

СПЕКТРОСКОПИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ЗА РАМКАМИ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

© 2019 г. Е. А. Пазюк^{a,*}, В. И. Пупышев^a, А. В. Зайцевский^{a,b}, А. В. Столяров^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^b Научно-исследовательский центр “Курчатовский институт”, Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, Ленинградская область, Россия

* e-mail: pazuyuk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Современная молекулярная спектроскопия двухатомных молекул – это, в первую очередь, прецизионные исследования структуры и динамики электронно-возбужденных состояний изолированных молекул в газовой фазе. При этом определение и прогнозирование энергетических, радиационных, магнитных и электрических характеристик возбужденных молекул важных для различных физико-химических приложений необходимо проводить сегодня на экспериментальном (спектральном) уровне точности в очень широком интервале электронно-колебательно-вращательных возбуждений. Решение этой задачи невозможно в рамках традиционного для спектроскопии адиабатического приближения, так как наличие большого числа внутримолекулярных взаимодействий (так называемых “возмущений”) неизбежно приводит к искажению не только регулярной энергетической структуры уровней, но и узловой структуры соответствующих волновых функций. Наиболее точное решение как прямой, так и обратной спектроскопической задачи в случае “возмущенных” молекулярных состояний базируется на построении редуцированной системы связанных радиальных уравнений Шредингера, возникающих в рамках квантово-механического моделирования неадиабатического взаимодействия электронных состояний. Успешная реализация неадиабатического подхода возможна только при совместном использовании прецизионных спектроскопических данных и высокоточных расчетов электронной структуры.

Ключевые слова: электронно-возбужденные состояния, внутримолекулярные взаимодействия, метод связанных колебательных каналов, псевдопотенциалы, релятивистский метод связанных кластеров, узловая структура волновых функций

DOI: 10.1134/S0044453719100200

Адиабатическое разделение переменных – одно из наиболее часто используемых приближений квантовой механики молекул, которое с успехом применяется в современной физической химии для оценки структурных и динамических свойств низлежащих электронных состояний изолированных молекул. Однако при изучении процессов с участием высокоэнергетических частиц, образующихся при оптическом и столкновительном возбуждениях, а также в различных релаксационных и рекомбинационных процессах, анализ структуры и динамики перераспределения внутренней энергии невозможен без учета взаимодействия электронных, колебательных и вращательных движений молекулярной системы.

Внутримолекулярные возмущения, учет которых необходим для описания энергетических, радиационных, магнитных и электрических свойств возбужденных молекулярных состояний на экспериментальном (спектральном) уровне

точности, определяются конкретным способом разбиения полного гамильтониана молекулы. Отделение поступательного и вращательного движения молекулы как единого целого реализуется при переходе к так называемой молекулярно-фиксированной системе координат с началом в центре масс молекулы. Тогда в отсутствии внешних полей полный электронно-колебательно-вращательный гамильтониан для двухатомной молекулы может быть записан как [1]:

$$H = [(H_e + H_{SO}) + H_r] + H_v, \quad (1)$$

где сумма $H_e + H_{SO}$ представляет собой электронный гамильтониан в приближении Борна–Оппенгеймера (БО), в котором выделен скалярный многоэлектронный гамильтониан H_e и оператор эффективного спин-орбитального (СО) взаимодействия H_{SO} . Операторы H_v и H_r соответствуют кинетической энергии колебаний и вращений соответственно. Собственные функции и собствен-

ные значения (скалярные электронные состояния) электронного гамильтониана H_e определяют изучаемую группу электронных состояний. Взаимодействие между этими состояниями задается оператором H_{SO} . Для построенного таким образом набора потенциальных кривых и операторов взаимодействия можно далее анализировать задачу о колебаниях и вращениях молекулы с учетом электронно-колебательных и электронно-вращательных взаимодействий.

Моделирование структурно-динамических характеристик взаимодействующих электронно-возбужденных состояний на экспериментальном уровне точности требует не только построения физически обоснованных квантово-механических моделей, максимально полно и точно учитывающих внутримолекулярные взаимодействия, но и эффективных методов решения как прямой, так и обратной спектроскопической задачи. Очевидно, что реалистичность проведения неадиабатического моделирования определяется, в первую очередь, возможностью совместного использования прецизионных экспериментальных данных и результатов высокоточных расчетов *ab initio*.

Метод связанных колебательных каналов

В случае двухатомной молекулы наиболее строгий учет неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных радиальных (колебательных) уравнений (метод СКК), число которых определяется числом явно рассматриваемых электронных состояний:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu dR^2} + \mathbf{V}(R; \mu, J) - \mathbf{I} E_j^{CC} \right) \Phi_j(R) = 0. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ – эрмитова матрица потенциальной энергии (ПЭ), диагональные элементы которой представляют собой функции потенциальной энергии изолированных электронных состояний, а недиагональные – функции неадиабатического взаимодействия между ними, \mathbf{I} – единичная матрица, R – межъядерное расстояние, μ – приведенная масса молекулы, J – вращательное квантовое число, E_j^{CC} и Φ – собственные значения и мультикомпонентные волновые функции неадиабатических состояний, соответственно. Для построения матрицы ПЭ необходимо определить ее ненулевые элементы для выбранного гамильтониана $[(H_e + H_{SO}) + H_r]$ в используемом базисном наборе волновых функций.

Полная волновая функция (ВФ) для взаимодействующих электронных состояний может быть представлена в виде линейной комбинации $\Psi_j = \sum_{i=1}^N \phi_i \Phi_i$, где ϕ_i – базисные электронно-вращательные ВФ, N – число явно учитываемых взаимодействующих электронных состояний. Коэф-

фициенты разложения $\phi_i(R)$ являются зависящими от R компонентами многокомпонентной (неадиабатической) колебательной функции $\Phi_j \equiv \|\phi_i\|$, получаемой при решении системы (2). При анализе взаимодействующих электронных состояний в рамках метода СКК, многокомпонентная неадиабатическая колебательная функция не является простой линейной комбинацией базисных ВФ. Явный учет зависимости коэффициентов разложения $\phi_i(R)$ от межъядерного расстояния может приводить не только к изменению амплитуды осцилляций соответствующих неадиабатических ВФ, но, что более существенно, к изменению их узловой структуры. Учитывая это, для возмущенных состояний мы вправе ожидать более сложное поведение многоканальных колебательных ВФ и вероятностей соответствующих переходов.

Основное преимущество метода СКК заключается в том, что его точность не зависит ни от силы, ни от вида внутримолекулярного взаимодействия. В отличие от вариационного (базисного) подхода к решению неадиабатической задачи метод СКК принципиально позволяет описать свойства всех связанных, квазисвязанных и континуальных ровибронных состояний молекулярной системы в рамках единой физической модели. Это позволяет учесть явным образом большинство неадиабатических взаимодействий и получить достоверные данные о строении и динамике возбужденных молекулярных состояний с помощью минимального числа варьируемых параметров, которые имеют ясный физический смысл. Действительно, искомыми параметрами СКК-модели являются функции потенциальной энергии взаимно возмущенных электронных состояний и электронные матричные элементы внутримолекулярного взаимодействия, заданные как функции межъядерного расстояния.

Из-за неизбежного усечения размерности системы радиальных уравнений (2) (конечности числа явно учитываемых взаимодействующих электронных состояний) применение метода СКК наиболее реалистично при рассмотрении взаимодействия между собой относительно небольшого числа близко расположенных электронных состояний [2–7]. При рассмотрении, так называемых, регулярных возмущений [1], вызванных взаимодействием с большим (в пределе – бесконечным) числом удаленных электронных состояний, метод СКК быстро теряет свою эффективность из-за неоправданного увеличения трудоемкости решаемой задачи. Кроме того, в этих ситуациях мы имеем дело, как правило, с фрагментарным характером имеющейся экспериментальной информации.

Для сокращения размеров матрицы $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ можно использовать контактные преобразования Ван-Флека [1]. Это позволяет эффективно учесть влияние удаленных электронных состояний (им

соответствует индекс k ниже) модификацией как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы $V(R; \mu, J)$:

$$\tilde{V}_{ij}(R) = V_{ij}(R) + \sum_k \frac{V_{ik}(R)V_{jk}(R)}{(U_i(R) + U_j(R))/2 - U_k(R)}, \quad (3)$$

где $V_{i(j)k}(R)$ – электронные матричные элементы неадиабатического взаимодействия между $i(j)$ и k электронными состояниями, а $U_{i,j,k}(R)$ – меж-атомные потенциалы изолированных электронных состояний. Редуцированный вариант метода СКК оказался особенно продуктивным при решении прямой спектроскопической задачи в случае электронно-вращательных взаимодействий с большим числом удаленных состояний [8–12]. При решении обратной спектроскопической задачи редуцированный метод СКК приводит к появлению “эффективных” матричных элементов, которые адсорбируют неявным образом регулярные взаимодействия с удаленными состояниями.

Неэмпирические расчеты электронной структуры

Для практической реализации метода СКК необходимо знать функции потенциальной энергии электронных состояний и электронные матричные элементы неадиабатического взаимодействия в широком интервале межъядерных расстояний, что принципиально достижимо только в рамках квантовохимических расчетов электронной структуры высокого уровня. Моделирование электронной структуры молекулы “из первых принципов” (*ab initio*) включает:

- 1) расчет электронных волновых функций (собственных функций ϕ_i^a многоэлектронного релятивистского гамильтониана $H_e + H_{SO}$) и соответствующих адиабатических потенциалов;
- 2) определение электронных матричных элементов неадиабатического взаимодействия для учета спин-орбитального, радиального и углового связывания;
- 3) построение функций дипольного момента перехода между адиабатическими состояниями.

Достижимая точность результатов неэмпирического расчета зависит от исходного приближения для релятивистского гамильтониана. В подавляющем большинстве наших исследований использовалось приближение, определяемое двухкомпонентными псевдопотенциалами “малых” атомных остовов и предполагающее явное описание зависимости волновой функции от координат валентных, субвалентных и, возможно, части остовных электронов. Наилучшим с точки зрения надежности воспроизведения характеристик возбужденных состояний вариантом псевдопотенциалов оказались “согласованные по форме” модели, построенные из условия оптимального воспроизведения именно валентных (а не

субвалентных) спинов в атомных расчетах методом Дирака–Фока–Брейта с включением эффектов конечного размера ядра [13, 14]. В частности, вносимая применением этих моделей погрешность оценок энергий первых переходов свободных атомов щелочных металлов не превышает одного–трех десятков обратных сантиметров, а ошибки в оценках спин-орбитальных расщеплений – нескольких обратных сантиметров.

Критически важным для достижения приемлемого уровня точности расчета адиабатических потенциалов является адекватное описание эффектов кулоновской корреляции довольно большого количества электронов; например, при моделировании молекул, включающих атомы относительно легких щелочных металлов (Na–Rb) необходим учет корреляции валентных и субвалентных *sp*-оболочек, а при переходе к более тяжелому Cs следует принять во внимание по меньшей мере также корреляции с участием *4d*-электронов. Это обстоятельство определяет желательность поддержания хотя бы приближенной размерной согласованности расчетной схемы и ограничивает возможности такого традиционного подхода, как метод конфигурационного взаимодействия с ограничением числа возбуждений исходных конфигураций. Более перспективное направление связано с применением методов многочастичной теории возмущений и теории связанных кластеров. Серия расчетов димеров щелочных металлов [2, 7–13] была выполнена нами при помощи многочастичной теории возмущений второго порядка с множественными разбиениями полного гамильтониана (Multi-Partitioning Perturbation Theory, MPPT [15] и библиография в этой работе). Используемая расчетная схема может рассматриваться как добавление к гамильтониану двух валентных электронов в среднем поле двухзарядного иона эффективных взаимодействий, описываемых в рамках MPPT и учитывающих эффекты поляризации иона и корреляции валентных электронов с электронами иона, с последующим решением задачи о собственных значениях получающегося эффективного гамильтониана. Нами также применялся упрощенный вариант этой схемы, в которой упомянутые эффективные взаимодействия имитировались при помощи так называемых остоно-поляризационных псевдопотенциалов [16]. Обзор результатов подобных расчетов может быть найден в [17].

Переход на более высокий уровень точности был связан с разработкой новых подходов к описанию электронных корреляций в рамках релятивистского метода связанных кластеров для эффективных операторов в пространстве Фока (Fock Space Relativistic Coupled Cluster Method, FS RCC [18]). Непосредственное приложение стандартной формулировки этого метода [19] к расчету возбужденных состояний молекул в широких интервалах значений геометрических параметров обычно оказывается невозмож-

ным из-за численных неустойчивостей (так называемая проблема вторгающихся состояний, см. [20]). Мы воспользовались способом обхода этой проблемы, изложенным в работе [21]. В его основе лежит модификация рабочих уравнений для кластерных амплитуд (введение управляемых сдвигов энергетических знаменателей FS RCC), устраняющее неустойчивости при минимальном искажении информации о низколежащих электронных состояниях, и последующая экстраполяция этой информации к пределу нулевых сдвигов при помощи техники аппроксимант Паде. При анализе электронно-возбужденных состояний с невысокими энергиями (до $\sim 20000\text{--}25000\text{ см}^{-1}$ относительно основного состояния) в экстраполяции нет необходимости [22]. Сопоставление результатов таких расчетов для димеров щелочных металлов, выполненных с включением только одно- и двукратных возбуждений в кластерный оператор (вариант FS RCCSD), с данными обработки экспериментальных спектров показывает, что погрешность получаемых оценок энергий электронных возбуждений (до $50\text{--}70\text{ см}^{-1}$ в широких интервалах межъядерных расстояний) сопоставима с величинами колебательных квантов. Более того, по предварительным оценкам, значительная часть этой погрешности связана с ограниченностью (и/или неоптимальностью) используемых базисных наборов и, следовательно, устранима в рамках все той же расчетной схемы. По крайней мере применительно к этим объектам описанный подход, видимо, не имеет аналогов в настоящее время по точности воспроизведения энергий возбуждений.

Большинство выполненных нами неэмпирических расчетов параметров неадиабатических взаимодействий относились к довольно распространенному случаю, когда неадиабатическими взаимодействиями собственных состояний ϕ_i^{SC} нерелятивистского или скалярного релятивистского многоэлектронного гамильтониана H_e можно пренебречь. В первом приближении именно эти состояния можно считать квазиадиабатическими и отождествлять неадиабатические взаимодействия собственных состояний полного гамильтониана $H_e + H_{SO}$ с матричными элементами оператора H_{SO} между скалярными волновыми функциями. Таким подходом действительно можно воспользоваться при анализе систем, включающих наиболее легкие атомы. Однако при переходе к молекулам, включающим более тяжелые элементы, он быстро теряет точность ввиду пренебрежения значительными спин-орбитальными взаимодействиями получаемых приближений для исследуемых состояний с высоколежащими скалярными состояниями (в том числе с состояниями, вложенными в континуум). Более корректный подход, заведомо совместимый с редуцированным СКК-методом, был использован нами в работе [22]. После выделения поднабора K

собственных функций ϕ_i^a полного электронного гамильтониана $H_e + H_{SO}$, учет неадиабатических взаимодействий которых представляется необходимым, квазиадиабатические волновые функции определяются как ортонормализованные проекции K собственных функций ϕ_j^{SC} скалярного гамильтониана на линейную оболочку L_K этого поднабора. Функции ϕ_j^{SC} выбираются таким образом, чтобы нормы их проекций на L_K были максимальными. Квазиадиабатические потенциалы и матричные элементы эффективного спин-орбитального взаимодействия (играющего в данном случае роль взаимодействия неадиабатического) определяются соответственно как зависящие от межъядерного расстояния диагональные и недиагональные элементы матрицы $H_e + H_{SO}$ в базисе полученных проекций. Высокая степень вырождения собственных значений H_e может породить неоднозначность описываемой операции. В простейших случаях эта проблема устраняется путем предварительного преобразования функций ϕ_j^{SC} , соответствующих одинаковым собственным значениям H_e , в их линейные комбинации, имеющие правильную релятивистскую симметрию (для двухатомных молекул — определенные значения проекции полного электронного момента на молекулярную ось), см. пример в [22]. Если неоднозначность при этом сохраняется, вместо ϕ_j^{SC} можно использовать собственные функции гамильтониана $H_e + wH_{SO}$ с “почти выключенным” ($w \rightarrow 0$) спин-орбитальным взаимодействием. При решении многоэлектронной проблемы методом FS RCC полные волновые функции ϕ_i^a и ϕ_j^{SC} , получаемые лишь в неявном виде, заменялись их проекциями на модельные пространства, в которых строились эффективные гамильтонианы. Точность получаемых оценок эффективных спин-орбитальных взаимодействий как функций межъядерного расстояния, во всяком случае не ниже, чем соответствующих эмпирических зависимостей, получаемых при решении обратной спектроскопической задачи [22].

Узловая структура колебательных волновых функций возмущенных состояний

Последовательный учет внутримолекулярных возмущений связан обычно с понижением симметрии рассматриваемого молекулярного гамильтониана, которое автоматически сопровождается переводом так называемых “хороших” квантовых чисел изолированной молекулы в разряд “плохих” [1]. Так, например, учет спин-орбитальных взаимодействий приводит к не сохранению общего спина электронов (S), а учет враще-

ния к “смешению” электронных состояний с различными проекциями Ω углового момента молекулы (J) на межъядерную ось. Сильные неадиабатические взаимодействия не только вызывают заметные изменения в амплитудах соответствующих многоканальных колебательных ВФ, но и влияют на их структуру в целом.

Для *взаимодействующих* электронных состояний можно столкнуться с нарушениями классических свойств стационарного движения, справедливыми для изолированного электронного состояния [23], так что даже с колебательным квантовым числом возможны проблемы. Рассмотрим, например, как может измениться узловая структура волновой функции колебательного состояния с номером ν ($\nu = 0, 1, \dots$).

Систематический анализ узловой структуры неадиабатических колебательных волновых функций предполагает рассмотрение двух связанных между собой вопросов:

1) существует ли связь между абсолютным номером колебательного уровня возмущенного состояния с числом узлов многокомпонентной колебательной волновой функции?

2) как связаны между собой число узлов и их положение по энергии для многокомпонентных волновых функций одного и того же возмущенного состояния?

В общем случае ответы на оба вопроса отрицательны: уже для пары коррелирующих состояний число узлов не связано непосредственно ни с номером состояния, ни с энергией. Поэтому колебательное квантовое число ν , задававшее в одноканальной задаче число узлов, не обязано оставаться “хорошим” для колебательных волновых функций возмущенных состояний.

Тем не менее, для ряда практически интересных ситуаций можно сделать некоторые качественные утверждения.

Для определенности рассмотрим простейшую двухканальную модель, в рамках которой два электронных состояния связаны между собой мультипликативным оператором $V = \lambda V(R)$, где безразмерный параметр λ введен для масштабирования величины неадиабатического взаимодействия. Двухканальные колебательные волновые функции $\phi_1^\nu(R)$ и $\phi_2^\nu(R)$ соответствующие собственному значению E^ν с номером ν определяются решением системы связанных уравнений:

$$\begin{bmatrix} h_1 & V \\ V & h_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1^\nu \\ \phi_2^\nu \end{pmatrix} = E^\nu \begin{pmatrix} \phi_1^\nu \\ \phi_2^\nu \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $h_i \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_j(R)$ представляет собой обычный радиальный гамильтониан для изоли-

рованного состояния j ($j = 1, 2$) с “эффективным” (включающим вращательную часть в виде центробежной поправки) потенциалом $U_j(R)$. Уровни упорядочены индексом ν по возрастанию энергии (с учетом вырождения), $\nu \in [0, 1, 2, \dots]$.

Для изолированных состояний оператор V тождественно равен нулю и лишь одна из волновых функций $\phi_{1,2}^\nu(R)$ не равна нулю тождественно, т.е. функции разных каналов существенно различны. Для ненулевой компоненты изолированного электронного состояния справедлива классическая осцилляционная теорема [23]: волновая функция колебательного состояния ν ($\nu = 0, 1, \dots$), обращается в нуль ровно ν раз. Как уже отмечалось, для взаимодействующих электронных состояний это утверждение может нарушаться. Если оператор взаимодействия V непрерывен и не принимает нулевых значений, то можно показать, что для числа узлов $n_{1,2}$ радиальной функции $\phi_{1,2}^\nu(R)$ выполнено неравенство $2\nu \geq n_1 + n_2$, что можно считать *аналогом осцилляционной теоремы* для двухкомпонентных ВФ [24] (“номер состояния не меньше среднего числа узлов обеих компонент”).

При ненулевом V систему (4) можно свести к двум независимым дифференциальным уравнениям четвертого порядка с помощью сопряженных операторов \tilde{h}_1 и \tilde{h}_2 :

$$\begin{aligned} \tilde{h}_1 \phi_1^\nu &= 0; \quad \tilde{h}_2 \phi_2^\nu = 0, \\ \tilde{h}_1 &\equiv (h_2 - E^\nu)V^{-1}(h_1 - E^\nu) - V, \\ \tilde{h}_2 &\equiv (h_1 - E^\nu)V^{-1}(h_2 - E^\nu) - V. \end{aligned} \quad (5)$$

Заметим, что различие этих операторов имеет форму

$$\tilde{h}_2 - \tilde{h}_1 = \frac{1}{2\mu} \left[\frac{d}{dR} Q + Q \frac{d}{dR} \right]; \quad Q \equiv \frac{d\gamma}{dR}, \quad (6)$$

где $\gamma \equiv \frac{U_1 - U_2}{\lambda V_{12}}$, так называемый, параметр неадиабатичности [1].

Интересно, что наименьшего различия операторов \tilde{h}_j (и, вообще говоря, наибольшего схождения функций $\phi_1^\nu(R)$ и $\phi_2^\nu(R)$ отдельных компонент) можно ожидать в областях, соответствующих минимальному изменению параметра неадиабатичности: $\frac{\partial \gamma(R)}{\partial R} \rightarrow 0$. Например, положения узлов

двух компонент волновых функций должны совпадать, если они локализованы в области межъядерных расстояний, где $Q(R)$ близко к нулю. Это условие выполняется в следующих случаях:

1) для сильно “смешанных” состояний, когда параметр взаимодействия $V \rightarrow \infty$, (т.е. масштабирующий множитель λ велик, $\lambda \gg 1$) и параметр неадиабатичности мал, $\gamma \rightarrow 0$;

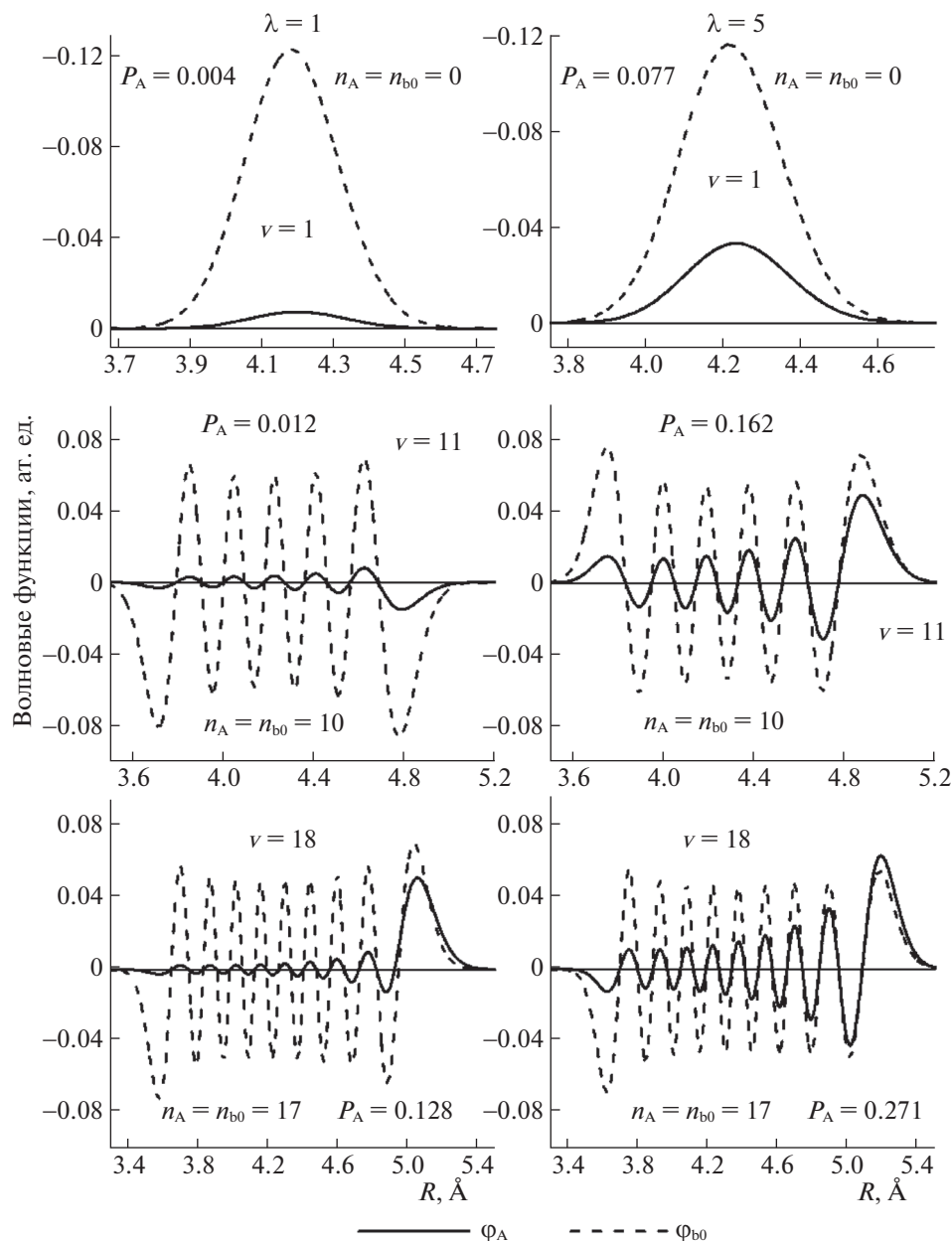


Рис. 1. Результаты моделирования узловой структуры неадиабатических ВФ $\Phi_A(R)$ и $\Phi_{b0}(R)$ для низших ($v = 0, 10, 17$) колебательных состояний А ~ В комплекса димера КСs при двух значениях величины спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 1$ и $\lambda = 5$); P_A – доля синглетной компоненты, n_A и n_{b0} – число узлов синглетной и триплетной компонент.

2) вблизи диссоциационных пределов, когда $U_1 \approx U_2$, а также вблизи точки пересечения R_c потенциальных кривых, имеющих близкий характер кривизны в области пересечения: $\frac{\partial \Delta U_{12}(R)}{\partial R_c} \rightarrow 0$.

Неадиабатический анализ синглет-триплетных ($A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$) комплексов димеров щелочных металлов

Рассматриваемые методы неадиабатического анализа успешно применяются в течение послед-

них 20 лет для прецизионного определения энергетических и радиационных свойств низколежащих синглет-триплетных комплексов гомоядерных и гетероядерных димеров щелочных металлов. Практический интерес к этим объектам обусловлен поиском и реализацией наиболее эффективных путей лазерного синтеза, хранения и манипулирования устойчивыми ансамблями неполярных и полярных молекул при сверхнизких температурах (так называемого, Бозе–Эйнштейн-конденсата) [17].

В рамках обсуждаемого метода СКК удалось показать, что строгий учет внутримолекулярных

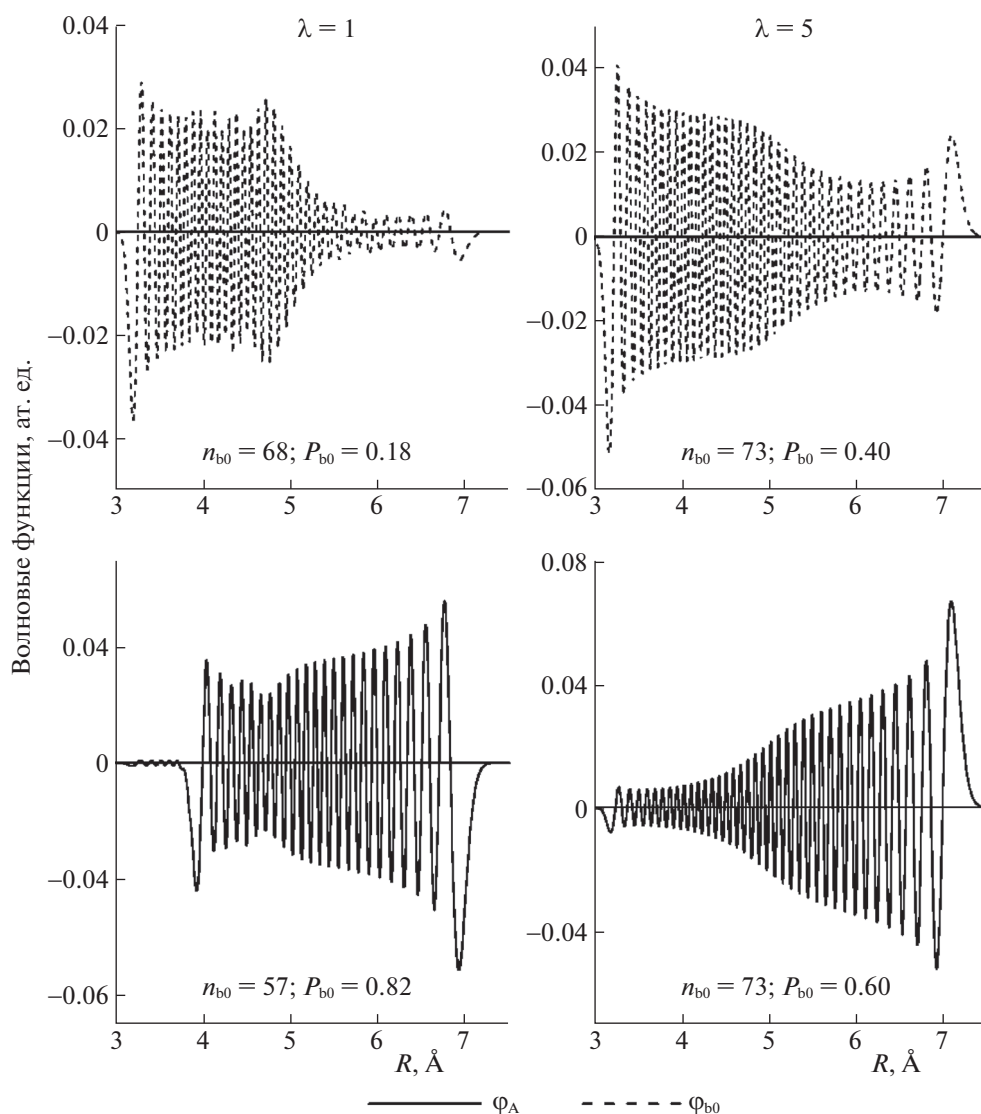


Рис. 2. Узловая структура неадиабатических ВФ $\Phi_A(R)$ и $\Phi_{b0}(R)$ для высокого ($v = 100$) колебательного состояния $A \sim b$ -комплекса димера КСs, рассчитанная при двух значениях величины спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 1$ и $\lambda = 5$); P_A и P_{b0} – доли синглетной и триплетной компонент, соответственно; n_A и n_{b0} – число узлов синглетной и триплетной компонент.

взаимодействий позволяет описать структуру и динамику локально и регулярно возмущенных состояний димеров щелочных металлов на спектроскопическом уровне точности, необходимой для оптимизации двухступенчатой лазерной конверсии магнитоассоциированных атомов в основное (наиболее стабильное) молекулярное состояние. На примере неадиабатического анализа синглет-триплетных $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi$ комплексов ряда димеров щелочных металлов [4–6, 25–28] детально исследовано влияние сильного спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия на положения ровибронных термов исследуемого комплекса и вероятности ровибронных оптических переходов на низколежащие электронные состояния.

На основании результатов решения обратной спектроскопической задачи было однозначно установлено, что современные неэмпирические методы расчета электронной структуры позволяют оценить большинство необходимых матричных элементов неадиабатического взаимодействия с ошибкой, не превышающей несколько процентов, что вполне достаточно для предсказания энергетических и радиационных свойств возмущенных состояний на уровне их однозначного экспериментального отнесения.

Систематическое численное моделирование неадиабатических ВФ, выполненное для синглет-триплетных комплексов щелочных димеров подтвердило сложную зависимость их узловой струк-

туры от силы внутримолекулярного взаимодействия, энергии колебательного возбуждения, а также формы и относительного взаимного положения потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний.

На рис. 1 представлены результаты моделирования узловой структуры неадиабатических ВФ $\varphi_A^v(R)$ и $\varphi_{b0}^v(R)$ для низших ($v = 0, 10, 17$) колебательных состояний $A \sim b$ комплекса димера КСс. Как видно, увеличение величины спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 1$ на левой панели рисунка и $\lambda = 5$ на правой) приводит только к увеличению синглетной доли P_A в неадиабатической ВФ, и к изменению амплитуды $\varphi_A^v(R)$. Данная область соответствует предельному случаю $\frac{\partial \gamma(R)}{\partial R} \rightarrow 0$, когда $n_A = n_{b0}$ и нодальная структура (число и положение узлов ВФ) $\varphi_A^v(R)$ повторяет структуру $\varphi_{b0}^v(R)$. Рассчитанная структура неадиабатической ВФ позволила объяснить экспериментально наблюдаемые распределения интенсивностей в спектрах $A \sim b \rightarrow X$ с колебательных уровней $A \sim b$ -комплекса, лежащих ниже дна синглетного A -состояния [25].

При расчете высоких ($v = 100$) колебательных состояний (рис. 2) предельная ситуация $n_A = n_{b0}$ реализуется только при величине параметра $\lambda = 5$. Расчет для меньшей величины спин-орбитального взаимодействия ($\lambda = 1$) показывает различную узловую структуру синглетной и триплетной компоненты неадиабатических ВФ: $n_A \neq n_{b0}$. В данном случае число узлов неадиабатических ВФ уже подчиняется неравенству $2v \geq n_A + n_{b0}$.

Численные исследования неадиабатических ВФ выявили высокую чувствительность их нодальной структуры к основным параметрам матрицы ПЭ, что позволяет использовать измеряемые радиационные свойства возмущенных состояний в качестве теста на корректность и полноту выполненного неадиабатического анализа, а также для поиска возможных оптических переходов в классически запрещенных областях движения [4–6, 25–28].

Таким образом, адиабатическое приближение в существенной мере является базисным для теоретической химии. Оно дает основной набор представлений химии и практически является тем языком, на котором обычно описываются химические процессы. Однако при работе с современными физико-химическими проблемами, особенно затрагивающими быстро протекающие процессы и относительно высоко лежащие по энергии состояния, приходится выходить за его рамки. В этой работе мы попытались указать хотя бы некоторые проблемы, которые не только нельзя решить, не выходя за рамки адиабатического приближения, но даже

нельзя качественно интерпретировать, не используя представлений о многоканальности обсуждаемых физико-химических задач.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press. 2004. 766 p.
2. *Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 7980. <https://doi.org/10.1063/1.1505442>
3. *Мешков В.В., Зайцевский А.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1 (Russ. J. of Physical Chemistry A. 2005. V. 79. № 12. P. 1994).
4. *Docenko O., Tamanis M., Ferber R. et al.* // Phys. Rev. A. 2007. V. 75. № 4. P. 042503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.75.042503>
5. *Zaharova J., Tamanis M., Ferber R. et al.* // Ibid. 2009. V. 79. № 1. P. 012508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.012508>
6. *Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O. et al.* // Ibid. Phys. Rev. A. 2010. V. 81. № 4. P. 042509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.042509>
7. *Bai J., Ahmed E.H., Beser B. et al.* // Ibid. 2011. V. 83. № 3. P. 032514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.83.032514>
8. *Tamanis M.Ya., Auzinsh M.P., Klincare I.P. et al.* // Ibid. 1998. V. 58. № 3. P. 1932. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.1932>
9. *Nikolayeva O., Klincare I., Auzinsh M. et al.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 12. P. 4896. <https://doi.org/10.1063/1.1289249>
10. *Zaitsevskii A., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. et al.* // Phys. Rev. A. 2005. V. 71. P. 012510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.012510>
11. *Zaharova J., Nikolayeva O., Tamanis M. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. № 18. P. 84318. <https://doi.org/10.1063/1.2196407>
12. *Alps K., Kruzins A., Nikolayeva O. et al.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. № 2. P. 022510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.022510>
13. *Mosyagin N.S., Zaitsevskii A., Titov A.V.* // Int. Rev. At. Mol. Phys. 2010. V. 1. № 1. P. 63.
14. *Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Skripnikov L.V. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2016. V. 116. № 4. P. 301. <https://doi.org/10.1002/qua.24978>
15. *Zaitsevskii A., Ferber R., Teichtel Ch.* // Phys. Rev. A. 2001. V. 63. 042511.
16. *Müller W., Flesch J., Meyer W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3297.
17. *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др.* // Успехи химии 2015. Т. 84. № 10. С. 1001 (Russ. Chem. Reviews. 2015. V. 84. № 10. P. 1001). <https://doi.org/10.1070/RCR4534>
18. *Eliav E., Borschevsky A., Kaldor U.* // In: Handbook of Relativistic Quantum Chemistry. W. Liu, editor. Springer. 2016. P. 825.

19. *Eliav E., Kaldor U., Hess B.A.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 9. P. 3409.
<https://doi.org/10.1063/1.475740>
20. *Evangelisti S., Daudey J.P., Malrieu J.P.* // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. № 12. P. 4930.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.35.4930>
21. *Zaitsevskii A., Eliav E.* // Int. J. Quantum Chem. 2018. V. 118. № 23. P. e25772.
<https://doi.org/10.1002/qua.25772>
22. *Zaitsevskii A., Mosyagin N.S., Stolyarov A.V., Eliav E.* // Phys. Rev. A. 2017. V. 96. № 2. 022516.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.022516>
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. III. Квантовая механика, нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 767 с.
24. *Pupyshev V.I., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 4809.
<https://doi.org/10.1039/b918384a>
25. *Tamanis M., Klincare I., Kruzins A. et al.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. P. 032506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.82.032506>
26. *Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M. et al.* // Ibid. 2012. V. 85. P. 06252010.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.062520>
27. *Zuters V., Docenko O., Tamanis M. et al.* // Ibid. 2013. V. 87. P. 022504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.87.022504>
28. *Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 244301.
<https://doi.org/10.1063/1.4844275>