В случае циркулярных ридберговских состояний максимум колокола сдвигается в сторону главных квантовых чисел  $n_i \sim 6 - 7$ , меньших по сравнению с состояниями с  $l_i \sim 0$ . Это продемонстрировано на рис. 3.3, на котором изображены полные сечения  $\sigma = \sigma^{(i)} + \sigma^{(q)}$  опустошения циркулярных состояний  $\text{Li}(n, l = |m| = n - 1)$  в столкновениях с  $\text{Ca}(4s^2)$  и  $\text{Sr}(5s^2)$ , складывающиеся из сечения резонансного тушения  $\sigma^{(q)}$  и образования ионной пары  $\sigma^{(i)}$ . В расчётах использовались следующие значения относительной скорости столкновения атомов:  $v = 0.5 \times 10^{-3}, 1.0 \times 10^{-3}, 1.8 \times 10^{-3}$  и  $3.0 \times 10^{-3}$  ат. ед. Видно, что наклоны кривых в районе максимума довольно плавные, однако при увеличении  $n$  происходит резкий спад сечения на порядок величины и более. Максимальное значение суммарного сечения  $\sigma^{(i)} + \sigma^{(q)}$  уменьшается с ростом скорости столкновения, а его положение сдвигается в область меньших  $n$  (что более наглядно демонстрирует рис. 3.3а).

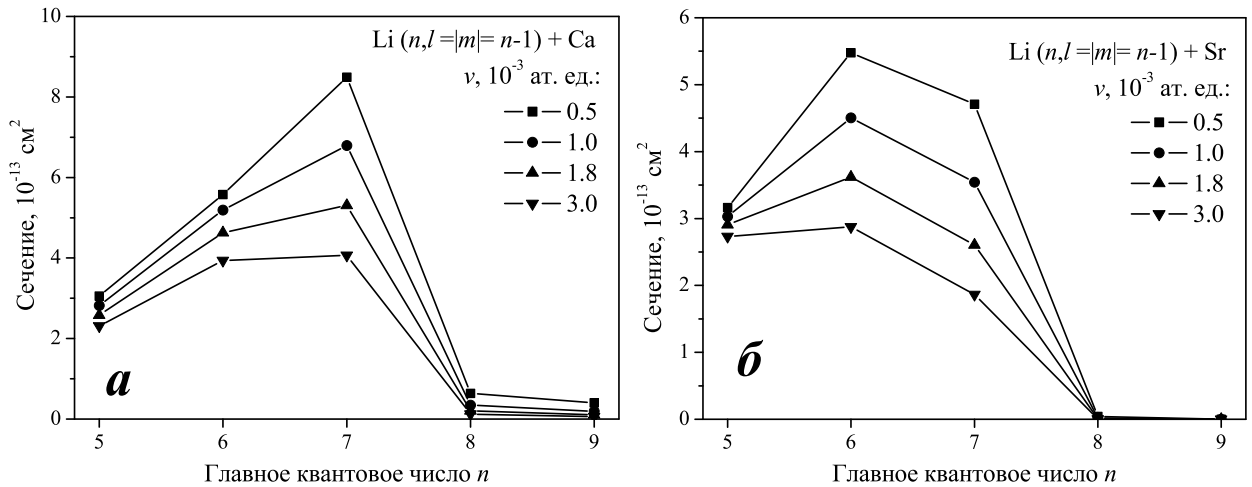


Рис. 3.3: Зависимости от  $n$  полных сечений разрушения циркулярных ридберговских состояний Li в столкновениях с  $\text{Ca}(4s^2)$  (панель а) и  $\text{Sr}(5s^2)$  (панель б) в результате резонансного тушения и образования ионной пары. Угол столкновения  $\alpha = 0$ .

Такой характер зависимостей  $\sigma(n)$  обусловлен, в первую очередь, поведением матричных элементов  $V_{fi}^{(m_f)}(\mathbf{R})$ . Как было показано в Главе 2, квадрат модуля матричного элемента (при фиксированном  $\mathbf{R}$ ) спадает с увеличением главного квантового числа, причём характер спада быстрее экспоненциального. При больших по модулю значениях матричного элемента происходит эффективное заселение ионных состояний, которые затем, распадаясь, вно-

сят вклад в канал тушения. Таким образом, при малых  $n$  (в рассмотренных здесь случаях при  $n \lesssim 7$ ) имеется широкая область прицельных параметров  $\rho$ , в которой  $W^{(q)} \sim 1$ , и сечение тушения (3.8) имеет значение, близкое к  $\pi R_c^2$ . При больших  $n$  за счёт резкого спада  $|V_{fi}^{(mf)}(\mathbf{R})|$  вероятность тушения  $W^{(q)} \ll 1$  во всём диапазоне  $\rho$ , что приводит к уменьшению сечений.

Точка квазипересечения начального ковалентного и ионного термов  $R_c$  для рассматриваемых систем лежит в области экспоненциального спада модуля волновой функции ридберговского атома. Из рис. 3.1 видно, что при увеличении  $l$  значения  $|\mathcal{R}_{nl}(R_c)|$  в этой области уменьшаются, что приводит к существенно меньшим значениям модуля матричного элемента перехода, и спад зависимостей  $\sigma(n)$  для состояний с  $l_i = n_i - 1$  начинается раньше, чем для состояний с  $l_i = 0$ . Увеличение скорости относительного движения приводит к уменьшению времени взаимодействия и, как следствие, к уменьшению вероятностей  $W^{(q)}$  и  $W^{(i)}$ .

### 3.3.2. Сравнение с результатами расчётов в рамках модифицированной теории Ландау – Зинера

В случае ридберговских состояний с малыми орбитальными квантовыми числами вероятности  $W^{(i)}$  и  $W^{(q)}$  образования ионной пары и резонансного тушения могут быть вычислены по квазиклассической формуле Ландау – Зинера, дополненной введением факторов выживания анионов в кулоновском поле положительного ионного остова высоковозбуждённого атома [50]. Расчёты показали, что столкновения с участием ридберговских атомов в циркулярных и близких к ним состояниях выходят за пределы применимости такого подхода, поскольку в этом случае основной вклад в сечение дают прицельные параметры  $\rho \approx R_c$ . Было проведено сравнение результатов для сечений, полученных в рамках теории Ландау – Зинера и более точного метода, основанного на интегрировании системы уравнений (3.3) для амплитуд вероятностей перехода. Как видно из рис. 3.4, сечения резонансного тушения  $\text{Li}(ns)+\text{Ca}$ , рассчитанные двумя указанными способами, совпадают с хорошей точностью. Напротив, при рассматриваемых в данной главе  $l = n - 1$  отличие становится существенным. На графике приведены результаты расчётов для  $m = 0$  и  $n - 1$ . В обоих случаях максимум сечения сдвинулся в сторону больших  $n$ , а его величина возросла в 1.4 и 4.7 раз для  $m = 0$  и  $n - 1$ , соответственно. Спад сечения после прохождения максимального значения происходит более

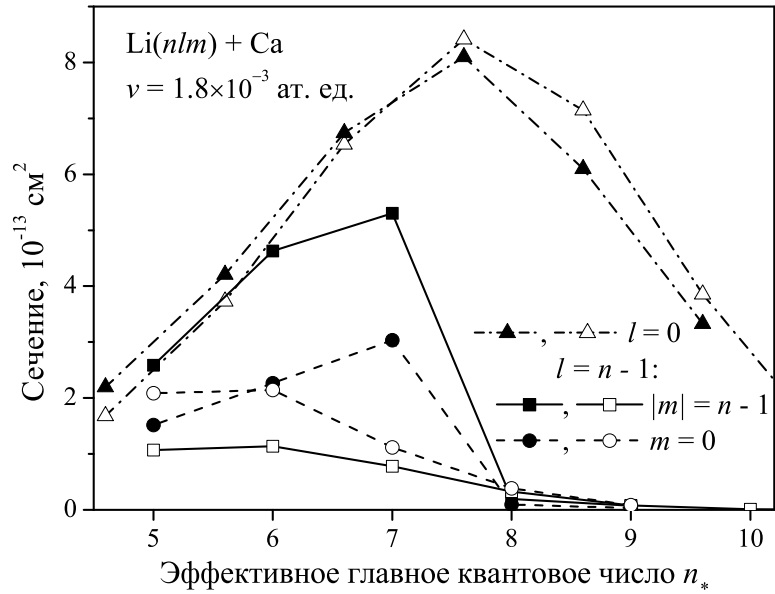


Рис. 3.4: Сравнение сечений резонансного тушения ридберговских состояний атомов  $\text{Li}(nlm)$  атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ , найденных из решения системы уравнений (3.3) (сплошные символы) и с использованием формулы Ландау–Зинера для вероятности перехода между ионным и ковалентным термами (полые символы), для  $ns$ -состояний, а также состояний с  $l = n - 1$  и  $|m| = 0, n - 1$ . Угол столкновения  $\alpha = 0$ .

резко. Согласно критериям применимости формулы Ландау–Зинера, точки пересечения ионного и начального ковалентного термов должны быть изолированными (что заведомо нарушается при  $\rho \approx R_c$ , когда обе точки пересечения практически совпадают), область неадиабатичности  $R$ , определяемая из условия  $|V_{fi}(\mathbf{R})| \gtrsim |dU_i/dR - dU_f/dR| \cdot |R - R_c|$  (см. (3.4)), должна быть малой, а траектория вблизи точек пересечения может считаться линейной:  $R \approx R_c + v_r(t - t_c)$ . Для циркулярных и близких к ним состояний, обладающих специфической пространственной структурой волновых функций, эти критерии нарушаются, что и обуславливает значительную разницу в величинах сечений.

Для лучшего понимания этих различий ниже приводятся графики зависимости вероятностей тушения от прицельного параметра, вычисленных в рамках теории Ландау–Зинера, дополненной расчётом факторов выживания аниона, и с помощью решения временных уравнений для амплитуд перехода (рис. 3.5). Вероятности, рассчитанные с использованием теории Ландау–Зинера, резко возрастают при приближении  $\rho$  к своему предельному значению  $R_c$  (радиальная скорость  $v_r = v(1 - \rho^2/R^2)^{1/2} = 0$  при  $\rho = R$ ). В случаях  $l = 0$  (рис. 3.5а) и отчасти  $l = n - 1, m = 0$  (рис. 3.5б) вклад больших прицельных параметров не является определяющим, так что сечения в

целом согласуются с более точными расчётами в рамках представленного в данной главе подхода. Хотя уже для состояний с  $l = n - 1$ ,  $m = 0$  неучёт в формуле для вероятности вклада межъядерных расстояний вне зоны квазипересечения ( $R \approx R_c$ ) сказывается в области максимума сечений (кривые для  $n = 7$  на рис. 3.5б), наиболее существенное различие возникает для циркулярных состояний, у которых вероятность Ландау – Зинера не равна нулю лишь в узкой окрестности точки  $\rho = R_c$  (см. рис. 3.5а).

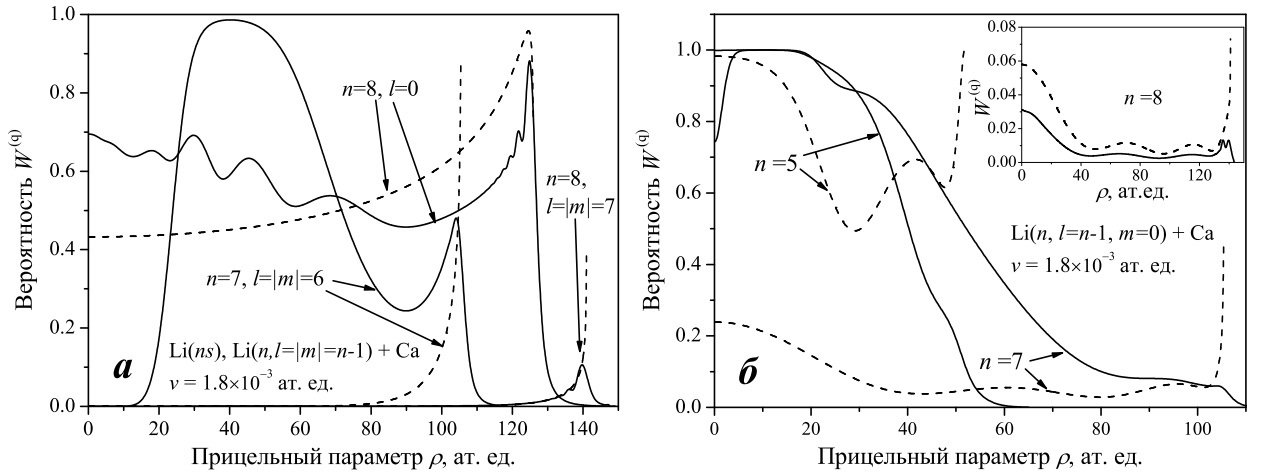


Рис. 3.5: Зависимости вероятностей резонансного тушения  $W^{(a)}$  от прицельного параметра  $\rho$  в столкновениях  $\text{Li}(nlm) + \text{Ca}$ , вычисленные с помощью решения системы (3.3) (сплошные кривые) и при использовании формулы Ландау – Зинера, дополненной расчётом факторов выживания [50, 51] (штриховые кривые). Панель а:  $l = |m| = 0$  и  $l = |m| = n - 1$ ; панель б:  $l = n - 1, m = 0$ . Угол столкновения  $\alpha = 0$ .

Ниже на рис. 3.6 те же зависимости вероятности тушения от прицельного параметра, рассчитанные с помощью решения системы (3.3), приводятся для систем  $\text{Li}(n = 7, l = 6, |m| = 0, 6) + \text{Ca}, \text{Sr}$  на фоне пространственной структуры волновой функции ридберговского атома  $|\psi_{nlm}(r, \theta)| = |\mathcal{R}_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)|$ . Как и на рис. 3.5, графики построены для случая, когда относительная скорость сближения атомов ориентирована вдоль оси квантования  $z$ , то есть перпендикулярно плоскости торообразной орбиты ридберговского электрона в циркулярном состоянии. Из-за малости радиальной скорости вблизи этой плоскости, при  $\rho \approx R$ , взаимодействие наиболее эффективно, а модуль матричного элемента перехода  $|V_{fi}(R)|$  резко возрастает в области локализации волновой функции ридберговского электрона, что приводит к значительному расширению области неадиабатичности. Хотя оценочное условие (3.4) даёт размеры этой области  $|R - R_c| \approx 20 - 100$  ат. ед., для получения надёжных значений вероятностей приходится интегрировать уравнения (3.3) вплоть до

$R \sim 10^1$  ат. ед. В результате таких вычислений появляется широкий пик  $W^{(q)}(\rho)$  при малых  $\rho$ , который отсутствует на графиках вероятностей, рассчитанных по формуле Ландау–Зинера, и вносит определяющий вклад в величину сечений при  $n \leq 7$ . При  $n \geq 8$  вследствие роста расстояния  $R_c$  и убыли модуля матричного элемента область неадиабатичности сужается до малой окрестности точки пересечения термов, поэтому максимума вероятности тушения при малых  $\rho$  не наблюдается, а сечения  $\sigma^{(q)}$  испытывают стремительный спад. В этом случае, как показано на рис. 3.5а и вставке в рис. 3.5б, вероятности, вычисленные по формуле Ландау–Зинера, дополненной учётом распада аниона в поле положительного иона, оказываются несколько завышенными. Возвращаясь к состояниям с  $l = n - 1, |m| < n - 1$ , заметим, что здесь вклад прицельных параметров  $\rho \approx R_c$  не столь велик, и модифицированный метод Ландау–Зинера даёт лучшее предсказание вероятностей — сечения оказываются меньше, чем в случае циркулярных состояний. Однако даже в случае  $ns$ -состояний учёт конечной ширины области неадиабатичности влияет на точность результатов.

Если сравнивать между собой вероятности тушения одних и тех же  $nlm$ -состояний Li атомами кальция и стронция (левая и правая стороны графиков рис. 3.6), то у последнего характерный размер отрицательного иона меньше, а значения параметра  $R_c$  несколько больше, чем для Ca, что приводит, несмотря на большую поляризуемость, к сужению области неадиабатичности, уменьшению модуля матричных элементов, вероятностей и сечений тушения.

Таким образом, особенности пространственной структуры волновых функций циркулярных и близких к ним состояний приводят к необходимости более точного описания динамики электронных переходов в процессе столкновения. Хотя в области  $n > 7$  сечения опустошения циркулярных состояний оказываются более чем на порядок меньше аналогичных величин для состояний  $ns$ , при  $n = 6, 7$  результаты, полученные с использованием разработанного подхода, указывают на высокую эффективность исследуемого механизма столкновительного тушения. Данное обстоятельство может играть важную роль для активно проводимых экспериментов в области квантовой информатики, в которых используется традиционно высокая устойчивость циркулярных и эллиптических состояний ридберговских атомов по отношению к внешним воздействиям.

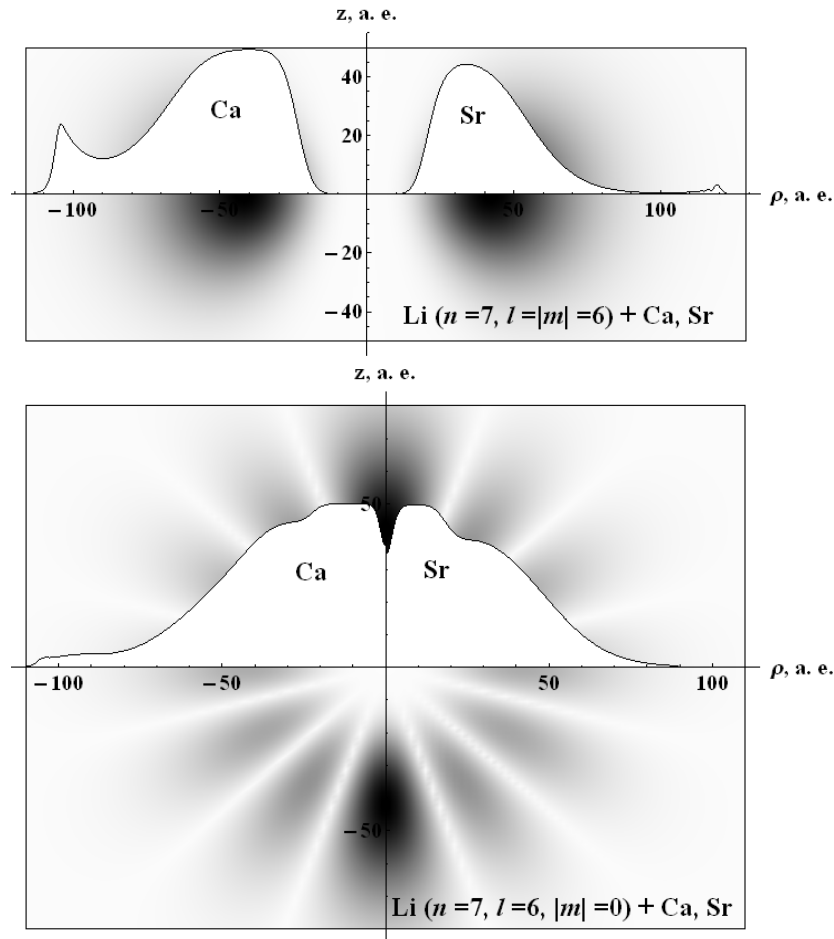


Рис. 3.6: Область  $z < 0$ : пространственная структура волновой функции  $|\mathcal{R}_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi = 0)|$  ридберговского состояния с  $n = 7$ ,  $l = 6$  и магнитными квантовыми числами  $|m| = 6$  (сверху),  $|m| = 0$  (снизу); область  $z > 0$ : перенормированные вероятности резонансного тушения  $50 \cdot W^{(a)}(\rho)$  (3.6) в столкновениях  $\text{Li}(nlm)+\text{Ca}$  ( $\rho < 0$ ) и  $\text{Li}(nlm)+\text{Sr}$  ( $\rho > 0$ ) для случая, когда относительная скорость частиц направлена вдоль оси квантования  $z$ . Здесь  $|\rho|$  — прицельный параметр.

### 3.3.3. Ориентационные эффекты. Зависимости сечений от магнитного квантового числа

Значительное внимание в работах, посвященных исследованию традиционного механизма Ферми столкновительного тушения ридберговских состояний с высокими значениями орбитального квантового числа [52, 53], уделяется изучению ориентационных эффектов, связанных с зависимостью вероятностей и сечений процесса от величин угла столкновения  $\alpha$  [52, 93] и магнитного квантового числа [193]. На рисунке 3.7 представлены результаты расчётов сечений для альтернативного резонансного механизма тушения атомов  $\text{Li}(n, l = n - 1, m)$  при взаимодействии с атомами Ca и Sr для различных значений  $|m|$ . Расчёты были выполнены с использованием формулы (3.9) для матричных элементов перехода. Рассматривается наиболее инте-



ресный случай, когда угол столкновения  $\alpha = 0$ , а величины  $n$  соответствуют максимальным значениям сечений  $\sigma^{(q)}(n, l = n - 1)$ , усреднённых по  $m$ . Как уже отмечалось, сечения состояний с  $|m| = n - 1$  оказываются максимальными из-за эффективного взаимодействия атомов в области их наибольшего сближения. При меньших (по модулю) магнитных квантовых числах сечения зависят от пространственной структуры волновых функций внешнего электрона в ридберговском атоме и отрицательном ионе вблизи точки пересечения термов. Они имеют слабо осциллирующий характер в зависимости от величины  $|m|$ , причём амплитуда осцилляций уменьшается с ростом  $n$ . Для параметров, указанных на рис. 3.7, отношение  $\sigma_{|m|=n-1}/\sigma_{|m|=0}$  находится в пределах 1.6 – 2.0.

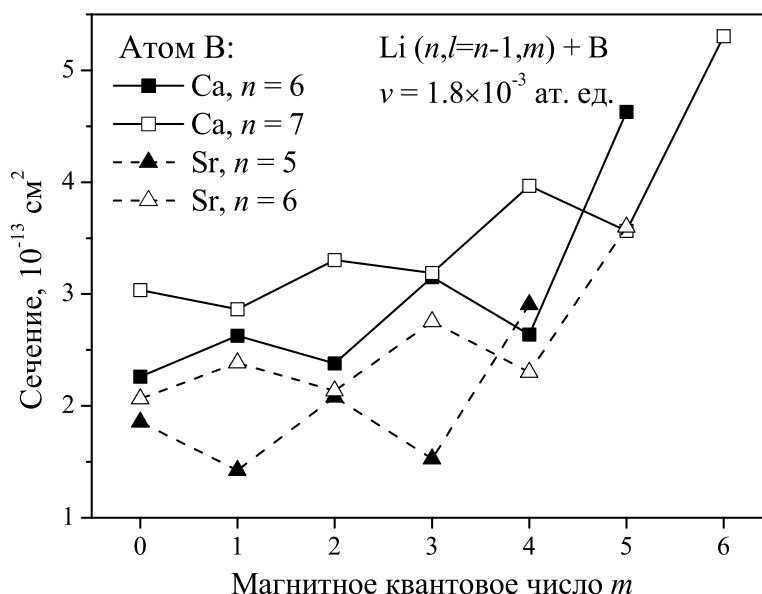


Рис. 3.7: Зависимости от магнитного квантового числа  $m$  сечений резонансного тушения  $\text{Li}(n, l = n - 1, m)$  в столкновениях с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  и  $\text{Sr}(5s^2)$  при относительной скорости  $v = 1.8 \times 10^{-3}$  ат. ед.

На рис. 3.8 представлены результаты усреднения приведённых выше сечений тушения в столкновениях  $\text{Li}(n, l = n - 1, m)$  с кальцием по углу  $\alpha$  (см. формулу (3.10)). Графики  $\langle \sigma^{(q)} \rangle_\alpha(m)$  имеют менее ярко выраженные максимумы при  $|m| = n - 1$ , чем в случае  $\alpha = 0$ . Из сравнения рисунков 3.7 и 3.8 видно, что при усреднении по углу зависимости сохраняют характерный вид осцилляций с нарастающей амплитудой.

Зависимость сечений резонансного тушения циркулярных состояний ( $l = |m| = n - 1$ ) атомов  $\text{Li}$  от угла столкновения  $\alpha$  для возмущающих атомов  $\text{Ca}(4s^2)$  и  $\text{Sr}(5s^2)$  приведена на рис. 3.9. Главные квантовые числа начальных состояний ( $n = 7$  для столкновений с  $\text{Ca}$  и  $n = 6$  для  $\text{Sr}$ ) соответствуют мак-

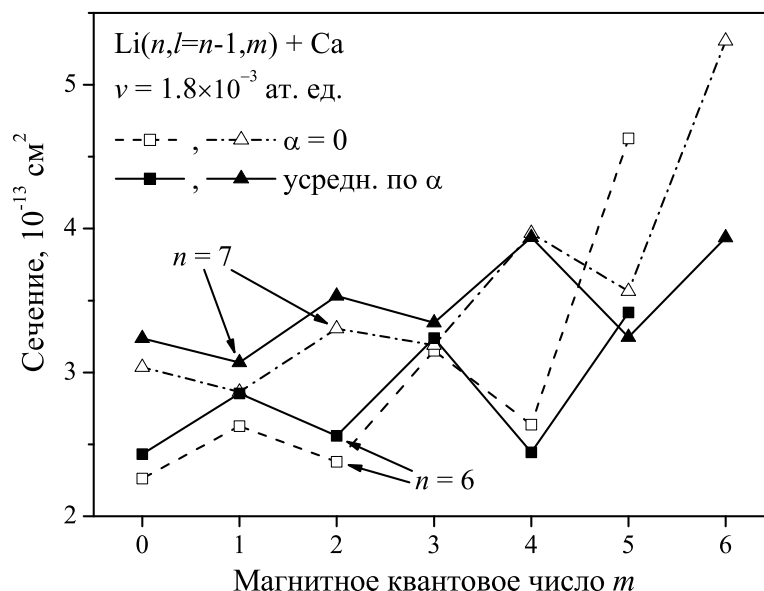


Рис. 3.8: Зависимости от магнитного квантового числа  $m$  сечений резонансного тушения  $\text{Li}(n, l = n - 1, m)$  в столкновениях с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  при угле столкновения  $\alpha = 0$  (полые символы), а также усреднённые по  $\alpha$  (сплошные символы), вычисленные при  $n = 6$  (квадраты) и  $n = 7$  (треугольники).

симальной величине  $\sigma_{\text{circ}}(n)$  для данной скорости относительного движения  $v$ . Как видно из рисунка, сечения монотонно спадают с ростом  $\alpha$ , так что их отношение при  $\alpha = 0$  и  $\pi/2$  в рассматриваемых условиях составляет 1.52 для Ca и 1.42 для Sr. Увеличение угла столкновения приводит к увеличению роли межъядерных расстояний  $R > \rho$ , и сечения, вычисленные в рамках подхода (3.3), приближаются к величинам, полученным с использованием квазиклассического подхода Ландау – Зинера с учётом факторов выживания. Расчёты показывают, что наибольшая стабильность циркулярных ридберговских состояний по отношению к рассматриваемому механизму опустошения достигается при  $\alpha = \pi/2$ , т. е. в условиях, когда скорость относительного движения оказывается параллельна плоскости орбиты ридберговского электрона (см. рис. 3.2).

На рисунке 3.10 изображены величины сечений резонансного тушения ридберговских состояний в системе  $\text{Li}(n = 7, l = 6, m) + \text{Ca}(4s^2)$  при различных значениях угла столкновения  $\alpha$  и магнитного квантового числа  $m$ . Циркулярные состояния имеют наиболее ярко выраженную угловую зависимость сечений тушения среди  $nlm$ -состояний с  $l = n - 1$ . Это является следствием сильной локализации волновой функции внешнего электрона в таких состояниях. Различие в пространственной структуре волновых функций близких к циркулярным ридберговских состояний с разными  $m$  приводит к существен-

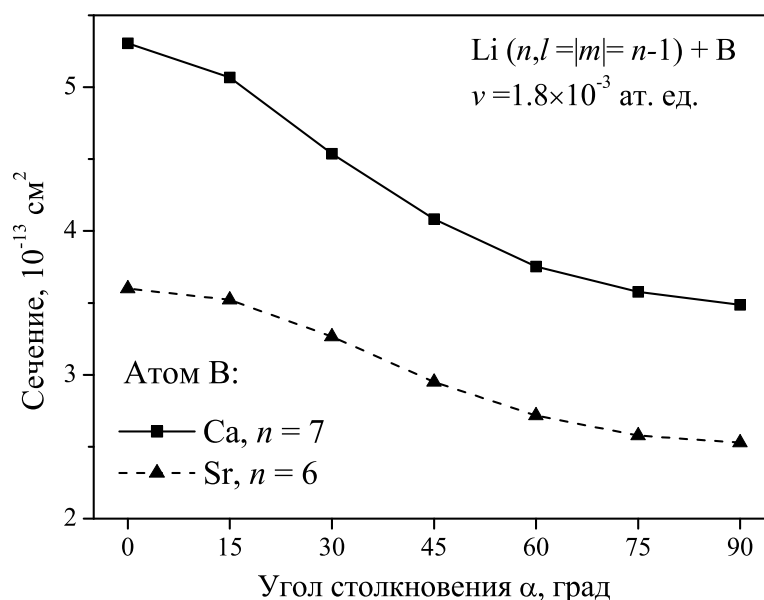


Рис. 3.9: Зависимости сечений резонансного тушения циркулярных состояний атомов  $\text{Li}(n, l = |m| = n - 1)$  атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  (сплошная кривая) и  $\text{Sr}(5s^2)$  (штриховая кривая) от угла  $\alpha$  между осью квантования  $z$  и вектором  $\mathbf{v}$  относительной скорости сталкивающихся частиц.

но разным характерам угловых зависимостей сечений. В рассмотренном на рис. 3.10 случае с ростом угла  $\sigma(m, \alpha)$  монотонно возрастает при  $m = 0 - 3$ , проявляет немонотонный характер при  $m = 4$  и монотонно убывает при  $m = 5, 6$ .

Таким образом, продемонстрированы зависимости сечений резонансного тушения ридберговских состояний с  $l = n - 1$  и фиксированным  $|m|$  от угла столкновения  $\alpha$  и величины  $|m|$ . Показано, что при  $\alpha = 0$  и  $|m| = n - 1$ , что соответствует циркулярному состоянию, сечения достигают максимального значения.

### 3.3.4. Усреднённые сечения

В заключение приведём графики зависимости от  $n$  сечений тушения в реакции  $\text{Li}(nlm) + \text{Ca}(4s^2)$ , усреднённых по углу столкновения (рис. 3.11). Вследствие слабой угловой зависимости для состояний с  $l = n - 1$ ,  $m = 0$  эти сечения отличаются от неусреднённых не более чем на 7%. Отличие же для циркулярных состояний, для которых характерно сильно анизотропное пространственное распределение электронной плотности, достигает 35%. Таким образом, усреднение по углу столкновения приводит к некоторому росту устойчивости циркулярных ридберговских состояний по отношению к столкновительному опустошению. Вместе с тем, следует отметить, что даже с учё-

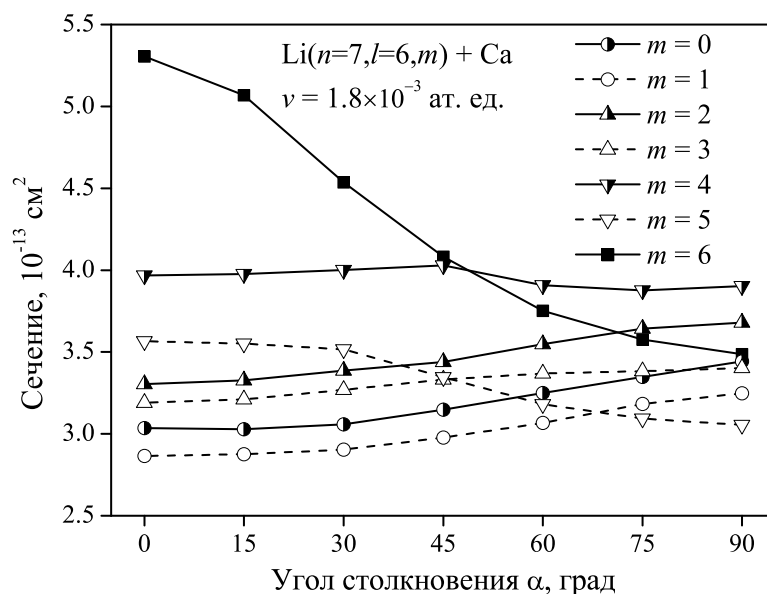


Рис. 3.10: Зависимости сечений резонансного тушения ридберговских состояний атомов  $\text{Li}(n=7, l=6, m)$  атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  от угла столкновения  $\alpha$ .

том усреднения эффективность рассматриваемого здесь резонансного механизма тушения оказывается достаточно высокой, на что указывают характерные величины сечений.

На рис. 3.11 также приведён график сечения тушения состояний с  $l = n - 1$ , усреднённых по  $m$ . Очевидно, что, как и в случае  $ns$ -состояний, эти сечения не зависят от угла столкновения. Усреднённые по углу сечения тушения циркулярных состояний превышают их в максимуме всего на 8%, что является следствием относительно слабой зависимости  $\sigma(m, \alpha)$  от  $\alpha$  при  $|m| < l - 1$ . Максимальные значения сечений состояний с  $l = n - 1$  в рассмотренном случае в два раза меньше, чем соответствующая величина для  $ns$ -состояния.

Важно отметить, что в целом поведение сечений резонансного опустошения ридберговских состояний при изменении квантовых чисел  $nlm$  сохраняется при переходе от случая фиксированного угла столкновения  $\alpha$  к случаю сечений, усреднённых по углам. Таким образом, для выяснения характера указанных зависимостей при различных типах сталкивающихся атомов, как правило, достаточно провести расчёт при заданном значении угла (например, при  $\alpha = 0$ ). Это позволяет значительно сократить время, требуемое для выполнения расчётов.

Что касается нерезонансного механизма тушения циркулярных и околоциркулярных состояний, связанного с рассеянием квазисвободного электрона на возмущающем атоме, то в рамках подхода, предложенного в Главе 2,

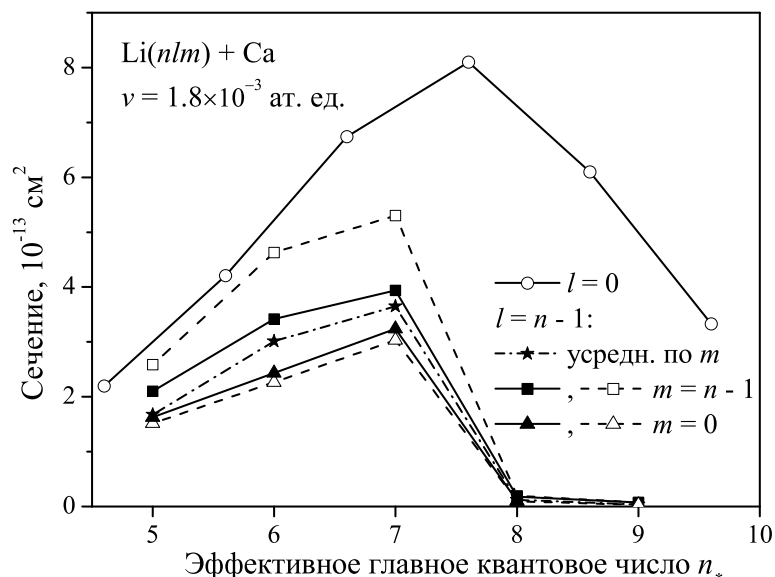


Рис. 3.11: Сравнение сечений резонансного тушения ридберговских состояний атомов  $\text{Li}(nlm)$  атомами  $\text{Ca}(4s^2)$  при  $\alpha = 0$  (штриховые линии) и усреднённых по углу столкновения  $\alpha$  (сплошные линии), а также сечений, усреднённых по  $m$ , для состояний с  $l = n - 1$  и  $ns$ -состояний.

он соответствует квазиупругим переходам. В области рассматриваемых здесь  $n \lesssim 10$  сечение такого процесса описывается формулой  $\sigma = c\pi\rho_{\max}^2 = \pi n^4$  при коэффициенте отсечки по вероятности  $c = 0.25$ . Однако коэффициент  $c$  был выбран исходя из экспериментальных данных по тушению состояний с малыми  $l$  и может существенно отличаться в случае  $l = n - 1$  и заданного  $m$ , если учесть пространственную структуру этих состояний. Для оценки положим, что орбита внешнего электрона имеет форму тора радиуса  $r = n^2$  и толщиной  $\delta r = n$ . Геометрическое сечение в плоскости тора равно

$$\sigma_n = \pi \left( \left( n^2 + \frac{n}{2} \right)^2 - \left( n^2 - \frac{n}{2} \right)^2 \right) = 2\pi n^3.$$

На рис. 3.12 проведено сравнение сечений резонансного тушения в реакции  $\text{Li}(n, n - 1, m) + \text{Ca}$  с их оценочными значениями для нерезонансного механизма. Видно, что в области  $n < 8$ , являющейся предметом исследований, резонансный механизм существенно выделяется на фоне нерезонансного.

### 3.4. Выводы

Исследованы процессы опустошения ридберговских состояний атомов с заданными значениями главного, орбитального и магнитного квантовых чисел в тепловых столкновениях с атомами щелочноземельных элементов в основ-

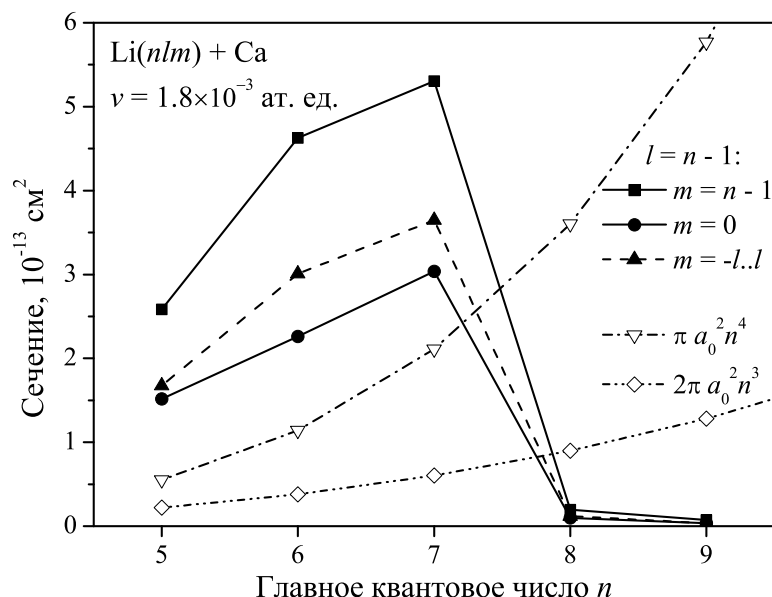


Рис. 3.12: Сравнение сечений резонансного тушения ридберговских состояний атомов  $\text{Li}(nlm) + \text{Ca}$  при  $\alpha = 0$  для  $m = 0, n - 1$ , а также сечений, усреднённых по  $m$  (сплошные линии), с оценочными значениями сечений нерезонансного механизма (штрих-пунктирные линии).  $a_0 \equiv 1$  ат. ед.

ном состоянии, обладающими малыми энергиями сродства к электрону. Анализ проведён в области не слишком высоких значений  $n_* \lesssim 10$ , где резонансный механизм переходов [51] доминирует над механизмом, обусловленным рассеянием квазисвободного электрона на возмущающем атоме. Основное внимание сосредоточено на процессах резонансного тушения ридберговских атомов в циркулярных и близких к ним состояниях с  $l = n - 1$ .

Показано, что в отличие от случая селективно возбуждённых ридберговских состояний  $nl$  с малыми значениями орбитального момента  $l \ll n$ , надёжное количественное описание этого процесса не может быть дано в рамках теоретического подхода, основанного на использовании метода Ландау – Зинера, дополненного учётом вероятности распада аниона в поле катиона. Для преодоления этой трудности разработан подход, основанный на численном интегрировании связанных уравнений для амплитуд вероятностей переходов. Многоканальность задачи эффективно учтена введением в систему дополнительного члена, описывающего распад отрицательного иона в кулоновском поле положительного. Расчёт матричных элементов перехода с участием циркулярных ридберговских состояний выполнен с использованием общих формул (1.42), (1.43), позволяющих точно учесть изменение волновой функции ридберговского атома на характерном размере аниона.

Конкретные численные расчёты сечений выполнены для процесса резо-

нансного тушения циркулярных и близких к ним ридберговских состояний атомов Li атомами Ca( $4s^2$ ) и Sr( $5s^2$ ). Показано, что сечения тушения имеют максимум при  $n = 6 - 7$ , величина которого возрастает с уменьшением относительной скорости столкновения  $v$ . При фиксированной скорости вдали от порогов максимальные сечения слабо отличаются для  $l = 0 \div 2$ , но становятся в несколько раз меньше для около-циркулярных состояний  $|n, l = n - 1, m\rangle$ . При этом положение максимума  $n_{\max}$  сдвигается в сторону меньших  $n$ .

Полученные зависимости сечения  $\sigma_{n,n-1}^{(q)}$  от модуля магнитного квантового числа имеют ярко выраженные максимумы при  $|m| = n - 1$ , соответствующему циркулярному состоянию. Этот результат прямо противоположен результатам вычислений в рамках подхода, изложенного в Главе 2 и работах [50, 51], что указывает на неприменимость последнего для описания процессов с участием циркулярных состояний.

Продемонстрирована зависимость сечений процесса тушения высоковозбуждённых состояний  $|nlm\rangle$  от угла  $\alpha$  между осью квантования  $z$  и относительной скоростью сталкивающихся частиц  $\mathbf{v}$ , причем характер зависимости определяется величиной магнитного квантового числа. Для циркулярных состояний минимальные сечения  $\sigma_{nl}^{(q)}(n)$  получаются при  $\alpha = \pi/2$ , а максимальные (при  $\alpha = 0$ ) превышают их в 1.4 – 1.5 раз. Показано, что при усреднении по углу столкновения сохраняются как основные закономерности в зависимостях сечений от квантовых чисел ридберговского атома и типа возмущающего атома, так и характерные величины указанных сечений. Данное обстоятельство является важным с точки зрения анализа данных, получаемых в экспериментах, где указанный угол, как правило, не является фиксированным.

Результаты проведенных расчётов указывают на увеличение устойчивости циркулярных состояний по отношению к резонансному тушению по сравнению с обычно исследуемыми ридберговскими  $nl$ -состояниями с теми же значениями  $n$  и малыми орбитальными квантовыми числами ( $l \ll n$ ). Дополнительная стабильность может быть достигнута, если использовать экспериментальные методики, обеспечивающие выполнение условия  $\alpha = \pi/2$ . Вместе с тем, установлено, что при  $n = 5 \div 7$  эффективность исследуемого механизма опустошения циркулярных состояний может оказаться достаточно высокой (сечения достигают  $5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup> для столкновений с атомами Ca), что необходимо учитывать при проведении экспериментов в условиях возбуждения состояний с не очень высокими  $n$ .

# Глава 4. Резонансное тушение ридберговских состояний атомов полярными молекулами

## 4.1. Содержание главы

В данной части диссертации теоретические методы, разработанные в предыдущих главах, будут применены для описания процессов резонансного взаимодействия ридберговских атомов с сильнополярными молекулами, обладающими малой энергией сродства к электрону. Полярные молекулы будут описаны в рамках приближения сферически-симметричного диполя, образующего в процессе реакции отрицательный ион в состоянии с орбитальным квантовым числом  $\ell_f = 0$ . Вероятности и сечения каналов тушения и образования ионной пары будут найдены из решения упрощённой системы уравнений сильной связи, которая описывает динамику неадиабатических переходов между начальным ковалентным и промежуточным ионным термами квазимолекулы, сформировавшейся в ходе столкновения, и учитывает интегральную вероятность перехода с ионного на другие ковалентные термы посредством введения члена, содержащего ширины распада. Использование точных выражений для матричных элементов перехода позволит учесть эффекты дальнего взаимодействия, в частности, изменение волновой функции высоковозбуждённого атома на характерных размерах отрицательного иона.

Результаты вычислений будут проиллюстрированы на примере столкновений атомов  $\text{Rb}(nl)$  с рядом органических молекул, энергии сродства к электрону которых лежат в диапазоне 8.5 – 49 мэВ. Будет продемонстрирована колоколообразная зависимость сечений резонансного тушения от главного квантового числа  $n$  ридберговского атома, изучено влияние на вид данной зависимости орбитального квантового числа  $l$  и относительной скорости дви-



жения частиц, а также проанализированы относительные вклады каналов тушения и образования ионной пары в полное сечение резонансного механизма. В последнем случае будет произведено сравнение расчётов, выполненных на основе решения связанных уравнений и в рамках модифицированной теории Ландау – Зинера, описанной в Главе 2. Наконец, будет получена полуэмпирическая формула, связывающая положение максимума зависимости сечения тушения от эффективного главного квантового числа и энергию связи отрицательного молекулярного иона  $\varepsilon_f$ . Будет показано, что измерение положений пиков сечений тушения может служить дополнительным либо альтернативным экспериментальным методом определения  $\varepsilon_f$  наряду с широко известной аналогичной методикой для канала образования ионной пары.

В качестве демонстрации состоятельности теоретического подхода, развитого в данной работе, будет проведено сравнение результатов расчётов с экспериментальными данными по константам скорости  $K = \langle v\sigma \rangle$  реакции образования ионной пары.

## 4.2. Основные уравнения

Теоретическое описание процессов резонансного опустошения селективно возбуждённых ридберговских состояний атомов в столкновениях с сильно-полярными молекулами аналогично изложенному в предыдущих главах для случая межатомных столкновений. Обе рассматриваемые системы — ридберговский атом и отрицательный молекулярный ион, образующийся в промежуточной фазе реакции, — имеют большие характерные размеры:  $r_n \sim n^2 \sim 10^2$  ат. ед. для атома и  $\bar{r}_\gamma = 1/(2|\varepsilon_f|)^{1/2} \sim 20 - 40$  ат. ед. для молекулярного иона. Поэтому для нахождения их собственных волновых функций можно воспользоваться одночастичным приближением (см. Главу 2). В данной главе будут рассмотрены состояния с малыми орбитальными квантовыми числами  $l_i = 0 \div 3$ , обладающие ненулевым квантовым дефектом  $\delta_{l_i}$ .

Дальнедействующая часть потенциала взаимодействия  $V_{eB}$  между электроном и полярной молекулой определяется выражением для точечного диполя:

$$V_{eB}(\mathbf{r}) = -\frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{r}}{r^3}.$$

Для образования дипольно-связанного отрицательного иона (в отличие от валентно-связанных, которые в данной работе не рассматриваются) молекула

должна обладать дипольным моментом  $d \geq 2.5 D$ , то есть потенциал  $V_{eB}(\mathbf{r})$  имеет ярко выраженный асимметричный характер. Однако во многих теоретических работах, посвящённых реакциям зарядового переноса [49, 194–196], успешно использовалось приближение сферически-симметричного диполя:

$$V_{eB}(r) = -\frac{d_{\text{eff}}}{r^2}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (4.1)$$

где  $d_{\text{eff}}$  — эффективный дипольный момент, значение которого обычно близко к  $d$  (см. [195]). Поэтому для упрощения теоретической модели мы пренебрежём эффектами, связанными с угловой зависимостью потенциала взаимодействия и вращением молекулярной оси, и будем использовать потенциал вида (4.1).

Описание процесса столкновения при тепловых скоростях, как уже отмечалось, может быть проведено в рамках квазиклассического приближения прицельного параметра. Произведя разложение волновой функции ридберговского электрона в возмущающем потенциале молекулы  $V_{eB}$  по комбинированному базису собственных функций ридберговского атома и отрицательного иона (выражение (3.1) Главы 3), приходим к системе уравнений сильной связи для амплитуд вероятностей (3.2). При этом для ионных термов  $U_\beta$  и ковалентных  $U_k$  используются выражения

$$U_\beta(R) = \varepsilon_\beta - \frac{1}{R}, \quad U_k(R) = E_{n_i l_i} - \frac{d}{R^2}. \quad (4.2)$$

Численное решение системы (3.2) затруднено ввиду необходимости учёта большого количества близко расположенных ковалентных термов и переходов между ними. Переход к упрощённой системе вида (3.3) базируется на двух приближениях. Первое — это независимое рассмотрение переходов между парами ковалентных термов (отвечающих за нерезонансный механизм рассеяния квазисвободного электрона на возмущающей частице) и ионными и ковалентными термами (резонансный механизм взаимодействия). Для случая столкновений с атомами в Главе 2 было показано, что нерезонансный механизм преобладает при больших главных квантовых числах ридберговского состояния  $n_i \sim 20 - 100$ , в то время как резонансный механизм играет существенную роль при  $n_i \sim 10$ . При существенной величине дробной части квантового дефекта ридберговского атома, то есть в случае неупругого рассеяния электрона, области преобладания резонансного и нерезонансного тушения хорошо разделяются. Для столкновений высоковозбуждённых атомов

с полярными молекулами, не обладая данными расчётов из первопринципов либо надёжными экспериментальными результатами, можно сделать лишь грубые оценки сечений нерезонансного механизма (см. разделы 5, 6 в [2]). В данном случае параметром неупругости соударения будет выступать не разность энергий конечного и начального ковалентных термов, а величина

$$\frac{1}{2n_{i*}^2} - \frac{1}{2n_{k*}^2} - \Delta E_{jj'},$$

где  $\Delta E_{jj'}$  — разность энергий соседних вращательных уровней (выражение (6.54) в [2]). Используя данные по вращательным постоянным [197], была произведена оценка минимального значения  $n_{i*}$ , при котором рассеяние электрона перестаёт быть неупругим в случае столкновений  $\text{Rb}(ns)$  и  $\text{Rb}(nd)$  с рядом молекул:  $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . Лишь в случае винилена карбоната ( $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ ,  $\varepsilon_f = 24$  мэВ) это значение составило  $13 \div 20$ , для остальных же молекул оно превышает 30. Аналогичная оценка для кванта колебательной энергии  $h\nu_{\min} = E_{n_i l_i} - E_{n_k l_k}$  даёт  $n_{i*}^{\min} = 25 \div 35$  для всех исследуемых молекул. Таким образом, в области эффективных главных квантовых чисел  $n_{i*} = 8 \div 15$ , исследуемых в работе, вкладом нерезонансного механизма снятия селективного возбуждения в ряде случаев можно пренебречь, что и будет сделано в дальнейшем.

Во-вторых, воспользуемся представлением о ширине распада  $\Gamma_{\ell_\beta m_\beta}(t)$  — вероятности покинуть ионный терм  $|\nu_\beta \ell_\beta m_\beta\rangle$  в единицу времени. Для распада аниона в  $s$ -состоянии ( $\ell_\beta = m_\beta = 0$ ) в кулоновском поле эта величина задаётся выражением [151]:

$$\Gamma_{00}(R(t)) = \frac{C^2}{2\gamma R^2} \exp \left[ -2R\gamma + \sqrt{8R} f \left( \frac{1}{2} R\gamma^2 \right) \right],$$

$$f(x) = \frac{\ln [x^{1/2} + (1+x)^{1/2}]}{(1+x)^{1/2}},$$

где константы  $C$  и  $\gamma$  определяются из асимптотического поведения волновой функции отрицательного иона при  $r \rightarrow \infty$  (2.6).

С учётом данных приближений система уравнений сильной связи сводится

к двум уравнениям:

$$\begin{aligned} i\frac{da_f}{dt} &= b_i(t)V_{fi}(\mathbf{R}(t)) \exp\left\{-i\Delta\mathcal{E}t - i\int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right\} - \frac{i\Gamma_{\ell_f m_f}(t)}{2} a_f(t), \\ i\frac{db_i}{dt} &= a_f(t)[V_{fi}(\mathbf{R}(t))]^* \exp\left\{i\Delta\mathcal{E}t + i\int_{-\infty}^t \frac{dt'}{R(t')}\right\}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где  $a_f(t)$  и  $b_i(t)$  — амплитуды вероятностей ионного и начального ковалентного состояний, соответственно, а  $\Delta\mathcal{E} = E_{n_i l_i} - \varepsilon_f$ . Индекс  $\beta$  заменён на  $f$ , чтобы подчеркнуть наличие только одного ионного состояния. В показателе экспоненты мы пренебрегли дипольной частью ковалентного потенциала  $U_i(R)$  (4.2) ввиду её малости. Матричный элемент перехода

$$V_{fi}(\mathbf{R}) = \int \Phi_f^*(\mathbf{r}) V_{eB}(r) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

вычислялся по формуле (1.42) Главы 1, позволяющей учесть точный вид потенциала взаимодействия и изменение волновой функции ридберговского атома на характерном размере волновой функции отрицательного иона. В случае  $\ell_f = 0$  она приобретает особенно простой вид:

$$\begin{aligned} V_{fi}(\mathbf{R}) &= (-1)^{-m_i} \sqrt{4\pi(2l_i + 1)} \mathcal{F}_{0l_i}^{(l_i)}(R) \times \\ &\times \sum_{\mu=-l_i}^{l_i} \begin{pmatrix} 0 & l_i & l_i \\ 0 & \mu & -m_i \end{pmatrix} Y_{l_i \mu}(\mathbf{n}_{\mathbf{R}}). \end{aligned} \quad (4.5)$$

В Главе 3 было показано, что в процессах резонансных переходов при столкновениях ридберговских атомов с атомами, обладающими малым сродством к электрону, ширина области неадиабатичности существенно выходит за рамки предположения, лежащего в основе подхода Ландау–Зинера, и в случае  $l_i = n_i - 1$  такой подход приводит к значительным погрешностям в определении величин сечений. Чтобы избежать подобной неточности в расчётах с молекулами, обладающими меньшими по модулю энергиями сродства и поэтому более широкой областью эффективного взаимодействия, чем атомы, в данной главе для описания резонансного тушения и образования ионной пары производится интегрирование упрощённой системы связанных уравнений для амплитудных коэффициентов (4.3). Она не только учитывает возможность неадиабатических переходов в широком диапазоне межатомных

расстояний, но и посредством введения члена  $\frac{i}{2} \Gamma_{\ell_f m_f}(t) a_f(t)$  определяет вероятность распада ионной пары в области неадиабатичности. Размеры области интегрирования системы  $R \in [R_1; R_2]$  определялись из условия (3.4) и могли достигать десятков атомных единиц.

Решение системы уравнений (4.3) с начальными условиями (3.7) даёт вероятности образования ионной пары  $W^{(i)}$  (3.5) и резонансного тушения  $W^{(a)}$  (3.6). В случае  $l_i \neq 0$  необходимо вычислить вероятности для каждого значения его проекции  $m_i$  и провести усреднение. Сечения соответствующих процессов находятся путём интегрирования вероятностей по прицельному параметру и азимутальному углу (3.8).

### 4.3. Обсуждение результатов расчётов

#### 4.3.1. Зависимость сечений резонансного тушения и образования ионной пары от главного квантового числа атома

Обсудим основные черты поведения сечений обоих каналов реакции резонансного опустошения высоковозбуждённых состояний атомов сильнополярными молекулами. В качестве примера рассмотрим столкновения  $Rb(nl)$ ,  $l = 0 - 3$ , с молекулами, параметры которых приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Энергии сродства к электрону  $|\varepsilon_f|$  (в мэВ) и дипольные моменты  $d$  (в дебаях) изучаемых молекул.

Молекула	Формула	$ \varepsilon_f $ , мэВ	$d$ , Д
Этилен сульфит	$C_2H_4SO_3$	8.5 [144]	3.39 [144]
Акрилонитрил	$CH_2CHCN$	10.8 [49]	3.87 [198]
2,2-диметилпропаннитрил	$(CH_3)_3CCN$	12.6 [181]	3.95 [181]
Нитрометан	$CH_3NO_2$	13 [199, 200]	3.46 [198]
Ацетонитрил	$CH_3CN$	18.6 [49]	3.924 [198]
Винилен карбонат	$C_3H_2O_3$	24 [180]	4.59 [180]
Этилен карбонат	$C_3H_4O_3$	49 [180]	5.35 [180]

Рис. 4.1 демонстрирует зависимости  $\sigma^{(a,i)}(n_*)$  для нитрометана (4.1а) и винилен карбоната (4.1б) при различных значениях орбитального квантового числа рубидия  $l = 0, 2, 3$  и фиксированной относительной скорости  $v = 10^{-3}$  ат. ед. Сечения обоих каналов реакции имеют характерный колоколообразный вид, причём максимумы сечений тушения смещены влево, а их величины при разных  $l$  в 5 – 8 раз выше, чем для канала образования ионной пары.

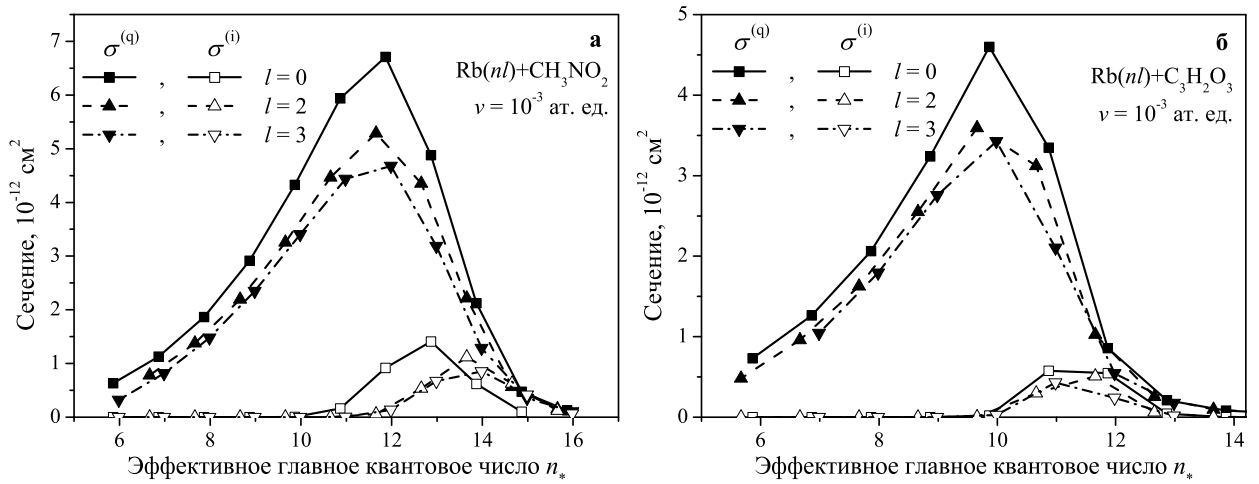


Рис. 4.1: Зависимость сечений резонансного тушения (тёмные символы) и образования ионной пары (светлые символы) от эффективного главного квантового числа  $n_* = n - \delta_l$  в тепловых столкновениях ридберговского атома  $\text{Rb}(nl)$  ( $l = 0, 2, 3$ ) с нитрометаном (а) и винилен карбонатом (б). Результаты получены путём интегрирования системы (4.3) при относительной скорости  $v = 1 \cdot 10^{-3}$  ат. ед.

Спадающая часть зависимости (в области больших  $n_*$ ) определяется стремительным уменьшением значений модуля матричного элемента перехода  $V_{fi}(R)$  с ростом главного квантового числа. При малых  $n_*$  вероятности тушения оказываются близкими к единице в широком диапазоне значений прицельного параметра, и сечения возрастают пропорционально  $n_*^4$  вне зависимости от величины энергии сродства молекулы к электрону (поскольку при  $2n_*^2|\varepsilon_f| \ll 1$   $R_c \approx 2n_*^2$ , а  $\sigma^{(q)} \approx \pi R_c^2$ ). Сечения образования ионной пары в этой области эффективных главных квантовых чисел подавлены из-за малости характерных межатомных расстояний  $R_c$  в точке перехода, приводящей к большой вероятности распада отрицательного иона. По мере роста  $n_*$  и  $R_c$  вклад ширины распада уменьшается и сечения образования ионной пары  $\sigma^{(i)}$  достигают максимума на фоне убывающей зависимости  $\sigma^{(q)}(n_*)$ . Стоит однако заметить, что сечения канала тушения оказываются больше сечений образования ионной пары практически при всех значениях  $n_*$  и занимают более широкую область эффективных главных квантовых чисел.

Положения пиков для канала резонансного тушения оказываются также менее чувствительными к величине орбитального квантового числа. Его величина, как было указано в Главе 2, влияет на модуль  $V_{fi}(R)$  при фиксированном главном квантовом числе. В рамках используемого подхода для формирования стабильного иона необходимо дважды пересечь область неадиабатичности, в то время как для реализации тушения достаточно одного про-

ХОЖДЕНИЯ.

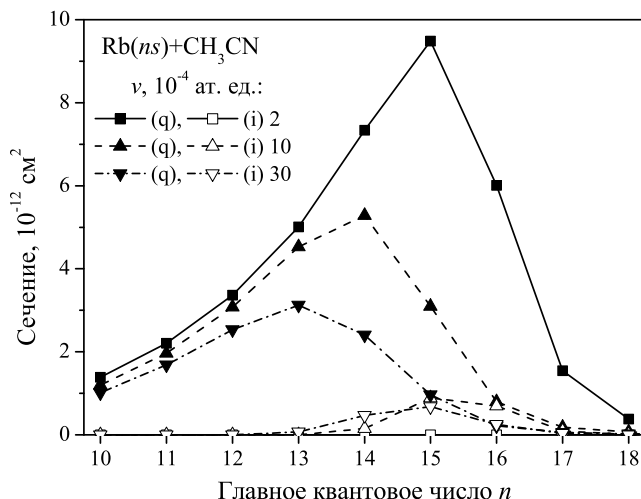


Рис. 4.2: Зависимости от  $n$  сечений резонансного тушения (q) и образования ионной пары (i) в столкновениях  $\text{Rb}(ns)$  с молекулой ацетонитрила для различных относительных скоростей:  $v = 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  ат ед.

На рис. 4.2 рассмотрено изменение профиля сечений  $\sigma^{(q)}(n_*)$  и  $\sigma^{(i)}(n_*)$  с изменением скорости относительного движения частиц в столкновениях  $\text{Rb}(ns)$  и ацетонитрила. Характер зависимостей в целом такой же, как и на рис 4.1: сечения тушения выше сечений образования ионной пары при относительно невысоких главных квантовых числах и сравниваются с ними при прохождении максимума  $\sigma^{(i)}(n_*)$ . При скоростях ниже пороговой (см. (2.15) Главы 2) канал образования ионной пары оказывается подавленным, что видно на примере  $v = 2 \cdot 10^{-4}$  ат ед. Оба канала реакции чувствительны к скорости. По мере её увеличения графики  $\sigma^{(q)}(n_*)$  и  $\sigma^{(i)}(n_*)$  становятся более пологими, величины максимумов спадают, а сами они сдвигаются в сторону меньших  $n_*$ . Это отражает тот факт, что с увеличением относительной скорости взаимодействие частиц становится менее эффективным из-за уменьшения времени взаимодействия. При этом сечения тушения монотонно убывают со скоростью, в то время как скоростная зависимость сечений образования ионной пары оказывается более сложной из-за конкуренции двух каналов реакции. Это обстоятельство может сыграть роль при анализе экспериментальных данных, поскольку измеряют, как правило, не сечения, а относительные величины констант скорости (2.16), а функция распределения по скоростям  $f(v)$  не всегда известна. Тем не менее, сдвиг положения максимума во всём рассматриваемом диапазоне скоростей не превышает  $\Delta n = 2$ . Поэтому можно с достаточно высокой точностью вычислять положения максимумов констант

скорости обоих каналов реакции, даже не зная точной функции распределения  $f(v)$ .

### 4.3.2. Относительные вклады процессов резонансного тушения и образования ионной пары

Продолжая сравнивать вклады каналов тушения и образования ионной пары, рассмотрим графики относительных сечений  $\sigma^{(q)}/(\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)})$ ,  $\sigma^{(i)}/(\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)})$ , представленные на рис. 4.3. На нём изображены результаты, полученные путём интегрирования связанных уравнений (чёрные символы) и в рамках модифицированной теории Ландау–Зинера (белые символы). Рассмотрены три молекулы:  $C_2H_4SO_3$  (линия),  $C_3H_2O_3$  (пунктир) и  $C_3H_4O_3$  (штрихпунктир), энергии сродства к электрону которых составляют 8.5, 24 и 49 мэВ, соответственно; левая и правая панели отвечают случаям  $Rb(ns)$  и  $Rb(nf)$ . Относительная скорость столкновений  $v = 10^{-3}$  ат. ед. выше порога образования ионной пары при всех значениях  $n_*$ , при которых  $\sigma^{(i)}$  существенно ненулевое.

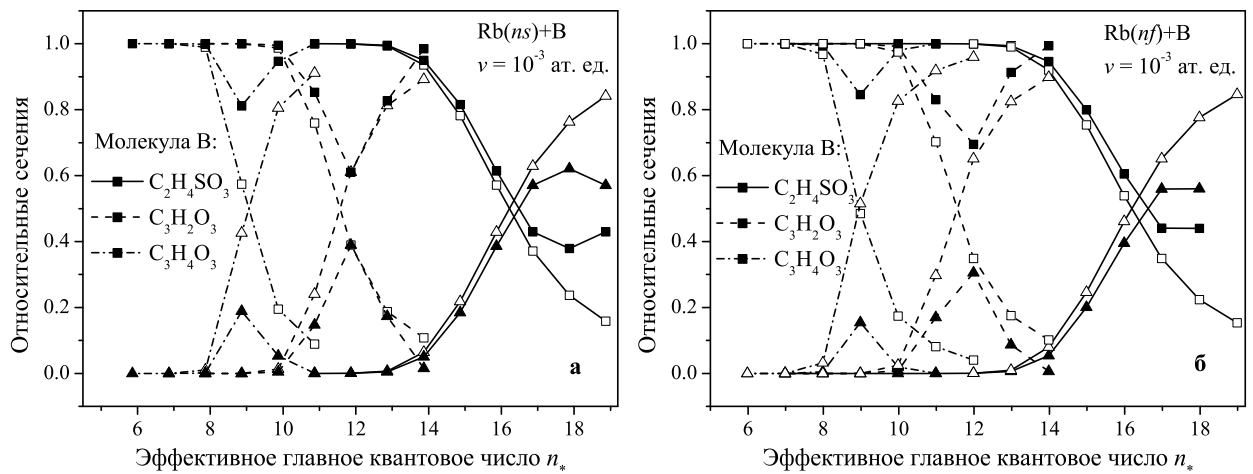


Рис. 4.3: Относительные вклады процессов образования ионной пары (треугольники) и резонансного тушения (квадраты) в полные сечения снятия населённости ридберговских  $nl$ -состояний рубидия в столкновениях с полярными молекулами  $C_2H_4SO_3$ ,  $C_3H_2O_3$  и  $C_3H_4O_3$ . Тёмные символы — результат интегрирования системы (4.3), светлые — использования модифицированного подхода Ландау–Зинера. Относительная скорость  $v = 1 \cdot 10^{-3}$  ат. ед. Панели **а** и **б** соответствуют  $l = 0$  и  $l = 3$ .

При малых значениях  $n_*$  канал тушения полностью подавляет канал образования ионной пары вне зависимости от рассматриваемой пары сталкивающихся частиц. Как уже отмечалось при анализе столкновений ридберговских атомов с атомами щелочноземельных элементов в Главе 2, это связано с



малостью межъядерных расстояний  $R \approx R_c$ , на которых происходит неадиабатический переход, что приводит к большим вероятностям распада ионной пары. Данный результат справедлив для обоих теоретических подходов.

С ростом  $n_*$  ширины распада уменьшаются, и вероятность выживания ионной пары растёт. Однако если в случае модифицированной теории Ландау – Зинера относительный вклад канала образования ионной пары увеличивался монотонно, то применение более точного подхода приводит к спаду этой величины после достижения максимального значения, причём для энергий связи отрицательного иона  $|\varepsilon_f| \geq 20$  мэВ сечения тушения оказываются больше сечений образования ионной пары при любых  $n_*$ . При энергиях связи, меньших (при данной скорости  $v$ ) 20 мэВ, максимум  $\sigma^{(i)}/(\sigma^{(q)} + \sigma^{(i)})$  превышает 1/2. Следует заметить, что он находится на  $\Delta n_* = 1 \div 3$  правее положения пика абсолютного сечения  $\sigma^{(i)}$  и тем более выше координаты максимума сечения тушения. Поэтому даже при малых  $|\varepsilon_f|$  максимальное значение  $\sigma^{(q)}$  превышает аналогичную величину для  $\sigma^{(i)}$  в 5 и более раз.

С ростом  $n_*$  ширина области неадиабатичности, определяемая условием (3.4), уменьшается, причём для меньших энергий связи отрицательного иона это происходит плавнее, чем объясняется лучшее совпадение результатов двух теоретических подходов в области промежуточных  $n_*$ . С другой стороны, нарушение критериев применимости теории Ландау – Зинера приводит, по-видимому, к завышенным значениям сечений образования ионной пары в области спада кривой  $\sigma^{(i)}(n_*)$ , из-за чего относительный вклад сечения при больших  $n_*$  приближается к единице, а не к нулю. Сравнивая рис. 4.1а и 4.1б, можно также заметить, что при малых энергиях связи отрицательных ионов сильнее сказывается влияние орбитального квантового числа  $l_i$  на относительные величины сечений. Действительно, характерные размеры области локализации внешнего электрона в таких молекулярных ионах больше, и интегралы перекрытия в выражении для матричного элемента перехода (4.4) более чувствительны к пространственной структуре волновой функции ридберговского состояния. Результаты расчётов с использованием двух теоретических подходов сильнее отличаются в случае столкновений с  $\text{Rb}(nf)$ . Что касается относительной скорости столкновений, то при её увеличении относительная эффективность канала образования ионной пары увеличивается вследствие меньшего времени взаимодействия сформировавшихся ионов.

Чтобы глубже разобраться в причинах различия результатов двух мето-

дов расчёта, сравним даваемые ими зависимости вероятностей образования ионной пары  $W^{(i)}$  и резонансного тушения  $W^{(q)}$  от прицельного параметра. На рис. 4.4 приведены соответствующие графики для случая взаимодействия  $Rb(ns)$  и  $Rb(nf)$  с винилен карбонатом ( $|\varepsilon_f| = 24$  мэВ). Расчёты выполнены при  $n = 13, 15$  ( $ns$ -состояния,  $n_* = 9.87$  и  $11.87$ ) и  $n_* \approx n = 10, 12$  ( $nf$ -состояния); скорость относительного движения частиц  $10^{-3}$  ат. ед.

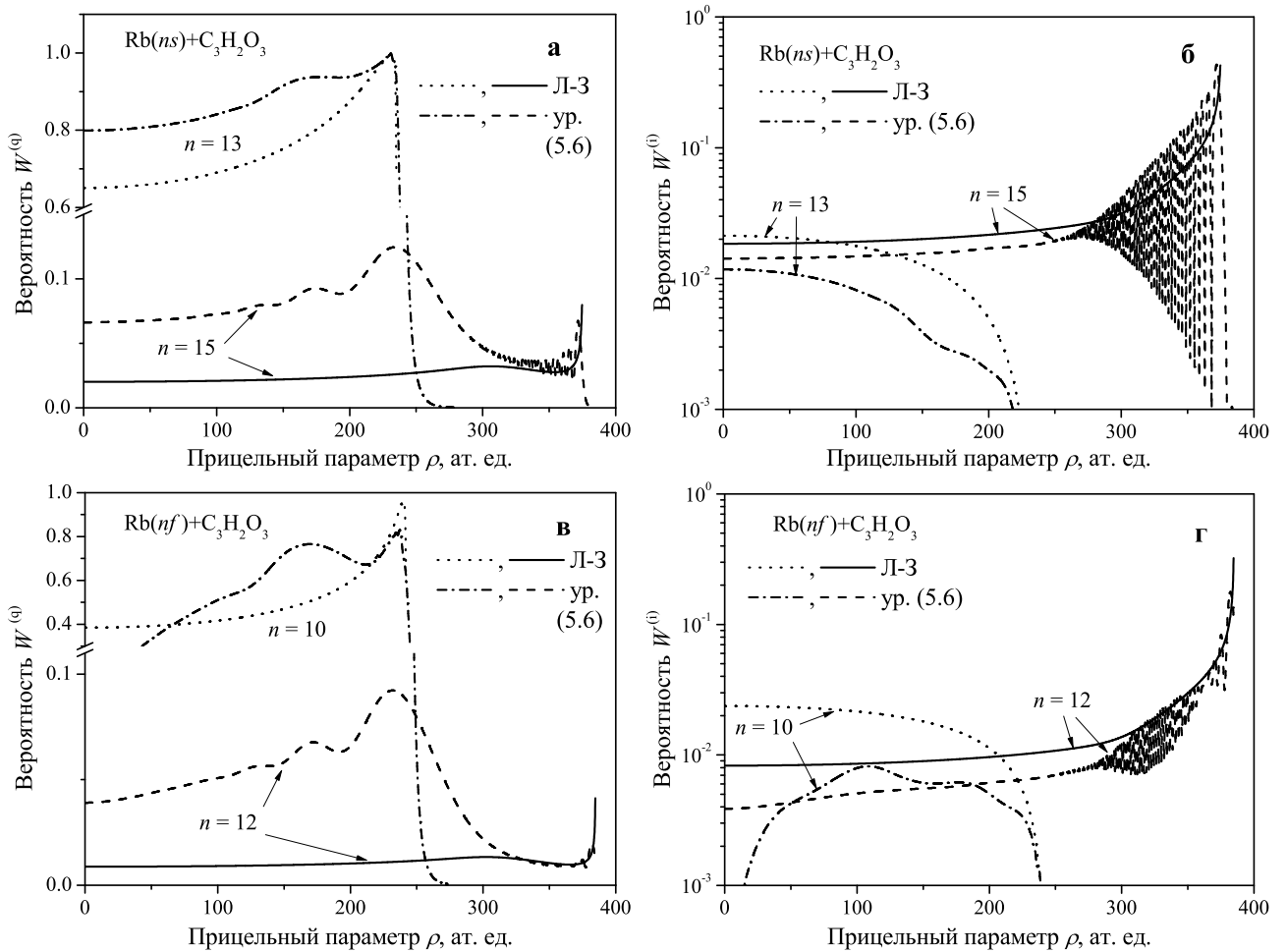


Рис. 4.4: Вероятности процессов резонансного тушения  $W^{(q)}$  (а и в, линейный масштаб) и образования ионной пары  $W^{(i)}$  (б и г, логарифмический масштаб) в зависимости от прицельного параметра  $\rho$  для столкновений  $Rb(ns)$  и  $Rb(nf)$  с винилен карбонатом. Значения  $n$  указаны возле кривых. Скорость столкновений  $v = 10^{-3}$  ат. ед. Обозначение «Л-З» соответствует результатам расчётов вероятностей с использованием модифицированной теории Ландау–Зинера, дополненной вычислением факторов выживания [192], «ур. (4.3)» — решению временных уравнений для амплитуд вероятностей.

Из рис. 4.4а видно, что расчёт по методу Ландау–Зинера в случае  $ns$ -состояний даёт заниженные значения вероятностей тушения во всей области прицельных параметров, за исключением окрестности  $\rho = R_c$ , что приводит к занижению сечений  $\sigma^{(q)}$ . Это различие медленно растёт с увеличением  $n_*$ . Качественно эффект аналогичен случаю столкновений щелочноземель-

ных элементов с циркулярными ридберговскими атомами, рассмотренными в Главе 3, и связан с появлением при более точном описании дополнительного максимума при малых  $\rho$ . Этот максимум есть следствие значительных вариаций матричного элемента перехода на характерных размерах области неадиабатичности и связанных с этим интерференционных эффектов.

На рис. 4.4б приведены зависимости вероятностей образования ионной пары  $W^{(i)}(\rho)$  в столкновениях с участием  $\text{Rb}(ns)$ . Качественно результаты расчётов в рамках модифицированной теории Ландау – Зинера и исходя из решения временных уравнений для амплитуд вероятностей находятся в хорошем согласии. Количественно первый метод завышает значения вероятностей на 30 – 100% в зависимости от главного квантового числа. Это вызвано, главным образом, неучётом возможности распада отрицательного иона в области неадиабатичности. При высоких  $n_*$  наблюдаются осцилляции  $W^{(i)}(\rho)$ , даваемых вторым методом. Они могут быть артефактом модели двух состояний и, вероятнее всего, исчезнут при учёте в системе уравнений сильной связи большего количества ковалентных термов.

Для  $nf$ -состояний рубидия ситуация несколько меняется. При больших  $l$  модуль матричного элемента перехода быстрее убывает с ростом межъядерного расстояния, что приводит к большим изменениям его на характерных размерах области неадиабатических переходов. В результате для  $n = 10$  вероятности тушения, вычисленные по двум методам, в среднем совпадают, хотя при других  $n$ , а также в случае образования ионной пары, могут существенно отличаться. Видно также резкое возрастание вероятностей обоих каналов реакции, вычисленных по методу Ландау – Зинера, при приближении к точке пересечения термов  $\rho \rightarrow R_c$  ( $n = 12$ ). Оно сигнализирует о нарушении критериев применимости метода.

Для полноты картины на рис. 4.5 приводятся графики абсолютных сечений реакций  $\text{Rb}(ns, nf) + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ .

Подобный анализ вероятностей был проведён для двух других молекул, представленных на рис. 4.4. Он показал, что достоверность результатов применения модифицированной теории Ландау – Зинера зависит от энергии сродства молекулы к электрону, и при уменьшении  $|\varepsilon_f|$  совпадение результатов двух подходов в области главных квантовых чисел, представляющих практический интерес, улучшается. Это, как уже отмечалось, может быть связано с увеличением межъядерных расстояний  $R \sim R_c$ , на которых происходит

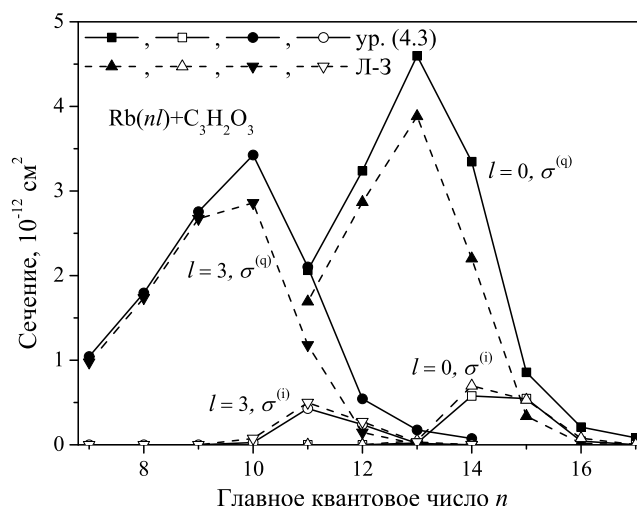


Рис. 4.5: Сечения резонансного тушения  $\sigma^{(q)}(n)$  и образования ионной пары  $\sigma^{(i)}(n)$  в реакциях  $\text{Rb}(ns, nf) + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$ , вычисленные с использованием модифицированной теории Ландау – Зинера («Л-З») и в рамках подхода временных уравнений для амплитуд вероятностей («ур. (4.3)»). Значения  $l$  указаны возле кривых. Скорость столкновений  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

эффективное взаимодействие, и с сужением области неадиабатичности.

В целом было продемонстрировано, что хотя модифицированный подход Ландау – Зинера даёт неплохую качественную оценку абсолютных и относительных сечений резонансных процессов, для надёжного количественного описания необходим корректный учёт динамики неадиабатических переходов.

### 4.3.3. Сравнение теоретических и экспериментальных данных для реакции образования ионной пары

Одним из основных критериев проверки качества теории служит её сравнение с экспериментом. На рис. 4.6 приведено сравнение нормированных констант скорости образования ионной пары  $K^{(i)}(n)/K_{\max}^{(i)}$  в столкновениях  $\text{Rb}(nd)$  с молекулами  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$  с данными источников [180, 181]. Величина константы скорости определялась по формуле (2.16); поскольку точное распределение по скоростям неизвестно, в соответствии с условиями эксперимента, описанными в указанных статьях, вычислялись относительные скорости эффузионного пучка ридберговских атомов и перпендикулярного ему сверхзвукового потока молекул в газе-носителе. Видно, что результаты эксперимента и вычислений для винилена карбоната согласуются с высокой точностью; в случае 2,2-диметилпропаннитрила экспериментальное положение максимума сдвинуто примерно на единицу, что вполне приемлемо, если

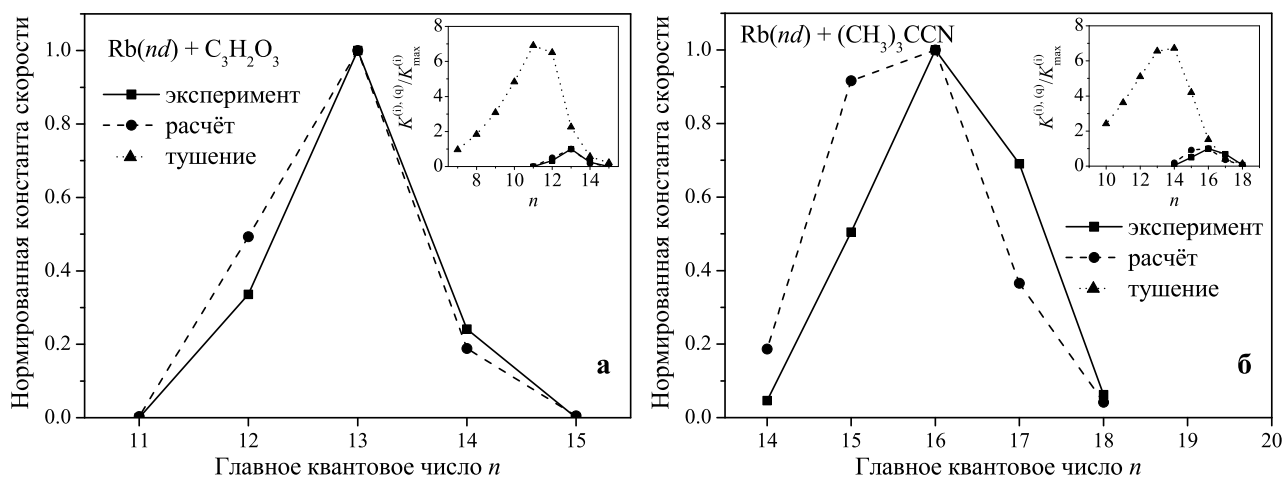


Рис. 4.6: Сравнение результатов расчётов относительной константы скорости  $K^{(i)}(n)/K_{\max}^{(i)}$  реакции образования ионной пары с экспериментальными данными источников [180, 181]: (а)  $\text{Rb}(nd) + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3^-$ , [180]; (б)  $\text{Rb}(nd) + (\text{CH}_3)_3\text{CCN} \rightarrow \text{Rb}^+ + (\text{CH}_3)_3\text{CCN}^-$ , [181]. Расчёты проведены на основе системы связанных уравнений (4.3). На вставках для сравнения приведены нормированные константы скорости реакции резонансного тушения  $K^{(q)}(n)/K_{\max}^{(q)}$ .

взять во внимание погрешность эксперимента, сравнительную простоту нашей теоретической модели, не учитывающей ориентационные эффекты в молекулах, а также то, что значение энергии связи отрицательного иона было определено из данной экспериментальной кривой с помощью эмпирической формулы [49], связывающей положение пика кривой  $K^{(i)}(n)$  и  $|\varepsilon_f|$ , и не проверялось альтернативными экспериментальными либо надёжными расчётными методиками.

К сожалению, на сегодняшний день экспериментальных данных по сечениям канала резонансного тушения не имеется. Для сравнения, а также в надежде на будущие эксперименты мы всё же приводим на вставках к рисункам графики констант скорости этого канала реакции, нормированных на максимальное значение  $K_{\max}^{(i)}$  для канала образования ионной пары  $K^{(q)}(n)/K_{\max}^{(i)}$ . Процесс резонансного тушения оказывается ожидаемо более эффективным, чем образование пары ионов, профиль зависимости  $K^{(q)}(n)$  шире, а его максимум смещён в область меньших главных квантовых чисел.

#### 4.3.4. Связь положения максимума сечения резонансного тушения и энергии сродства молекулы к электрону

Для экспериментального определения энергии связи дипольно-связанного молекулярного иона по положению максимума зависимости сечений (или констант скорости реакции) резонансного тушения от главного квантового чис-

ла удобно иметь простое, но по возможности более надёжное выражение, связывающее эти две величины. Как уже было сказано, подобное выражение для канала образования ионной пары было предложено в работе [49] и успешно применялось её авторами для обработки результатов так называемых RET-экспериментов (Rydberg electron transfer), обнаруживая хорошее согласие с опытными данными метода полевой ионизации либо имея самостоятельное значение в тех случаях, когда другие экспериментальные методики были неприменимы (см. [142, 145, 180, 182–184]). Ниже будет установлена связь между энергией сродства полярной молекулы к электрону и положением максимума сечений резонансного тушения. Поскольку процессы тушения и образования ионной пары являются взаимодополняющими каналами реакции резонансного снятия селективного возбуждения и оба имеют ярко выраженный пик зависимости  $\sigma(n_*)$ , они могут служить альтернативными методами решения задачи нахождения  $|\varepsilon_f|$ .

Предварительно следует сделать два замечания. Во-первых, все расчётные формулы, приведённые выше, содержат в качестве параметра не главное квантовое число  $n$ , а его эффективное значение  $n_*$ . Следовательно, оно должно выступать аргументом искомой зависимости:  $|\varepsilon_f| = |\varepsilon_f|(n_{*\max})$ . Во-вторых, как видно из рис. 4.1, профили сечений зависят от орбитального квантового числа  $l$  начального ридберговского состояния. Однако для  $l = 0 \div 3$  сдвиг положения максимума  $n_{*\max}$  столь мал, что для первичной оценки величины  $|\varepsilon_f|$  его можно не брать во внимание. Поэтому в данном разделе мы концентрируемся на тушении  $ns$ -состояний рубидия.

На рис. 4.7 показаны профили пиков сечений резонансного тушения для шести различных молекул, параметры которых приведены в Табл. 4.1. Эти молекулы были выбраны таким образом, чтобы максимум зависимости  $\sigma^{(q)}(n_*)$  сдвигался приблизительно с единичным шагом. Графики построены для относительной скорости  $v = 10^{-3}$  ат. ед. При малых  $n_*$ , как уже обсуждалось, сечения возрастают примерно как  $n_*^4$ , достигая критической точки, которая определяется величиной  $|\varepsilon_f|$ , и переходя на спад. Рис. 4.7 демонстрирует, что пики выражены довольно ярко, чтобы быть использованными для определения  $|\varepsilon_f|$ , а разрешение по энергии растёт с её уменьшением. Кроме того, от  $|\varepsilon_f|$  сильно зависит и абсолютная величина  $\sigma_{\max}^{(q)}$ : она увеличивается примерно в 5 раз при уменьшении энергии сродства от 49 до 8.5 мэВ.

Как показал рис. 4.2, положения максимумов зависят также от относи-

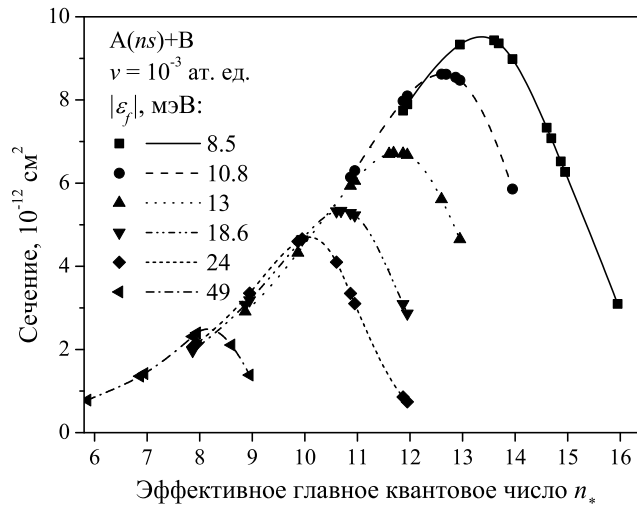


Рис. 4.7: Поведение  $n_*$ -зависимостей сечений резонансного тушения  $\sigma^{(q)}(n_*)$  вблизи максимумов для столкновений атомов Rb, Cs, Li, Ne в ридберговском  $ns$ -состоянии с полярными молекулами из Табл. 4.1. Относительная скорость столкновений  $v = 10^{-3}$  ат. ед.

тельной скорости столкновений, хотя существенный сдвиг  $\Delta n_{* \max} \sim 1$  соответствует изменению скорости почти на порядок. Следует ожидать поэтому, что зная с достаточной точностью среднюю скорость сталкивающихся частиц, можно сделать надёжную оценку энергии связи аниона. С этой целью были проведены расчёты максимальных сечений для трёх значений  $v$ , охватывающих диапазон тепловых скоростей:  $v = 2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  ат. ед. Соответствующие результаты приведены на рис. 4.8 и в Табл. 4.2.

Для точного определения положения максимума величина  $n_*$  должна принимать непрерывный ряд значений. Этому можно достигнуть одним из двух способов: 1) аппроксимируя зависимость  $\sigma(n_*)$ , полученную для столкновений исследуемой молекулы с конкретным ридберговским атомом, непрерывной кривой и находя положение её экстремума (данный подход был применён в работе [49]); 2) вычисляя сечения для ридберговских атомов, обладающих различными квантовыми дефектами, но изменяя  $n$  дискретно. Последнее оправдано, поскольку в рамках рассматриваемого теоретического подхода единственным параметром, определяющим свойства конкретного ридберговского элемента, служит его квантовый дефект. При построении графиков рис. 4.8 были использованы оба способа: вначале был получен дискретный набор точек для столкновений с атомами Cs, Ne, Rb и Li, затем зависимость  $\sigma(n_*)$  интерполировалась кубическим сплайном и находилось положение её максимума  $n_{* \max}$ .

Таблица 4.2. Аппроксимированные значения положений максимумов сечений резонансного ту-

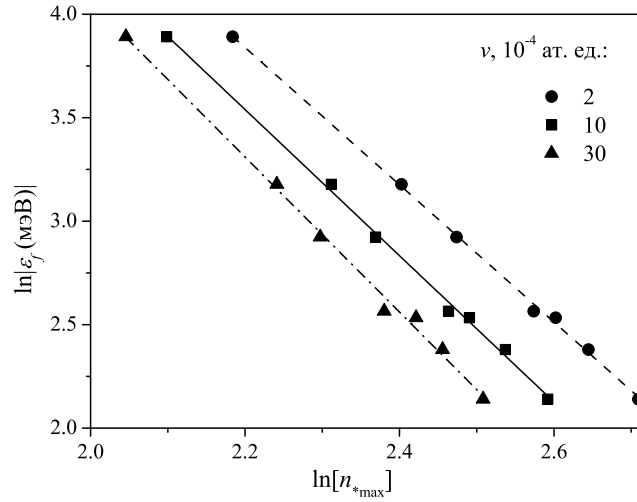


Рис. 4.8: Зависимость энергии связи молекулярного аниона  $|\varepsilon_f|$  от положения максимума сечения резонансного тушения  $\sigma^{(q)}(n_{* \max}) = \max\{\sigma^{(q)}(n_*)\}$ . Относительные скорости сталкивающихся частиц равны  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  ат. ед. (кружки, квадраты и треугольники, соответственно). Символы — результаты вычислений для начального  $ns$ -состояния ридберговского атома; прямые проведены по методу наименьших квадратов (ур. (4.6)).

шения  $n_{* \max}$  для столкновений ридберговского атома в  $ns$ -состоянии с полярными молекулами из Табл. 4.1 при трёх различных скоростях относительного движения  $v$ , а также значения  $|\varepsilon_f|$ , найденные для данных  $n_{* \max}$  по формуле (4.7).

$v, 10^{-4}$ ат. ед.		2	10	30	2	10	30
Молекула	$ \varepsilon_f , \text{мэВ}$	$n_{* \max}(v)$			$ \varepsilon_f (v), \text{мэВ}$		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$	8.5	15.02	13.36	12.28	$8.6 \pm 1.6$	$8.6 \pm 2.4$	$9 \pm 3$
$\text{CH}_2\text{CHCN}$	10.8	14.08	12.64	11.66	$10.6 \pm 2.0$	$10.5 \pm 2.8$	$11 \pm 4$
$(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$	12.6	13.49	12.07	11.26	$12.2 \pm 2.3$	$12 \pm 3$	$12 \pm 5$
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	13	13.12	11.75	10.81	$13.5 \pm 2.5$	$14 \pm 4$	$14 \pm 5$
$\text{CH}_3\text{CN}$	18.6	11.87	10.69	9.95	$19 \pm 3$	$19 \pm 5$	$19 \pm 7$
$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3$	24	11.05	10.09	9.40	$24 \pm 4$	$23 \pm 6$	$24 \pm 9$
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$	49	8.88	8.15	7.735	$49 \pm 8$	$49 \pm 12$	$49 \pm 17$

Точки на рис. 4.8 ложатся на прямые в двойном логарифмическом масштабе. Найденные зависимости описываются простой формулой:

$$\ln |\varepsilon_f| = \ln E_0 - \kappa \ln(n_{* \max}), \quad (4.6)$$

либо, переходя от логарифмов к абсолютным значениям,

$$|\varepsilon_f| = \frac{E_0}{(n_{* \max})^\kappa}. \quad (4.7)$$

Значения параметров  $E_0$  и  $\kappa$  были вычислены по методу наименьших квадратов и приводятся в Таблице 4.3 для указанных выше скоростей. Их сравнение показывает, что вариация скорости более чем на порядок величины приводит к изменению параметров не более чем на  $\sim 10\%$ . Таким образом,



можно утверждать, что использование выражения (4.7) даст возможность довольно точно определить  $|\varepsilon_f|$  даже в том случае, когда относительная скорость теплового движения частиц в эксперименте известна лишь приближённо. Из графиков рис. 4.8 и Табл. 4.3 также следует, что увеличение скорости приводит к увеличению угла наклона прямой и росту погрешностей, поэтому предпочтительными являются скорости  $v \lesssim 10^{-3}$  ат. ед.

Таблица 4.3. Параметры  $E_0$  и  $\kappa$ , определяющие связь между энергией сродства молекул к электрону  $|\varepsilon_f|$  и положением максимума  $n_{*\max}$  зависимости сечений резонансного тушения от  $n_*$  при различных относительных скоростях столкновений  $v$ .

$v, 10^{-4}$ ат. ед.	$\ln(E_0, \text{мэВ})$	$\kappa$
2	$11.14 \pm 0.13$	$3.32 \pm 0.05$
10	$11.31 \pm 0.19$	$3.53 \pm 0.08$
30	$11.6 \pm 0.3$	$3.75 \pm 0.11$

Подытоживая, простое полуэмпирическое выражение (4.7), полученное в данном разделе, может служить дополнительным способом экспериментального определения энергии связи дипольно-связанных молекулярных анионов. В его пользу свидетельствует также тот факт, что абсолютные значения сечений резонансного тушения в 4 – 8 раз выше, чем соответствующие величины для процесса образования ионной пары, и менее чувствительны к орбитальному квантовому числу начального ридберговского состояния.

#### 4.4. Выводы

В данной главе проведено теоретическое описание и выполнены численные расчёты сечений резонансного опустошения ридберговских состояний атомов в тепловых столкновениях с молекулами, способными образовать дипольно-связанный отрицательный ион с малой энергией связи. Использованный здесь теоретический подход базируется на решении системы уравнений сильной связи с использованием точного выражения для матричного элемента перехода между ионным и начальным ковалентным термами образующейся в ходе столкновения квазимолекулы. Он позволяет эффективно учесть многоканальность задачи, то есть возможность распада аниона на один из множества ковалентных электронных термов, а также дальнедействующую часть взаимодействия электрона с возмущающей молекулой (дипольный потенциал). Разработанный подход обобщает модифицированный подход Ландау – Зинера, описанный в Главе 2, на случаи, когда последний оказывается непри-

менимым, а в области его применимости содержит полученные с его помощью результаты в качестве частного случая.

Продемонстрировано хорошее количественное согласие результатов расчётов, выполненных в рамках использованного в данной главе общего подхода, с имеющимися экспериментальными данными по константам скоростей реакции образования ионной пары. Это подтверждает состоятельность и адекватность такого подхода для решения задач о вычислении сечений и констант скоростей реакций переноса слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов с сильнополярными молекулами.

Проведено детальное численное исследование сечений канала резонансного тушения, который, в отличие от альтернативного канала образования пары ионов, ранее для полярных молекул исследован не был. В результате установлено, что зависимость сечения процесса от главного квантового числа ридберговского состояния является колоколообразной. Профиль сечения резонансного тушения  $\sigma^{(q)}(n)$  в зависимости от главного квантового числа оказывается уширенным по сравнению с каналом образования ионной пары, а соответствующие сечения в максимуме  $\sigma_{\max}^{(q)}$  в несколько раз превышают таковые для последнего и оказываются смещёнными в область меньших  $n$ . С увеличением относительной скорости столкновений координаты пиков  $n_{\max}$  обоих каналов реакции смещаются влево, хотя изменение скорости на порядок величины приводит к смещению приблизительно на единицу. Ещё менее чувствительными оказываются величины и положения пиков к величине орбитального квантового числа начального состояния высоковозбуждённого атома. Напротив, при уменьшении энергии связи отрицательного иона величины сечений и положения максимумов пиков резко возрастают.

Получено полуэмпирическое выражение, связывающее энергию сродства сильнополярных молекул к электрону с положением максимума в зависимости сечения резонансного тушения от эффективного главного квантового числа  $n_*$ . На основе этого выражения предложен эффективный спектроскопический метод определения энергии связи дипольно-связанных анионов, являющийся дополнительным к известному в литературе способу, основанному на резонансном переносе электрона (RET-technique).

# Заключение

Основные результаты диссертации можно сформулировать следующим образом:

**1.** Разработаны оригинальные методики и численные алгоритмы расчёта динамики процессов переноса слабосвязанного электрона при тепловых столкновениях высоковозбуждённых атомов с нейтральными частицами с малым сродством к электрону. В рамках использованного подхода учтена возможность распада образующегося в ходе столкновения отрицательного иона в кулоновском поле положительного ионного остова ридберговского атома и корректно описаны эффекты дальнедействующего взаимодействия электрона с нейтральным остовом аниона. Проведено обобщение развитых ранее моделей переноса электрона на случай, когда модифицированная теория Ландау – Зинера, дополненная расчётами факторов выживания аниона, оказывается неприменимой.

**2.** Выполнены детальные численные расчёты сечений и констант скоростей образования ионной пары и резонансного тушения ридберговских уровней для процессов столкновения высоковозбуждённых атомов щелочных металлов с атомами  $\text{Ca}(4s^2)$ ,  $\text{Sr}(5s^2)$  и  $\text{Ba}(6s^2)$ . Выяснено, что зависимости сечений обоих каналов реакции от эффективного главного квантового числа имеют колоколообразный характер. Показано, что процесс тушения преобладает при малых  $n_*$  и даёт сравнимый вклад с каналом образования ионной пары, когда соответствующие сечения  $\sigma^{(i)}(n_*)$  достигают максимума. При дальнейшем росте  $n_*$  доминирует канал образования ионной пары.

**3.** Изучено поведение величин и положений максимумов в зависимостях сечений резонансного тушения и образования ионной пары от эффективного главного квантового числа ридберговского состояния при изменении его орбитального момента и относительной скорости столкновения. Установлено, что положения и величины максимумов имеют слабую зависимость от ор-

битального момента при малых  $l = 0 - 3$  и значительно уменьшаются при больших значениях  $l \sim n-1$ . С увеличением скорости столкновения атомов величины сечений спадают, а максимумы сдвигаются в сторону меньших  $n_*$ .

4. Проведены расчёты вероятностей и сечений резонансного тушения ридберговских состояний с большими значениями орбитального момента  $l = n-1$  и фиксированным значением магнитного квантового числа  $m$ , а также исследованы ориентационные эффекты в столкновениях атомов  $\text{Li}(nlm)$  с атомами  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$ . Показано, что зависимости сечений  $\sigma^{(q)}$  от величины  $m$  имеют ярко выраженные максимумы при  $|m| = n-1$ , что соответствует циркулярному состоянию. В зависимостях сечений тушения от угла  $\alpha$  между осью квантования и вектором относительной скорости атомов минимумы и максимумы возникают соответственно при  $\alpha = \pi/2$  и  $\alpha = 0$ . Значения сечений  $\sigma_{\min}^{(q)}$  и  $\sigma_{\max}^{(q)}$  отличаются при этом в 1.4 – 1.5 раза. Результаты указывают на увеличение устойчивости циркулярных состояний по отношению к резонансному тушению нейтральными частицами по сравнению с  $nl$ -состояниями с теми же значениями  $n$  и малыми значениями  $l$  ( $l \ll n$ ).

5. Разработанные методики обобщены на случай резонансных процессов переноса электрона при столкновениях ридберговских атомов с полярными молекулами, способными к образованию дипольно-связанных анионов. На основе расчётов дано количественное объяснение имеющихся экспериментальных данных по процессам образования ионной пары. Установлен доминирующий характер канала резонансного тушения в опустошении ридберговских состояний сильнополярными молекулами.

6. Получена простая полуэмпирическая формула, устанавливающая соотношение между энергией связи дипольно-связанного аниона и положением максимума в зависимости сечения резонансного тушения ридберговского состояния атома сильнополярной молекулой от эффективного главного квантового числа  $n_*$ . На этой основе предложен эффективный спектроскопический способ определения малых значений энергии сродства к электрону полярных молекул и кластеров по экспериментальным данным для зависимостей сечений тушения ридберговских состояний от величины  $n_*$ . Полученные результаты создают теоретическую основу для постановки экспериментов, направленных на изучение новых эффективных механизмов столкновительного опустошения ридберговских состояний атомов нейтральными частицами.

## Благодарности

Работа выполнена на кафедре квантовой радиофизики Факультета общей и прикладной физики МФТИ(ГУ). Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Владимиру Сергеевичу Лебедеву за постоянную помощь, направление и поддержку на протяжении всего времени выполнения работы. Автор весьма признателен своему научному консультанту и соавтору публикаций Александру Александровичу Нарицу за ценные идеи и советы, а также старшему научному сотруднику теоретического сектора отделения Оптики ФИАН Алексею Дмитриевичу Кондорскому за консультации и помощь, оказанную в овладении эффективными численными методами расчётов. Автору приятно выразить искреннюю благодарность всем сотрудникам кафедры «Квантовая радиофизика» МФТИ и сотрудникам Оптического отдела ФИАН, руководимого А.В. Масаловым, за интерес к работе и конструктивное обсуждение полученных в диссертации результатов.

# Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Перенос слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами. II. Образование ионной пары и резонансное тушение уровней  $Rb(nl)$  и  $Ne(nl)$  атомами Ca, Sr и Ba / А. А. Нарич, Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев // ЖЭТФ – 2013. – Том 144. – No 4. – сс. 699-717.
2. Comparative studies of ion-pair formation and resonant quenching processes in collisions of Rydberg atoms with the alkaline-earth atoms / А. А. Narits, Е. S. Mironchuk, V. S. Lebedev // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2014. – Vol. 47. – No 1. – 015202.
3. Collisional destruction of circular Rydberg states by atoms with small electron affinities / Е. S. Mironchuk, А. А. Narits, V. S. Lebedev // The European Physical Journal D – 2014. – Vol. 68: 368. – 11 pages.
4. О механизмах тушения ридберговских состояний атомов при столкновениях с атомами щелочноземельных элементов / Е. С. Мирончук, А. А. Нарич // Краткие сообщения по физике – 2015. – Том 42. – No 3. – сс. 25-35 [Bulletin of the Lebedev Physics Institute – 2015. – Vol. 42. – No. 3. – pp. 81-87].
5. Взаимодействие ридберговских атомов в циркулярных состояниях с атомами щелочноземельных элементов  $Ca(4s^2)$  и  $Sr(5s^2)$  / Е. С. Мирончук, А. А. Нарич, В. С. Лебедев // ЖЭТФ – 2015. – Том 148. – вып. 5(11). – сс. 914-930.
6. Resonant quenching of Rydberg atomic states by highly polar molecules / А. А. Narits, Е. S. Mironchuk, V. S. Lebedev // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2016. – Vol. 49 – No. 12. – 124001.

## Тезисы докладов на конференциях и симпозиумах:

1. Е. С. Мирончук, А. А. Нарич, В. С. Лебедев. Тушение ридберговских состояний атомов при медленных столкновениях с атомами щелочноземельных элементов. – В сборнике трудов 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе» – 10 - 30 ноября 2011 г. – сс. 149-150.
2. E. S. Mironchuk, A. A. Narits, V. S. Lebedev. Collisional quenching of Rydberg atomic states by the ground-state alkaline-earth atoms. – 44th Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS) – University of Gothenburg, Sweeden – July 9 - 13, 2012. – Book of Abstracts – PO-043. – P. 118.
3. Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев, А. А. Нарич, А. Д. Кондорский. Механизмы столкновительного тушения ридберговских атомных состояний атомами с малой энергией сродства к электрону. – В сборнике трудов 55-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных, естественных и технических наук в современном информационном обществе» – 22 - 25 ноября 2012 г. – сс. 64-66.
4. Е. С. Мирончук, А. А. Нарич, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев. Столкновительное тушение ридберговских состояний атомов атомами щелочноземельных элементов. – XIV Школа молодых ученых «Актуальные проблемы физики» – Звенигород – 11 - 15 ноября 2012 г. – сс. 155-156. – [http://sites.lebedev.ru/u-nk/show.php?page\\_id=2977](http://sites.lebedev.ru/u-nk/show.php?page_id=2977).
5. А. А. Нарич, Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев. Образование ионной пары и столкновительное тушение ридберговских уровней атомов щелочных металлов атомами щелочноземельных элементов Ca, Sr и Ba. – В сборнике тезисов докладов XX конференции по фундаментальной атомной спектроскопии (ФАС-XX) – Воронеж – 23 - 27 сентября 2013 г. – сс. 234-236. – <http://fas.vsu.ru/Abstracts.pdf>.
6. Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев, А. А. Нарич. Опустошение ридберговских уровней атомов в столкновениях с атомами щелочноземельных элементов. – В сборнике трудов V Всероссийской молодёжной конференции

по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики – Москва, ФИАН – 10 - 15 ноября 2013г. – с. 56. – [http://sites.lebedev.ru/unik/show.php?page\\_id=3135](http://sites.lebedev.ru/unik/show.php?page_id=3135).

7. E. S. Mironchuk. Resonant electron-transfer processes in collisions of Rydberg atoms with electron-attaching neutral targets. – First International Moscow Institute of Physics and Technology (Moscow, Russia) - University of Electro-Communications (Tokyo, Japan) Workshop (MIPT-UEC): Atomic, Molecular and Optical Physics – Moscow, Russia – October 30 - November 1, 2013. – MIPT-UEC International Workshop Program.
8. E. S. Mironchuk. Destruction of circular Rydberg states in thermal collisions with atoms possessing small electron affinities. – Second MIPT - UEC Joint Workshop on Optical Science – University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo, Japan – October 16 - 21, 2014. – Book of Abstracts – P. 17.
9. Е. С. Мирончук, А. А. Нарлиц, В. С. Лебедев. Резонансное взаимодействие атомов в циркулярных ридберговских состояниях с нейтральными частицами. – В сборнике трудов XV Школы молодых ученых «Актуальные проблемы физики» – ФИАН-Москва – 16 - 20 ноября 2014 г. – РИИС ФИАН – сс. 174-175.
10. Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев, А. А. Нарлиц. Исследование устойчивости циркулярных ридберговских состояний к столкновительному разрушению нейтральными атомами. – В сборнике трудов 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П.Л.Капицы «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» – 24 - 29 ноября 2014 г. – сс. 54-55.
11. E. S. Mironchuk, A. A. Narits, V. S. Lebedev. Resonant quenching of Rydberg atomic states by alkaline-earth atoms and strongly polar molecules. – III International Workshop MIPT - UEC: Atomic, Molecular and Optical Physics – Moscow Institute of Physics and Thechnology - P.N. Lebedev Physical Institute, Moscow, Russia – October 20 - 23, 2015 – Book of Abstracts – P. 18.
12. Е. С. Мирончук, А. А. Нарлиц, В. С. Лебедев. Резонансное тушение ридберговских состояний атомов сильно полярными молекулами с малым



средством к электрону. – Тезисы докладов на 6 Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» – ФИАН, Москва – 15-20 ноября 2015 г. – с. 69.

13. Е. С. Мирончук, А. А. Нариз, В. С. Лебедев. Опустошение циркулярных ридберговских состояний атомов атомами щелочноземельных элементов  $\text{Ca}(4s^2)$  и  $\text{Sr}(5s^2)$ . – В сборнике трудов 58-й научной конференции МФТИ с международным участием «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» – Москва - Долгопрудный - Жуковский – 23 - 28 ноября 2015 г. – <http://conf58.mipt.ru/static/prog.html>.

## Список использованной литературы

- [1] Rydberg Atoms / Т. F. Gallagher. // Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [2] Physics of Highly Excited Atoms and Ions / V. S. Lebedev, I. L. Beigman // Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- [3] Ридберговские состояния атомов и молекул и элементарные процессы с их участием / Г. В. Голубков, Г. К. Иванов // М.: Книжный дом «Либроком», 2009.
- [4] Cold and ultracold Rydberg atoms in strong magnetic fields / Т. Pohl, Н. R. Sadeghpour, P. Schmelcher // Physics Reports – 2009. – Vol. 484. – pp. 181-229.
- [5] Observation of ultralong-range Rydberg molecules / V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J. P. Shaffer, R. Löw, T. Pfau // Nature (London) – 2009. – Vol. 458. – pp. 1005-1008.
- [6] Динамика волновых пакетов высоковозбужденных состояний атомов и молекул / И. Ш. Авербух, Н. Ф. Перельман // УФН – 1991. – Т. 161. – No. 7. – сс. 41–81.
- [7] Observation of Rydberg blockade between two atoms / E. Urban, Т. A. Johnson, Т. Henage, L. Isenhower, D. D. Yavuz, Т. G. Walker, M. Saffman // Nature Phys. – 2009. – Vol. 5. – pp. 110–114.
- [8] Observation of collective excitation of two individual atoms in the Rydberg blockade regime / A. Gäetan, Y. Miroshnychenko, Т. Wilk, A. Chotia, M. Viteau, D. Comparat, P. Pillet, A. Browaeys, P. Grangier // Nature Phys. – 2009. – Vol. 5. – pp. 115–118.
- [9] A Rydberg quantum simulator / H. Weimer, M. Müller, I. Lesanovsky, P. Zoller, H. P. Büchler // Nat. Phys. – 2010. – Vol. 6. – P. 382.

- [10] Quantum nonlinear optics with single photons enabled by strongly interacting atoms / T. Peyronel, O. Firstenberg, Qi-Yu Liang, S. Hofferberth, A. V. Gorshkov, T. Pohl, M. D. Lukin, V. Vuletic // Nature – 2012. – Vol. 488. – P. 57.
- [11] Quantum information with Rydberg atoms / M. Saffman, T.G. Walker, K. Mølmer // Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – P. 2313.
- [12] Экспериментальная квантовая информатика с одиночными атомами и фотонами / И. И. Рябцев, И. И. Бетеров, Д. Б. Третьяков, В. М. Энтин, В. Л. Курочкин, А. В. Зверев, И. Г. Неизвестный // Вестник РАН – 2013. – Т. 83. – No 7. – сс. 606-615.
- [13] Coherent control of mesoscopic atomic ensembles for quantum information / I. I. Beterov, M. Saffman, V. P. Zhukov, D. B. Tretyakov, V. M. Entin, E. A. Yakshina, I. I. Ryabtsev, C. W. Mansell, C. MacCormick, S. Bergamini, M. P. Fedoruk // Laser Physics – 2014. – Vol. 24. – P. 074013.
- [14] Millimeter-wave spectroscopy of cold Rb Rydberg atoms in a magneto-optical trap: Quantum defects of the  $ns$ ,  $np$ , and  $nd$  series / W. Li, I. Mourachko, M. W. Noel, T. F. Gallagher // Phys. Rev. A – 2003. – Vol. 67. – P. 052502.
- [15] Спектроскопия трехфотонного лазерного возбуждения холодных ридберговских атомов рубидия в магнитооптической ловушке / В. М. Энтин, Е. А. Якшина, Д. Б. Третьяков, И. И. Бетеров, И. И. Рябцев // ЖЭТФ – 2013. – Т. 143. – В. 5 – сс. 831-843.
- [16] Radio Recombination Lines: 25 years of Investigations / eds. M.A.Gordon and R.L.Sorochenko // Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London – 1990.
- [17] Rydberg atoms in astrophysics / Yu. N. Gnedin, A. A. Mihajlov, Lj. M. Ignjatović, N. M. Sakan, V. A. Srećković, M. Yu. Zakharov, N. N. Bezuglov, A. N. Klycharev // New Astronomy Reviews – 2009. – Vol. 53. – Iss. 7–10. – pp. 259–265.
- [18] Atomic Astrophysics and Spectroscopy / A. K. Pradhan, S. N. Nahar // Cambridge University Press, Cambridge – 2011.

- [19] Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы / Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов // М.: Наука, 1982.
- [20] Элементарные процессы в плазме щелочных металлов / А. Н. Ключарев, М. Л. Янсон // Москва: Энергоатомиздат, 1988.
- [21] Плазменные лазеры / Л. И. Гудзенко, С. И. Яковленко // М.: Атомиздат, 1978.
- [22] Лазеры на конденсированных и сжатых газах / Н. Г. Басов, В. А. Данилычев // УФН – 1986. – Т. 148. – сс. 55-100.
- [23] Энциклопедия низкотемпературной плазмы: Серия Б «Справочные приложения, базы и банки данных». Т. XI-4. Газовые и плазменные лазеры / Федеральная целевая программа «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы» Ред. В. Е. Фортов; Отв. ред. С. И. Яковленко // М.: Физматлит, 2005. – 820 с.
- [24] Возбуждение атомов и уширение спектральных линий / Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков // М.: Наука, 1979.
- [25] Возбужденные атомы / Б. М. Смирнов // М.: Энергоатомиздат, 1982; УФН – 1980. – Т. 131. – с. 577.
- [26] Atoms in Astrophysics / eds. P. G. Burke et al // Plenum Press, New York and London – 1983.
- [27] Theory of collisions between charged particles and highly excited atoms / I. Percival, D. Richards // Adv. Atom. Molec. Phys. – 1975. – Vol. 11. – P. 1.
- [28] Quantum defect theory / M. J. Seaton // Rep. Prog. Phys. – 1983. – Vol. 46. – P. 167.
- [29] Ридберговские состояния атомов и молекул / под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга // М.: Мир, 1985.
- [30] Сильно возбужденные атомы / Д. Клеппнер, М. Литтман, М. Циммерман // УФН – 1982. – Т. 137 – сс. 339–360.
- [31] Collision theory of Rydberg atoms with neutral and charged particles / I. L. Beigman, V. S. Lebedev // Phys. Rep. – 1995. – Vol. 250. – P. 95.

- [32] Высоковозбужденный атом в электромагнитном поле / Н. Б. Делоне, В. П. Крайнов, Д. Л. Шепелянский // УФН – 1983. – Т. 1406. – сс. 355-392.
- [33] Hydrogen atom in monochromatic field: chaos and dynamical photonic localization / G. Casati, I. Guarneri, D. L. Shepelyansky // IEEE J. Quant. Electr. – 1988. – Vol. 24 – P. 1420.
- [34] Radiative properties of Rydberg atoms in resonant cavities / S. Haroche, J. Raimond // Adv. Atom. Molec. Phys. – 1985. – Vol. 20. – P. 347.
- [35] Спонтанное и вынужденное излучение ридберговского атома в резонаторе / И. М. Бетеров, П. Б. Лернер // УФН – 1989. – Т. 159. – с. 665.
- [36] Colloquium: Manipulating quantum entanglement with atoms and photons in a cavity / J. M. Raymond, M. Brune, S. Haroche // Rev. Mod. Phys. – 2001. – Vol. 73. – pp. 565-582.
- [37] Лазерная фотоионизационная спектроскопия / В. С. Летохов // Москва: Наука, 1983.
- [38] Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения / В. С. Летохов, В. П. Чеботаев // Москва: Наука, 1990.
- [39] Универсальная двумерная кинетика заселенностей ридберговских атомов в плазме / М. Б. Кадомцев, М. Г. Левашова, В. С. Лисица // Письма в ЖЭТФ – 2007. – Т. 85. – с. 599.
- [40] Квазиклассическая теория радиационно-столкновительного каскада в ридберговском атоме / М. Б. Кадомцев, М. Г. Левашова, В. С. Лисица // ЖЭТФ – 2008. – Т. 133. – с. 735.
- [41] Rydberg gas theory of a glow discharge plasma: I. Application to the electrical behaviour of a fast flowing glow discharge plasma / R. S. Mason, D. J. Mitchell, P.M. Dickinson // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 12 – P. 3698.
- [42] Influence of inelastic Rydberg atom–atom collisional process on kinetic and optical properties of low-temperature laboratory and astrophysical plasmas / A. N. Klyucharev, N. N. Bezuglov, A. A. Mihajlov, Lj. M. Ignjatović // J. Phys.: Conference Series – 2010. – Vol. 257. – Iss. 012027.

- [43] Observation of a Rydberg Series in  $H^+H^-$ : A Heavy Bohr Atom / M. O. Vieitez, T. I. Ivanov, E. Reinhold, C. A. de Lange, W. Ubachs // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 163001.
- [44] Rydberg Trimers and Excited Dimers Bound by Internal Quantum Reflection / V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J. B. Balewski, J. P. Shaffer, R. Löw, T. Pfau, W. Li, J. Stanojević, T. Pohl, J. M. Rost // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105. – 163201.
- [45] Heavy Rydberg states / E. Reinhold, W. Ubachs // Mol. Phys. – 2005. – Vol. 103. – P. 1329.
- [46] Lifetimes of heavy-Rydberg ion-pair states formed through Rydberg electron transfer / M. Cannon, C. H. Wang, F. B. Dunning, C. O. Reinhold // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 133. – P. 064301.
- [47] Electric-field-induced dissociation of heavy Rydberg ion-pair states / C. O. Reinhold, S. Yoshida, F. B. Dunning // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 134. – P. 174305.
- [48] Universal deceleration of highly polar molecules / M. Hamamda, P. Pillet, H. Lignier, D. Comparat // New J. Phys. – 2015. – Vol. 17 – P. 045018.
- [49] Determination of electron binding energies of ground-state dipole-bound molecular anions / C. Desfrancois // Phys. Rev. A – 1995. – Vol. 51. – No. 5. – P. 3667.
- [50] Formation of  $Ca^-$  ions by charge transfer from Rydberg atoms / I.I. Fabrikant // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1998. – Vol. 31. – P. 2921.
- [51] Quenching of Rydberg states by atoms with small electron affinities / I. I. Fabrikant, V. S. Lebedev // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 1521.
- [52] Orientation effects in thermal collisions between "circular"–Rydberg-state atoms and ground-state helium / E. de Prunelé // Phys. Rev. A – 1985. – Vol. 31. – P. 3593.

- [53] *m*- and *l*-Changing Collisions of High-Rydberg Atoms with Rare-Gas Atoms / T. Yoshizawa, M. Matsuzawa // J. Phys. Soc. Japan – 1985. – Vol. 54. – P. 918.
- [54] Recent advances in Rydberg physics using alkaline-earth atoms / F. B. Dunning, T. C. Killian, S. Yoshida, J. Burgdörfer // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2016. – Vol. 49. – 112003.
- [55] Spectroscopy of Rydberg Atoms at  $n > 500$  / J. Neukamner, H. Rinenberg, K. Vietzke et al. // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59. – P. 26.
- [56] Studies of Electron-Molecule Scattering at Microelectronvolt Energies Using Very-High- $n$  Rydberg Atoms / M. T. Frey, S. B. Hill, K. A. Smith, F. B. Dunning, I. I. Fabrikant // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75. – No 5. – P. 810–813.
- [57] Гигантские атомы в космосе / Р. Л. Сороченко, А. Е. Саломонович // Природа – 1987. – No 11. – С. 82.
- [58] А. Далгарно. Ридберговские атомы в астрофизике // Ридберговские состояния атомов и молекул: Пер. с англ. / Под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга. М.: Мир – 1985. – С. 9.
- [59] Sullo spostamento per pressione dei termini elevati delle serie spettrali. (On the Pressure Displacement of Higher Terms in Spectral Series.) / E. Fermi // Nuovo Cimento – 1934. – Vol. 11. – P. 157.
- [60] Атомные и молекулярные процессы / Под ред. Д.Бейтса // М.: Мир – 1964.
- [61] Very low energy electron attachment to SF<sub>6</sub> clusters / C. Desfrancois, N. Khelifa, J. P. Schermann // J. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 91. – P. 5853.
- [62] Electron transfer collisions between small water clusters and laser-excited Rydberg atoms / C. Desfrancois, N. Khelifa, A. Lisfi, J. P. Schermann, J. G. Eaton, K. H. Bowen // J. Chem. Phys. – 1991. – Vol. 95. – P. 7760.
- [63] Millimeter spectroscopy in sodium Rydberg states: Quantum-defect, fine-structure, and polarizability measurements / C. Fabre, S. Haroche, P. Goy

- // Phys. Rev. A – 1978. – Vol. 18. – P. 229; Phys. Rev. A – 1980. – Vol. 22. – P. 778.
- [64] High-resolution two-photon millimetre spectroscopy in sodium Rydberg states: possible applications to metrology / P. Goy, C. Fabre, M. Gross, S. Haroche // J.Phys. B: At. Mol. Phys. – 1980. – Vol. 13. – P. L83.
- [65] Collisional cross-sections measurement of ultracold caesium Rydberg states / Z.-G. Feng, L.-J. Zhang, H. Zhang, J.-M. Zhao, C.-Y. Li, S.-T. Jia // EPL – 2010. – Vol. 92. – P. 13002.
- [66] Collisional depopulation of Rydberg P states of rubidium at thermal energies / F. Gounand, P. R. Fournier, J. Berlande // Phys. Rev. A – 1977. – Vol. 15. – P. 2212.
- [67] Collisional properties of highly excited rubidium atoms / M. Hugon, F. Gounand, P. R. Fournier, J. Berlande // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1979. – Vol. 12. – No 16. – P. 2707.
- [68] Circular Rydberg-state spectroscopy / J. Liang, M. Gross, P. Goy, S. Haroche // Phys. Rev. A – 1986. – Vol. 33. – No. 6. – P. 4437.
- [69] Inhibited Spontaneous Emission / D. Kleppner // Phys. Rev. Lett. – 1981. – Vol. 47 – P. 233.
- [70] Electron Capture from Circular Rydberg Atoms / S. B. Hansen, T. Ehrenreich, E. Horsdal-Pedersen, K. B. MacAdam, L. J. Dubé // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71. – P. 1522.
- [71] Inhibited Spontaneous Emission by a Rydberg Atom / R. G. Hulet, E. S. Hilfer, D. Kleppner // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – No. 20. – P. 2137.
- [72] Classical and quantum-mechanical dynamics of a quasiclassical state of the hydrogen atom / Z. Dačić Gaeta, C. R. Stroud Jr. // Phys. Rev. A – 1990. – Vol. 42. – P. 6308.
- [73] From Lamb Shift to Light Shifts: Vacuum and Subphoton Cavity Fields Measured by Atomic Phase Sensitive Detection / M. Brune, P. Nussenzveig, F. Schmidt-Kaler, F. Bernardot, A. Maali, J. M. Raimond, S. Haroche // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 3339.



- [74] Indications of High-Intensity Adiabatic Stabilization in Neon / M. P. de Boer, J. H. Hoogenraad, R. B. Vrijen, L. D. Noordam, H. G. Muller // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71. – P. 3263.
- [75] Rydberg Atoms in "Circular" States / R. G. Hulet, D. Kleppner // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 51. – P. 1430.
- [76] Production of Circular Rydberg States with Circularly Polarized Microwave Fields / C. H. Cheng, C. Y. Lee, T. F. Gallagher // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – P. 3078.
- [77] A New Method for Producing Circular Rydberg States / D. Delande, J. C. Gay // Europhys. Lett. – 1988. – Vol. 5. – P. 303-308.
- [78] Circular Atoms Prepared by a New Method of Crossed Electric and Magnetic Fields / J. Hare, M. Gross, P. Goy // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 61. – No. 17. – P. 1938.
- [79] Excitation of high angular momentum Rydberg states / W. A. Molander, C. R. Stroud Jr, J. A. Yeazell // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1986. – Vol. 19. – P. L461-L465.
- [80] New scheme for producing circular orbital states in combined RF and static fields / L. Chen, M. Cheret, F. Roussel, G. Spiess // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – Vol. 26. – P. L437-L443.
- [81] Circular states of atomic hydrogen / R. Lutwak, J. Holley, P. P. Chang, S. Paine, D. Kleppner, T. Ducas // Phys. Rev. A – 1997. – Vol. 56. – P. 1443.
- [82] Probing a quantum field in a photon box / J. M. Raimond, T. Meunier, P. Bertet, S. Gleyzes, P. Maioli, A. Auffeves, G. Nogues, M. Brune, S. Haroche // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2005. – Vol. 38. – P. S535.
- [83] Electron capture from elliptic Rydberg states: impact perpendicular to the minor axis / L. Kristensen, T. Bové, B. D. DePaola, T. Ehrenreich, E. Horsdal-Pedersen, O. E. Povlsen // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 1103.

- [84] Atomic quantum states with maximum localization on classical elliptical orbits / J.-C. Gay, D. Delande, A. Bommier // *Phys. Rev. A* – 1989. – Vol. 39. – P. 6587.
- [85] Unidentified transitions in one-photon intrashell dynamics in Rydberg atoms / J. Preclíková, A. Waheed, D. Fregenal, Ø. Frette, B. Hamre, B. T. Hjertaker, E. Horsdal, I. Pilskog, M. Førre // *Phys. Rev. A* – 2012. – Vol. 85. – P. 043416.
- [86] Femtosecond-pulse-train ionization of Rydberg wave packets / S. I. Simonsen, S. A. Sørngård, M. Førre, J. P. Hansen // *Phys. Rev. A* – 2012. – Vol. 86. – P. 043423.
- [87] Probing the spatial distribution of high-angular-momentum Rydberg wave packets / B. Wyker, S. Ye, F. B. Dunning, S. Yoshida, C. O. Reinhold, J. Burgdörfer // *Phys. Rev. A* – 2011. – Vol. 84. – P. 043412.
- [88] Production and trapping of cold circular Rydberg atoms / D. A. Anderson, A. Schwarzkopf, R. E. Sapiro, G. Raithel // *Phys. Rev. A* – 2013. – Vol. 88. – P. 031401(R).
- [89] Interatom intrashell blockade / L. Sælen, S. I. Simonsen, J. P. Hansen // *Phys. Rev. A* – 2011. – Vol. 83. – P. 015401.
- [90] Interaction-induced stabilization of circular Rydberg atoms / B. Hezel, M. Mayle, P. Schmelcher // *Phys. Rev. A* – 2011. – Vol. 84. – P. 063402.
- [91] Control of autoionization widths: Doubly excited coherent elliptic states / D. Janby, L. B. Madsen, V. N. Ostrovsky // *Phys. Rev. A* – 2006. – Vol. 73. – P. 062708.
- [92] Magnetic stabilization of a Rydberg quasimolecule in circular states / M. R. Flannery, E. Oks // *Phys. Rev. A* – 2006. – Vol. 73. – P. 013405.
- [93] Electron capture from circular Rydberg atoms / M. F. V. Lundsgaard, Z. Chen, C. D. Lin, N. Toshima // *Phys. Rev. A* – 1995. – Vol. 51. – P. 1347.
- [94] Anomalous  $n$  Dependence of Low-Energy Electron Capture from Atomic Hydrogen by Multicharged Ions / J. Macek, S. Y. Ovchinnikov // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. Vol. 69. – P. 2357.

- [95] Analysis of a controlled phase gate using circular Rydberg states / T. Xia, X. L. Zhang, M. Saffman // *Phys. Rev. A* – 2013. – Vol. 88. – P. 062337.
- [96] В.С. Лебедев. Столкновительные процессы в слабоионизованной плазме с участием высоковозбуждённых атомов // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* / под ред. В.Е. Фортова; М: Янус-К, 2007. – серия Б – Т. V-1. – часть II. – разд. IV. – Гл. 9. – С. 182-253.
- [97] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. – М.: Наука, 1974.
- [98] The Impact Parameter Method for Electron Excitation of Optically Allowed Atomic Transitions / M.J. Seaton // *Proc. Phys. Soc.* – 1962. – Vol. 79 – P. 1105.
- [99] Theory of the orbital angular momentum and energy transfer processes in collisions involving Rydberg atoms / V. S. Lebedev // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – P. 1579.
- [100] M. Matsuzawa in // *Rydberg states of Atoms and Molecules* / eds. R.F. Stebbings, F.B. Dunning; Cambridge: Cambridge University Press, 1983. – Chap. 8. – P. 267.
- [101] Nonresonant collisional mixing of atomic Rydberg levels in the Fermi pseudopotential model / V.S. Lebedev, V.S. Marchenko // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1985. – Vol. 88. – P. 754.
- [102] M. R. Flannery in // *Rydberg States of Atoms and Molecules* / eds. R.F. Stebbings, F.B. Dunning; Cambridge: Cambridge University Press, 1983. – Chap. 11. – P. 393.
- [103] V. S. Lebedev // *Collision Processes Involving Highly Excited Atoms and Neutral Particles* / Cambridge: Cambridge Scientific Publishers, 2004.
- [104] Production of Highly Excited Neutral Atoms for Injection into Plasma Devices / S.T. Butler, R.A. May // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 137. – P. 1A.
- [105] Б.М. Смирнов. *Ионы и возбуждённые атомы в плазме*. – М: Атомиздат, 1974.

- [106] V.S. Lebedev and V.S. Marchenko, Impact broadening of Rydberg atomic levels in inelastic collisions with alkali-metal atoms, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, Vol. 20, No 22, pp. 6041-6065 (1987).
- [107] Collisional quenching of Rydberg atoms in the presence of a resonance on a quasidiscrete level of the perturbing particle / V. S. Lebedev, V. S. Marchenko // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1986. – Vol. 91. – P. 428.
- [108] Modification of Effective-Range Theory in the Presence of a Long-Range Potential / L. Spruch, T.F. O'Malley, L. Rosenberg // *Phys. Rev. Lett.* – 1960. – Vol. 5. – P. 375.; Low-Energy Scattering of a Charged Particle by a Neutral Polarizable System / T.F. O'Malley, L. Spruch, L. Rosenberg // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol. 125. – P. 1300.
- [109] Extrapolation of Electron-Rare Gas Atom Cross Sections to Zero Energy / T.F. O'Malley // *Phys. Rev.* – 1963. – Vol. 130. – P. 1020.; Low-Energy Expansion of the Scattering Amplitude for Long-Range Quadrupole Potentials / T.F. O'Malley // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 134. – P. A1188.
- [110] Столкновительные процессы ионизации ридберговских состояний щелочных атомов / А. З. Девдариани, А. Н. Ключарев, А. В. Лазаренко, В. А. Шеверев // *Письма ЖТФ* – 1978. – Т. 4. – с. 1013.
- [111] Excitation and deexcitation processes in slow collisions of Rydberg atoms with ground-state parent atoms / R. K. Janev, A. A. Mihajlov // *Phys. Rev. A* – 1979. – Vol. 20. – P. 1890.
- [112] Resonant ionization in slow-atom–Rydberg-atom collisions / R. K. Janev, A. A. Mihajlov // *Phys. Rev. A* – 1980. – Vol. 21. – P. 819.
- [113] Collision quenching of Rydberg atomic levels and electron-ion recombination in a noble buffer gas / V. A. Ivanov, V. S. Lebedev, V. S. Marchenko // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1988. – Vol. 94. – P. 86 [Engl. transl.: *Sov. Phys. JETP* – 1988. – Vol. 67. – P. 2225.].
- [114] Ionization of Rydberg atoms by neutral particles: I. Mechanism of the perturber–quasifree-electron scattering / V. S. Lebedev // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 1991. – Vol. 24. – P. 1977.

- [115] Переходы между высоковозбужденными состояниями атома при столкновении нейтральной частицы с ионным остовом / В. С. Лебедев, В. С. Марченко // ЖЭТФ – 1983. – Т. 84. – С. 1623.
- [116] Прямая и ассоциативная ионизация высоковозбужденного атома при пролете нейтральной частицы вблизи его атомного остатка / В. С. Лебедев, В. С. Марченко // Химическая физика – 1984. – Т. 3. – С. 210.
- [117] Theoretical treatment of collisions of Rydberg atoms with neutral atoms and molecules. Semiquantal, impulse, and multistate-orbital theories / M.R. Flannery // Phys. Rev. A – 1980. – Vol. 22. – P. 2408.
- [118] Atomic negative-ion resonances / S.J. Buckman, C.W. Clark // Rev. Mod. Phys. – 1994. – Vol. 66. – P. 2.
- [119] Atomic negative ions: structure, dynamics and collisions / T. Andersen // Phys. Rep. – 2004. – Vol. 394. – P. 157.
- [120] Molecular Anions / J. Simons // J. Phys. Chem. A – 2008. – Vol. 112. – P. 6401.
- [121] Observation of Yb<sup>-</sup> by accelerator mass spectrometry / A.E. Litherland, L. Kilius, M. Garwan, M.-J. Nadeau, X.-L. Zhao // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1991. – Vol. 24. – P. L233.
- [122] Search for stable or metastable negative Yb ions / H.H. Andersen, T. Andersen, U.V. Pedersen // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1998. – Vol. 31. – P. 2239.
- [123] Evidence for resonant formation of Ca<sup>-</sup> in collisions of Rydberg and ground-state Ca atoms / K.W. McLaughlin, D.W. Duquette // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 1176.
- [124] Electron transfer in Ca<sup>\*</sup>(4s *nl*)-Ca(4s<sup>2</sup>) collisions / I.I. Fabrikant // Phys. Rev. A – 1993. – Vol. 48. – P. R3411.
- [125] Controlled formation of weakly bound atomic negative ions by electron transfer from state-selected Rydberg atoms / M. Reicherts, T. Roth, A. Gopalan, M.-W. Ruf, H. Hotop, C. Desfrancois, I.I. Fabrikant // Europhys. Lett. – 1997. – Vol. 40. – P. 129.

- [126] Structural Properties of the Negative Calcium Ion: Binding Energies and Fine-Structure Splitting / V. V. Petrunin, H. H. Andersen, P. Balling, T. Andersen // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 744.
- [127] Fine structure of  $\text{Ca}^-$ ,  $\text{Sr}^-$ ,  $\text{Ba}^-$ , and  $\text{Ra}^-$  from the many-body theory calculation / V. A. Dzuba, G. F. Gribakin // Phys. Rev. A – 1997. – Vol. 55. – P. 2443.
- [128] Many-body calculations of the electron affinity for Ca and Sr / S. Salomonson, H. Warston, I. Lindgren // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76. – P. 3092.
- [129] Multireference many-body perturbation theory calculations on negative ions with small electron detachment energies / A. Izmailov, A. Zaitsevskii // Quantum Chem. – 2004. – Vol. 96. – P. 202.
- [130] A fluorescence-based method for detection of electron damage to DNA / T. Solomun, E. Illenberg // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 396. – P. 448.
- [131] The Capture of Negative Mesotrons in Matter / E. Fermi, E. Teller // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 72. – P. 399.
- [132] Critical Binding of an Electron to a Rotationally Excited Dipolar System / W. R. Garrett // Phys. Rev. A – 1971. – Vol. 3. – No. 3. – P. 961.
- [133] Electron affinities of polar molecules / O. H. Crawford, W. R. Garrett // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 66. – No. 11. – P. 4968.
- [134] From  $1/r$  to  $1/r^2$  Potentials: Electron Exchange between Rydberg Atoms and Polar Molecules / C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khelifa, J.P. Schermann // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 73. – No. 18. – P. 2436.
- [135] Yi Liu. Study of dipole-bound negative ions: formational dynamics and collisional properties // Doctor Thesis; Rice University, 2008.
- [136] Permanent and induced dipole requirements in ab initio calculations of electron affinities of polar molecules / W.R. Garrett // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 71. – P. 651.
- [137] Photodetachment of Electrons from Dipolar Anions / D.C. Clary // J. Phys. Chem. – 1988. – Vol. 92. – P. 3173.

- [138] Study of low-energy electron-molecule interactions using Rydberg atoms / F. B. Dunning // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91. – P. 2244.
- [139] Ionization of clusters in collision with high-Rydberg rare gas atoms / T. Kondow // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91. – P. 1307.
- [140] Production of Negative Ions from CH<sub>3</sub>X Molecules (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>Br) by Electron Impact and by Collisions with Atoms in Excited Rydberg States / J. A. D. Stockdale, F. J. Davis, R. N. Compton, C. E. Klots // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 60. – P. 4279.
- [141] Excess electrons in polar cluster anions / H. Abdoul-Carime, Y. Bouteiller, C. Desfrancois, L. Philippe, J.P. Schermann // Acta Chem. Scandinavica – 1997. – Vol. 51. – pp. 145-150.
- [142] Multipole-Bound Molecular Anions / R. N. Compton, N. I. Hammer // Advances in Gas Phase Ion Chemistry, ed. by N. G. Adams and L. M. Babcock (Stamford: JAI Press) – 2001. – Vol. 4. – P. 257.
- [143] Urea and methylurea dipole-bound anions / F. Lecomte, B. Lucas, G. Grégoire, J. P. Schermann, C. Desfrancois // Chem. Phys. Phys. Chem. – 2003. – Vol. 5. – pp. 3120-3125.
- [144] Negative ions of ethylene sulfite / W. D. Robertson, N. I. Hammer, J. E. Bartmess, R. N. Compton, K. Diri, K. D. Jordan // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – 204319.
- [145] Negative ions of nitroethane and its clusters / S. T. Stokes, K. H. Bowen, T. Sommerfeld, S. Ard, N. Mirsaleh-Kohan, J. D. Steill, R. N. Compton // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 129. – P. 064308.
- [146] A. P. Hickman, R. E. Olson, J. Pascale in // Rydberg States of Atoms and Molecules / eds. R.F. Stebbings, F.B. Dunning; Cambridge: Cambridge University Press, 1983. – Chap. 6. – P. 187.
- [147] Стационарные и нестационарные квантовые задачи, решаемые методом контурного интеграла / Ю.Н. Демков, В.И. Ошеров // ЖЭТФ – 1967. – Т. 53. – № 5. – С. 1589-1599.

- [148] Разрушение атомных частиц электрическим полем и электронным ударом / Б.М. Смирнов, М.И. Чибисов // ЖЭТФ – 1965. – Т. 49. – С. 841.
- [149] Ионизация в поле сильной электромагнитной волны / Л.В. Келдыш // ЖЭТФ – 1964. – Т. 47. – С. 1945.
- [150] Слабосвязанная частица с ненулевым орбитальным моментом в электрическом или магнитном поле / Ю.Н. Демков, Г.Ф. Друкарев // ЖЭТФ – 1981. – Т. 81. – С. 1218-1231.
- [151] Перезарядка отрицательного иона на положительном / А.А. Радциг, Б.М. Смирнов // ЖЭТФ – 1971. – Т. 60. – С. 521-526.
- [152] I.V. Komarov // 6th Int. Conf. Phys. Electron Atom Collisions / Abstracts of Paper; Cambridge, Mass: MIT, 1969. – P. 1015-7.
- [153] B.M. Smirnov // Dokl. Akad. Nauk – 1965. – Vol. 161 – P. 92-5.
- [154] Exchange interaction between ionic and covalent states of two atoms at large distances / R.K. Janev, A. Salin // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 5. – P. 177.
- [155] Electron Transfer in Atomic-Molecular Collisions / E.A. Andreev // Theoret. Chim. Acta (Berl.) – 1974. – Vol. 34. – P. 73–77.
- [156] Critique of the Heitler-London Method of Calculating Spin Couplings at Large Distances / C. Herring // Rev. Mod. Phys. – 1962. – Vol. 34. – P. 631.
- [157] L.P. Gor'kov, L.P. Pitaevskii // Dokl. Akad. Nauk, 1963. – Vol. 151 — P. 823.
- [158] V.S. Lebedev, A.A. Narits // Atomic Processes in Basic and Applied Physics / ed V. Shevelko and H. Tawara; Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics (Berlin: Springer) – 2012. – Vol. 68. – Chapter 9. – P. 211–45.
- [159] Nonadiabatic calculations of ultraviolet absorption cross section of sulfur monoxide: Isotopic effects on the photodissociation reaction /



- S. O. Danielache, S. Tomoya, A. Kondorsky, I. Tokue, S. Nanbu // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 140. – P. 044319.
- [160] The R-matrix Theory / P. Descouvemont, D. Baye // Rep. Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73. – P. 036301.
- [161] The coupled channel *R*-matrix propagation method / B. I. Schneider, R. B. Walker // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – P. 2466.
- [162] The quantum defect method / M. J. Seaton // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 1958. – Vol. 118. – No. 5. – pp. 504-518.
- [163] QDT / M. J. Seaton // Comm. Atom. Molec. Phys. – 1970. – Vol. 2. – pp. 37-46.
- [164] Electron transfer from a highly excited Rydberg (*n,l*) atom to molecule: *n* and *l* dependence of the cross section / M. Matsuzawa // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1975. – Vol. 8. – P. 2114.
- [165] Coulomb functions for attractive and repulsive potentials and for positive and negative energies/ M. J. Seaton // Comput. Phys. Commun. – 2002. Vol. 146. – P. 225.
- [166] FGH, a code for the calculation of Coulomb radial wave functions from series expansions / M. J. Seaton // Comput. Phys. Commun. – 2002. Vol. 146. – P. 250.
- [167] NUMER, a code for Numerov integrations of Coulomb functions / M. J. Seaton // Comput. Phys. Commun. – 2002. Vol. 146. – P. 254.
- [168] Inelastic and quasielastic collisions of Rydberg atoms with the heavy rare-gas atoms / V. S. Lebedev, I. I. Fabrikant // Phys. Rev. A – 1996. – Vol. 54. – P. 2888.
- [169] Semiclassical calculations of the *l*-mixing and *n,l*-changing collisions of Rydberg atoms with rare-gas atoms / V. S. Lebedev, I. I. Fabrikant // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1997. – Vol. 30. – P. 2649.
- [170] Ultralow-energy electron scattering from alkaline-earth atoms: the scattering-length limit / K. Bartschat, H. R. Sadeghpour // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2003. – Vol. 36. – P. L9.

- [171] Elastic electron scattering from Ba and Sr / M. Adibzadeh, C. E. Theodosiou // Phys. Rev. A – 2004. – Vol. 70. – P. 052704.
- [172] Interaction of an alkaline-earth atom with an electron: scattering, negative ion and photodetachment / G. F. Gribakin, B. V. Gul'tsev, V. K. Ivanov, M. Yu. Kuchiev // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1990. – Vol. 23. – P. 4505.
- [173] Resonance enhancement of relativistic effects for the scattering of very slow electrons by heavy atoms / V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, O. P. Sushkov // Phys. Rev. A – 1991. – Vol. 44. – P. 4224.
- [174] Ionization Potentials and Quantum Defects of  $1s^2np^2P$  Rydberg States of Lithium Atom / C. Chen // Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) – 2008. – Vol. 50. – P. 733.
- [175] Quantum defects and specific-isotopic-shift measurements in  $ns$  and  $np$  highly excited states of lithium: Exchange effects between Rydberg and core electrons / P. Goy, J. Liang, M. Gross, S. Haroche // Phys. Rev. A – 1986. – Vol. 34. – P. 2889.
- [176] Millimeter-wave spectroscopy in cesium Rydberg states. Quantum defects, fine- and hyperfine-structure measurements / P. Goy, J. M. Raimond, G. Vitrant, S. Haroche // Phys. Rev. A – 1982. – Vol. 26. – P. 2733.
- [177] Rb  $nf$  quantum defects from millimeter-wave spectroscopy of cold  $^{85}\text{Rb}$  Rydberg atoms / J. Han, Y. Jamil, D. V. L. Norum, P. J. Tanner, T. F. Gallagher // Phys. Rev. A – 2006. – Vol. 74. – P. 054502.
- [178] Electric dipole polarizability of alkaline-earth-metal atoms from perturbed relativistic coupled-cluster theory with triples / S. Chattopadhyay, B. K. Mani, D. Angom // Phys. Rev. A – 2014. – Vol. 89. – P. 022506.
- [179] Dispersion and polarization interactions of the strontium atom / J. Mitroy, J. Y. Zhang // Mol. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 1999.
- [180] Dipole-bound anions of highly polar molecules: Ethylene carbonate and vinylene carbonate / N. I. Hammer, R. J. Hinde, R. N. Compton // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 120. – No. 2. – P. 685.

- [181] Dipole-bound anions of carbonyl, nitrile, and sulfoxide containing molecules / N. I. Hammer, K. Diri, K. D. Jordan, C. Desfrancois, R. N. Compton // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 119. – No. 7. – P. 3650.
- [182] Electron binding to valence and multipole states of molecules: Nitrobenzene, para- and meta-dinitrobenzenes / C. Desfrancois, V. Périquet, S. A. Lyapustina, T. P. Lippa, D. W. Robinson, K. H. Bowen, H. Nonaka, R. N. Compton // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111. – P. 4569.
- [183] Long-Range Electron Binding to Quadrupolar Molecules / C. Desfrancois, Y. Bouteiller, J. P. Schermann, D. Radisic, S. T. Stokes, K. H. Bowen, N. I. Hammer, R. N. Compton // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 92. – P. 083003.
- [184] Ground-state dipole-bound anions / C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, J. P. Schermann // Int. J. Mod. Phys. B – 1996. – No. 12. – Vol. 10. – P. 1339.
- [185] Rydberg electron transfer to  $C_6H_5NO_2$ : Lifetimes and characteristics of the product  $C_6H_5NO_2^-$  ions / L. Suess, Y. Liu, R. Parthasarathy, F. B. Dunning // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 122. – P. 124315.
- [186] Close-coupling calculations of  $Ca^-$  formation by charge transfer from Rydberg atoms / I. I. Fabrikant, M. I. Chibisov // Phys. Rev. A – 2000. Vol. 61. – P. 022718.
- [187] Перенос слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами. II. Образование ионной пары и резонансное тушение уровней  $Rb(nl)$  и  $Ne(nl)$  атомами  $Ca$ ,  $Sr$  и  $Ba$  / А. А. Нарич, Е. С. Мирончук, В. С. Лебедев // ЖЭТФ – 2013. – Т. 144. – С. 699 [JETP – 2013. – Vol. 117. – P. 607].
- [188] Comparative studies of ion-pair formation and resonant quenching processes in collisions of Rydberg atoms with the alkaline-earth atoms / A. A. Narits, E. S. Mironchuk, V. S. Lebedev // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2014. – Vol. 47. – P. 015202.
- [189] Пересечение квазистационарных уровней / А. З. Девдариани, В. Н. Островский, Ю. Н. Себякин // ЖЭТФ – 1976. – Т. 71. – С. 909.

- [190] Электронные спектры автоионизации квазимолекул / А. З. Девдариани, В. Н. Островский, Ю. Н. Себякин // ЖЭТФ – 1977. – Т. 73. – С. 412.
- [191] Characteristics of electron and photon spectra associated with interaction between quasistationary terms / A. Z. Devdariani, V. N. Ostrovskii, Yu. N. Sebyakin // Sov. Phys. JETP – 1979. – Vol. 49. – No 2. – P. 266 [А. З. Девдариани, В. Н. Островский, Ю. Н. Себякин // ЖЭТФ – 1979. – Т. 76. – С. 529].
- [192] Перенос слабосвязанного электрона при столкновениях ридберговских атомов с нейтральными частицами. I. Эффекты дальнего действия взаимодействия в ионно-ковалентной связи / В. С. Лебедев, А. А. Нариз // ЖЭТФ – 2013. – Т. 144. – С. 683 [JETP – 2013. – Vol. 117. – P. 593].
- [193] Semiclassical theory of alignment effects in near-resonant energy-transfer collisions of rare-gas atoms with aligned Rydberg atoms / E. G. Layton, M. A. Morrison // Phys. Rev. A – 2001. – Vol. 63. – P. 052711.
- [194] Formation of negative ions in collisions between Rydberg atoms and neutral particles / E. Yu. Buslov, B. A. Zon // Phys. Rev. A – 2012. – Vol. 85. – P. 042709.
- [195] Electron exchange between a dipole-bound anion and a polar molecule and dimer formation in dipole-bound anions / V. E. Chernov, A. V. Danilyan, B. A. Zon // Phys. Rev. A – 2009. – Vol. 80. – P. 022702.
- [196] Dipole threshold laws for single and double detachment from negative ions / C. H. Greene, A. R. P. Rau // Phys. Rev. A – 1985. – Vol. 32. – P. 1352.
- [197] <http://cccbdb.nist.gov>.
- [198] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition / D. R. Lide // Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [199] / R. N. Compton, H. S. Carman Jr., C. Desfrancois, H. Abdoul-Carmine, J. P. Schermann, J. H. Hendricks, S. A. Lyapustina, K. H. Bowen // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105. – No. 9. – P. 3472.
- [200] Electron affinity of NH: a coupled-cluster and Hartree-Fock density-functional-theory study / G. L. Gutsev, R. J. Bartlett // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 265. – P. 12.