

Неадиабатический *ab initio* расчет коэффициентов чувствительности $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+; C^1\Pi_u$ систем H_2 к изменению отношения масс протона и электрона

В. В. Мешков, А. В. Столяров¹⁾, А. В. Иванчик*, Д. А. Варшалович*¹⁾

Химический факультет Московского государственного университета, 119992 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 13 марта 2006 г.

Выполнены неадиабатические *ab initio* расчеты длин волн λ_{ij} индивидуальных линий Лаймановской и Вернеровской серий $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ молекулярного водорода и соответствующих им коэффициентов чувствительности $K_{ij} = d \ln \lambda_{ij} / d \ln \gamma$, которые необходимы для проверки возможности изменения отношения масс протона и электрона $\gamma = m_p/m_e$ в процессе космологической эволюции. Основной вклад в величины K_{ij} вносит разность средних кинетических энергий колебаний комбинирующих состояний. Неадиабатические взаимодействия существенны для небольшого числа локально-возмущенных ровибронных уровней $B^1\Sigma_u^+$ - и $C^1\Pi_u^+$ -состояний, для которых изменение величин K_{ij} , обусловленное неадиабатическими эффектами, достигает 14%, что может привести к значимому систематическому сдвигу в оценке параметра γ

PACS: 06.20.Jr, 31.15.Ag, 95.30.Ky

Современные теории фундаментальных взаимодействий предсказывают изменение физических констант в процессе космологической эволюции [1]. Реальная возможность экспериментальной проверки космологического изменения отношения масс протона и электрона $\gamma = m_p/m_e$ появилась лишь после того, как при больших красных смещениях были открыты облака холодного молекулярного водорода [2, 3], порождающие в спектрах квазаров десятки (до сотни) узких одиночных линий поглощения, соответствующих переходам $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+; C^1\Pi_u$, идущим с одних и тех же вращательных уровней основного состояния молекул H_2 . Для проверки возможно отклонения значения γ необходимо знать безразмерный коэффициент чувствительности длины волны ровибронного перехода λ_{ij} к изменению параметра γ , $K_{ij} = d \ln \lambda_{ij} / d \ln \gamma$ [4, 5]. Величины K_{ij} различны для разных линий, что позволяет отделить сдвиги, обусловленные космологическим красным смещением, от изменений λ_{ij} , обусловленных вариацией γ . Значение λ_{ij}^{obs} , измеренное в спектре квазара, связано с лабораторным значением λ_{ij}^{lab} следующим образом [6]:

$$\lambda_{ij}^{obs} / \lambda_{ij}^{lab} = (1 + z_a) [1 + K_{ij} (\Delta\gamma/\gamma)], \quad (1)$$

где λ_{ij}^{obs} и λ_{ij}^{lab} – вакуумные значения, а z_a – параметр космологического красного смещения молекулярного облака. В результате астрофизических из-

мерений были получены жесткие верхние пределы на возможное космологическое изменение отношения масс протона и электрона $\Delta\gamma/\gamma \leq 10^{-4}$ [6, 7]. Обнаружение статистически значимой корреляции величин $\lambda_{ij}^{obs} / \lambda_{ij}^{lab}$ и K_{ij} свидетельствовало бы о наличии искомого эффекта. Такая корреляция была обнаружена на уровне $\Delta\gamma/\gamma = (1.67 \pm 0.74) \cdot 10^{-5}$ [8], однако она может быть обусловлена систематическими ошибками в значениях λ_{ij}^{obs} , λ_{ij}^{lab} и/или K_{ij} . Цель данной работы – максимально точный *ab initio* расчет длин волн λ_{ij} и коэффициентов чувствительности K_{ij} для линий, наблюдаемых в спектрах квазаров. Доступные сейчас эмпирические и полуэмпирические значения K_{ij} были получены в рамках стандартного адиабатического приближения [4, 5], которое не учитывает смешения уровней различных электронных состояний. Однако экспериментально хорошо известно, что возбужденные состояния молекулярного водорода подвержены как сильным локальным, так и относительно слабым регулярным внутримолекулярным возмущениям, которые являются прямым следствием максимального (из всех двухатомных молекул) значения параметра Борна-Оппенгеймера (БО) $\rho = \sqrt{m_e/m_p}$ [9]. В то же самое время, молекула H_2 является простейшей двухэлектронной системой и для ее низших электронных состояний существуют высокоточные данные о БО потенциальных кривых, адиабатических поправках и неадиабатических электронных матричных элементах, рассчитанных исхо-

¹⁾e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru, varsh@astro.ioffe.ru

для из первых принципов в широком интервале межъядерных расстояний R [10–12].

В настоящей работе выполнен прямой неэмпирический расчет величин λ_{ij} и K_{ij} для линий лаймановской, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$, и вернеровской, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$, серий молекулярного водорода методом связанных колебательных каналов на основе высокоточных *ab initio* данных об адиабатических потенциальных кривых [10, 11] и неадиабатических матричных элементах радиального, электронного и углового связывания [12], имеющих в литературе для возбужденных состояний $B^1\Sigma_u^+$, $B^1\Sigma_u^+$, $C^1\Pi_u$ и $D^1\Pi_u$. Неадиабатические энергии $E_{B,C}^{cc}$ ровибронных уровней $0 \leq J' \leq 4$ состояний $B^1\Sigma_u^+$ ($0 \leq v_B \leq 15$) и $C^1\Pi_u$ ($0 \leq v_C \leq 3$) были получены конечно-разностным решением системы 4-х радиальных уравнений, связанных между собой за счет неадиабатического взаимодействия между соседними состояниями B , B' , C и D , которые относятся к первым членами ридберговской серии ($n = 2, 3$) $p\Lambda$ [13]:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \left[I \frac{d^2}{dR^2} + 2B_{\Lambda\Lambda} \frac{d}{dR} + \frac{dB_{\Lambda\Lambda}}{dR} + D_{\Lambda\Lambda}^+ + G_{\Lambda\Lambda} + \frac{L_{\Lambda\Lambda\pm 1}}{R^2} \sqrt{J'(J'+1)} \right] + U_{\Lambda}^{ad} - E_{B,C}^{cc} \right) \mathbf{f}^{cc} = 0, \quad (2)$$

где $\mu = \gamma/2$ – приведенная масса молекулы H_2 , $\mathbf{f}^{cc}(R)$ – коэффициенты разложения полной ровибронной волновой функции молекулы по адиабатическому базису электронно-вращательных волновых функций, I – единичная матрица и $U_{\Lambda}^{ad}(R) = U_{\Lambda}^{BO}(R) + \frac{1}{2\mu} \left[\frac{J'(J'+1)}{R^2} - A_{\Lambda}^{ad}(R) \right]$ – диагональная матрица адиабатических потенциальных кривых, $B_{\Lambda\Lambda}(R) = \langle \Phi_i^{\Lambda} | \partial \Phi_j^{\Lambda} / \partial R \rangle = -\langle \partial \Phi_i^{\Lambda} / \partial R | \Phi_j^{\Lambda} \rangle$ – антисимметричная матрица радиального связывания, $D_{\Lambda\Lambda}^+(R) = [\langle \Phi_i^{\Lambda} | \partial^2 \Phi_j^{\Lambda} / \partial R^2 \rangle + \langle \partial^2 \Phi_i^{\Lambda} / \partial R^2 | \Phi_j^{\Lambda} \rangle] / 2$, $G_{\Lambda\Lambda}(R) = \langle \Phi_i^{\Lambda} | \Delta | \Phi_j^{\Lambda} \rangle$ и $L_{\Lambda\Lambda\pm 1}(R) = \langle \Phi_i^{\Lambda} | \mathbf{L}^{\pm} | \Phi_j^{\Lambda\pm 1} \rangle$ – симметричные матрицы радиального, электронного и электронно-вращательного (углового) связывания, соответственно. Здесь Δ и \mathbf{L}^{\pm} – операторы кинетической энергии и орбитального углового момента электронов, а Φ_i^{Λ} – БО электронная волновая функция.

Остаточное влияние регулярных взаимодействий с высоколежащими связанными и континуальными ридберговскими состояниями той же симметрии ($n \geq 4$) $p\sigma^1\Sigma_u^+$; $p\pi^1\Pi_u$ на неадиабатический сдвиг энергии $\Delta E_{B,C} \leq -2.0 \text{ см}^{-1}$ состояний $B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u$ было оценено в рамках аналитической теории квантового дефекта [14] и приближенной формулы суммирования по колебательным состояниям [15], модифицированной на случай локально-возмущенных состояний [16]:

$$\Delta E_{B,C} \approx \frac{4}{\mu} \sum_{i=1}^4 \langle f_i^{cc} | [E_{B,C}^{cc} - U_{i\Lambda}^{ad}] \left(\frac{d\nu_{i\Lambda}}{dR} \right)^2 \times \left[4 \sum_{n_j \geq 4} \left(\frac{\nu_{i\Lambda} \nu_{j\Lambda}}{\nu_{i\Lambda}^2 - \nu_{j\Lambda}^2} \right)^3 - \nu_{i\Lambda} \right] | f_i^{cc} \rangle \quad (3)$$

где эффективные квантовые числа удаленных состояний $\nu_{i\Lambda}(R) = n_i - \eta_{\Lambda}(R) = 1/\sqrt{2[U_{ion}^{BO} - U_{i\Lambda}^{BO}]}$ легко определяются на основе БО потенциальных кривых для низколежащих возбужденных состояний нейтральной молекулы $U_{i\Lambda}^{BO}(R)$ и основного состояния ее положительно заряженного иона $U_{ion}^{BO}(R)$ [17] в предположении, что функция квантового дефекта η_{Λ} практически не зависит от энергии электронного возбуждения для данной ридберговской серии [13].

Энергии термов основного электронного состояния E_X представлялись в виде суммы $E_X^{ad} + \Delta E_X$, где E_X^{ad} – адиабатическая энергия, найденная из решения радиального уравнения

$$\left(-\frac{d^2}{2\mu dR^2} + U_X^{ad} - E_X^{ad} + \frac{J''(J''+1)}{2\mu R^2} \right) |v_X\rangle = 0, \quad (4)$$

в котором эффективный адиабатический потенциал U_X^{ad} построен на основании БО потенциала $U_X^{BO}(R)$ и функции адиабатической поправки $A_X^{ad}(R)$ [18]. Слабое влияние возбужденных состояний симметрии $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Pi_g^+$, которое приводит к регулярным неадиабатическим сдвигам $\Delta E_X \leq -0.5 \text{ см}^{-1}$ уровней $X^1\Sigma_g^+$ ($v_X = 0; 0 \leq J'' \leq 3$) состояния, учитывалось с помощью полуэмпирических соотношений [19]:

$$\begin{aligned} \Delta E_X &= E_{\Sigma} + J''(J''+1)E_{\Pi}, \\ E_{\Sigma} &= \frac{\langle v_X | E_X^{ad} - U_X^{ad} | v_X \rangle}{\mu} \sum_i a_i \eta_i^{\eta}, \\ E_{\Pi} &= \frac{1}{\mu^2} \sum_i b_i \eta_i^{\eta}; \quad \eta = \frac{v_X + 1/2}{\sqrt{\mu}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где масс-инвариантные коэффициенты полиномиальных разложений a_i, b_i были определены из экспериментальных уровней энергии для гомоядерных изотопмеров H_2 , D_2 и T_2 .

Длины волн λ_{ij} и волновые числа переходов ν_{ij} оценивались на основании рассчитанных значений энергии комбинирующих электронных состояний $\nu_{ij} = E_{B,C}^{cc} + \Delta E_{B,C} - E_X$, а соответствующие коэффициенты чувствительности K_{ij} (см. таблицу) были определены конечно-разностным дифференцированием неэмпирических функций $\nu_{ij}(\mu)$ от приведенной массы молекулы.

Как и следовало ожидать, наиболее сильно внутримолекулярные взаимодействия влияют на величины ν_{ij} (рис.1) и K_{ij} (рис.2а) только для нескольких локально-возмущенных уровней $B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u^+$

Ab initio оценки неадиабатических длин волн λ_{ij} (nm) и коэффициентов чувствительности K_{ij} для ряда индивидуальных линий систем Лаймана (L) $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ и Вернера (W) $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow C^1\Pi_u$ молекулярного водорода, наблюдаемых в спектрах квазаров

Line	λ_{ij}	K_{ij}	Line	λ_{ij}	K_{ij}	Line	λ_{ij}	K_{ij}
L15R2	940.6179	0.05011	L8R2	1003.9804	0.03251	L4R3	1053.9725	0.01272
L14R1	946.9729	0.04628	L8P2	1005.3885	0.03144	L4P3	1056.4684	0.01066
W3R2	947.1058	0.02304	L8R3	1006.4087	0.03000	L3R1	1063.4575	0.01117
W3Q1	947.4163	0.02151	L8P3	1008.3813	0.02854	L3P1	1064.6030	0.01020
W3P3	951.6660	0.02101	W0R2	1009.0233	-0.00500	L3R2	1064.9919	0.00969
L13R1	955.0585	0.04813	W0R3	1010.1281	-0.00599	L3P2	1066.8982	0.00809
L13P2	957.6449	0.04574	W0Q2	1010.9375	-0.00700	L3R3	1067.4753	0.00734
L13P3	960.4431	0.04290	L7R1	1013.4327	0.03030	L3P3	1070.1381	0.00511
W2Q1	966.0919	0.01400	L7R2	1014.9723	0.02872	L2R1	1077.6964	0.00525
L12P2	966.2687	0.04341	L7P2	1016.4571	0.02757	L2R2	1079.2226	0.00380
W2Q2	967.2769	0.01276	L6R2	1026.5243	0.02461	L2P3	1084.5577	-0.00093
L12R3	967.6696	0.03685	L6P2	1028.1023	0.02334	L1R1	1092.7297	-0.00117
W2P2	968.2909	0.01192	L6R3	1028.9822	0.02218	L1P1	1094.0496	-0.00232
W2Q3	969.0450	0.01092	L6P3	1031.1889	0.02042	L1P2	1096.4364	-0.00447
L11P2	975.3395	0.04093	L5R1	1037.1466	0.02160	L1R3	1096.7218	-0.00486
L10P1	982.8297	0.04009	L5P1	1038.1541	0.02078	L1P3	1099.7844	-0.00748
W1Q2	987.9718	0.00374	L5R2	1038.6867	0.02007	L0R0	1108.1244	-0.00767
L9R1	992.0111	0.03752	L5P2	1040.3641	0.01870	L0R1	1108.6301	-0.00814
L9P1	992.8046	0.03695	L5R3	1041.1549	0.01767	L0P1	1110.0597	-0.00940
L9R2	993.5450	0.03590	L4R1	1049.9569	0.01661	L0P2	1112.4930	-0.01158
L9P2	994.8689	0.03492	L4P1	1051.0299	0.01572	L0R3	1112.5799	-0.01171
L9P3	997.8218	0.03203	L4R2	1051.4954	0.01511			
L8R1	1002.4473	0.03411	L4P2	1053.2815	0.01362			

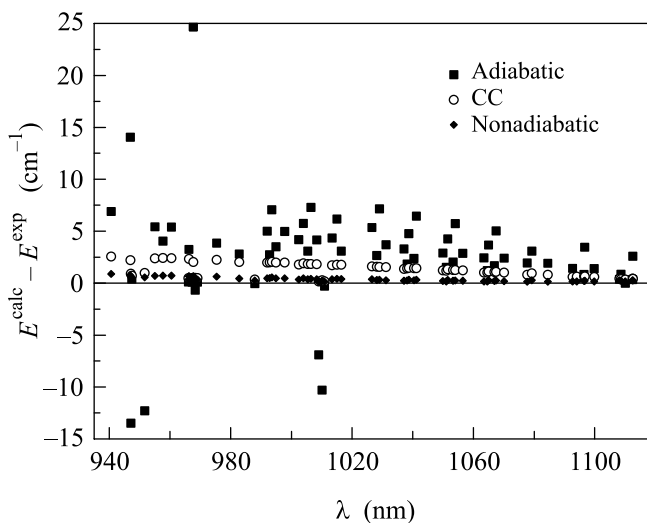


Рис.1. Отклонения (в см^{-1}) неэмпирических значений волновых чисел ν^{ab} от их экспериментальных лабораторных аналогов ν^{lab} [20] для ровибронных переходов $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$; $C^1\Pi_u$ молекулярного водорода, полученных в адиабатическом приближении (AD), методом связанных колебательных каналов (CC) и с учетом неадиабатических взаимодействий с высоко возбужденными ридберговскими состояниями (NAD)

состояний, адиабатические энергии которых оказываются случайно квазивырожденными, $E_B^{ad} \approx E_C^{ad}$ [9]. Соответственно, минимальное влияние возмущений наблюдается для Q -ветви системы Вернера, так как, согласно строгим правилам отбора по четности, уровни отрицательной компоненты $C^1\Pi_u^-$ состояния могут взаимодействовать только с уровнями удаленной $^1\Pi_u^-$ компоненты. Максимальное отличие теоретических значений волновых чисел ν_{ij}^{cc} от их экспериментальных аналогов ν_{ij}^{lab} [20] не превышает 2.5 см^{-1} , тогда как отклонения адиабатических энергий переходов ν_{ij}^{ad} от величин ν_{ij}^{lab} достигает в ряде случаев 25 см^{-1} (рис.1). Учет регулярных возмущений как в основном, так и возбужденных электронных состояниях, согласно уравнениям (5) и (3), позволяет уменьшить максимальное отличие неэмпирических энергий переходов ν_{ij}^{ab} от их лабораторных аналогов до 0.8 см^{-1} . Остаточные систематические отклонения неэмпирических величин ν_{ij}^{ab} от эксперимента вызваны, по-видимому, игнорированием массивной инвариантной релятивистской и радиационной коррекций, суммарная величина которых для $X^1\Sigma_g^+$ [18] и $B^1\Sigma_u^+$ [21] состояний не превышает 1 см^{-1} . Кроме того, нельзя исключить влияние очень слабых гетерогенных взаимодействий $\Sigma_u^+ \sim \Pi_u^+$ с высоково-

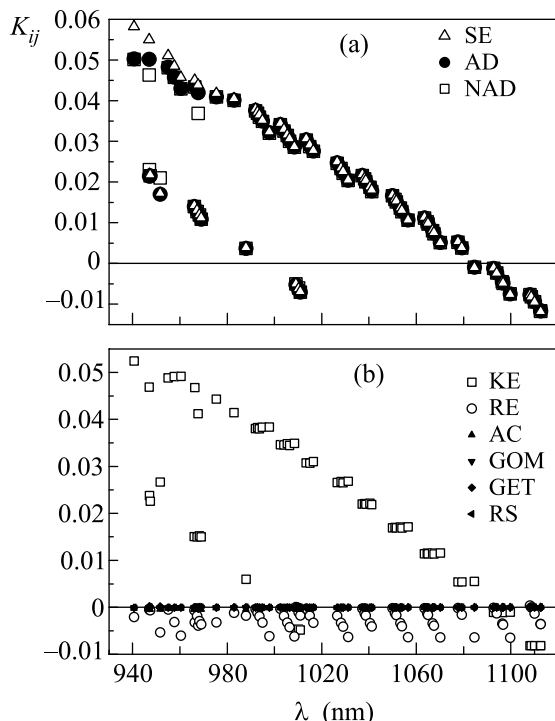


Рис.2. Сравнение коэффициентов спектральной чувствительности K_{ij} и парциальных вкладов масс-зависимых частей полного гамильтониана молекулы в величины K_{ij} : (a) полуэмпирический метод (SE) [5], адиабатическое приближение (AD) и неадиабатическая модель (NAD); (b) кинетическая энергия колебаний (KE), вращательная энергия (RE), адиабатическая коррекция (AC), гомогенные (GOM) и гетерогенные (GET) возмущения, влияние удаленных ридберговских состояний (RS)

бужденными ридберговскими состояниями, роль которых, однако, быстро возрастает с увеличением вращательного возбуждения.

Для определения парциальных вкладов от различных масс-зависимых частей полного гамильтониана молекулы в величины K_{ij} использовалась теорема Гельмана-Фейнмана. Установлено (рис.2b), что величина K_{ij} определяется в основном разностью в средней кинетической энергии колебаний комбинирующих ровибронных состояний, которая возрастает с ростом колебательного, v' , и вращательного, J' , квантовых чисел возбужденных состояний. Относительная роль адиабатических поправок и неадиабатических взаимодействий оказывается не столь существенной, за исключением нескольких локально-возмущенных уровней $B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u^+$ состояний, для которых максимальное изменение λ_{ij} , обусловленное неадиабатическими эффектами, составляет $\Delta\lambda/\lambda \sim 2.3 \cdot 10^{-4}$. При этом соответствующее значение коэффициента K_{ij} меняется на 14% (линия L12- 0R(3)), что, в свою очередь, может приводить к значимо-

му систематическому сдвигу в оценке возможного космологического изменения параметра γ . Следует также отметить, что *ab initio* коэффициенты чувствительности K_{ij}^{ad} , рассчитанные в адиабатическом приближении, прекрасно согласуются с полуэмпирическими оценками K_{ij}^{se} [5], а учет регулярных взаимодействий с высоковозбужденными ридберговскими состояниями практически не влияет на величины K_{ij} .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 05-02-17065a).

1. J.-P. Uzan, Rev.Mod.Phys. **75**, 403 (2003).
2. S. A. Levshakov and D. A. Varshalovich, MNRAS **212**, 517 (1985).
3. C. B. Foltz, F. Chaffee, and J. H. Black, Astrophys.J. **324**, 267 (1988).
4. D. A. Varshalovich and S. A. Levshakov, JETP Lett. **58**, 237 (1993).
5. D. A. Varshalovich and A. Y. Potekhin, Space Sci. Rev. **74**, 259 (1995).
6. A. Ivanchik, E. Rodriguez, P. Petitjean, and D. Varshalovich, Astronomy Letters **28**, 423 (2002).
7. L. A. Cowie and A. Songaila, ApJ **453**, 596 (1995).
8. A. Ivanchik, P. Petitjean, D. Varshalovich, et al., Astronomy & Astrophysics **440**, 45 (2005).
9. H. Lefebvre-Brion and R. W. Field, *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Academic Press, New York, 2004.
10. G. Staszewska and L. Wolniewicz, J. Mol. Spectrosc. **212**, 208 (2002).
11. L. Wolniewicz and G. Staszewska, J. Mol. Spectrosc. **220**, 45 (2003).
12. P. Senn, P. Quadrelli, and K. Dressler, J. Chem. Phys. **89**, 7401 (1988).
13. Ch. Jungen, *Molecular Applications of Quantum Defect Theory*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996.
14. A. V. Stolyarov and M. S. Child, Phys. Rev. A **63**, 052510 (2001).
15. A. V. Stolyarov and V. I. Pupyshev, Phys. Rev. A **49**, 1693 (1994).
16. T. Kiyoshima, S. Sato, E. A. Pazyuk et al., J. Chem. Phys. **118**, 121 (2003).
17. D. M. Bishop and R. W. Wetmore, Mol. Phys. **26**, 145 (1973).
18. L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **99**, 1851 (1993).
19. C. Schwartz and R. LeRoy, J. Mol. Spectrosc. **121**, 420 (1987).
20. J. Philip, J. P. Sprengers, Th. Pielage et al., Can. J. Chem. **82**, 713 (2004).
21. L. Wolniewicz, Chem. Phys. Lett. **233**, 647 (1995).