ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1435–1440

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.174.2

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ВОЗБУЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ МОЛЕКУЛЫ KRb

© 2023 г. С. В. Козлов[a], Е. А. Пазюк[a], А. В. Столяров[a,*]

[a] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: avstol@gmail.com*

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.
После доработки 30.03.2023 г.
Принята к публикации 03.04.2023 г.

В рамках скалярно-релятивистского и векторно-релятивистского приближения выполнены альтернативные неэмпирические расчеты тонкой структуры для всех синглетных и триплетных состояний молекулы KRb, сходящихся к первым двум возбужденным диссоциационным пределам. Построенные для чисто случая связи “a” и “c” по Хунду адиабатические межатомные потенциалы и соответствующие матричные элементы спин-орбитального взаимодействия как функции межъядерного расстояния молекулы позволили количественно объяснить асимметрию тонкого $\Omega = 0^{+/-}$, 1, 2-расщепления, экспериментально обнаруженную для $d^3\Pi_\Omega$-состояния KRb.

Ключевые слова: квантовохимическое моделирование, спин-орбитальные взаимодействия, возбужденные электронные состояния, молекула KRb

DOI: 10.31857/S0044453723090091, **EDN:** XJPAUO

ВВЕДЕНИЕ

Современная экспериментальная спектроскопия малых (двухатомных) молекул высокого и сверхвысокого разрешения в газовой фазе направлена, прежде всего, на исследование энергетических и радиационных свойств возбужденных ровибронных состояний. Однако, извлечение достоверной информации об отдельных молекулярных уровнях тонкой структуры из прецизионных спектральных данных, до сих пор, остается нетривиальной задачей, так как требует квантовомеханического моделирования структурно-динамических свойств молекул на беспрецедентно высоком (в идеале экспериментальном) уровне точности и детализации.

С теоретической точки зрения адекватное описание и достоверное прогнозирование свойств возбужденных электронных состояний требует явного учета неадиабатических взаимодействий и построения спектроскопических моделей, которые позволяют учесть большинство внутримолекулярных возмущений с помощью минимального набора физически значимых параметров, однозначно связанных с электронным строением (структурными параметрами) молекулы [1]. Необходимость выхода за рамки традиционного для молекулярной спектроскопии адиабатического приближения была успешно продемонстрирована на примере поиска оптимальных методов лазерного синтеза ультрахолодных ($T \sim 1$ мК) ансамблей гомоядерных и гетероядерных димеров щелочных металлов, включая молекулу KRb [2], так как подавляющее число применяемых методов лазерной сборки и охлаждения основаны на многоступенчатых циклах оптической конверсии молекул с участием, так называемых, “промежуточных” возбужденных ровибронных состояний [3–7].

Уникальная близость первых энергий возбуждения атомов K и Rb в 4^2P- и 5^2P-состояниях соответственно, обуславливает чрезвычайно высокую плотность взаимно возмущенных ровибронных уровней различной мультиплетности (рис. 1). Детальный анализ энергетических и радиационных свойств этого массива электронно-возбужденных состояний требует разработки новых методов неадиабатического анализа, в полной мере учитывающих как сильные локальные, так и относительно слабые регулярные спин-орбитальные (СО) взаимодействия.

Наиболее строгий учет неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных радиальных уравнений (колебательных каналов) (СКК) [1]. При рассмотрении регулярных возмущений, вызванных взаимодействием с большим (в пределе бесконечном) числом удаленных электронных состояний, часто ис-

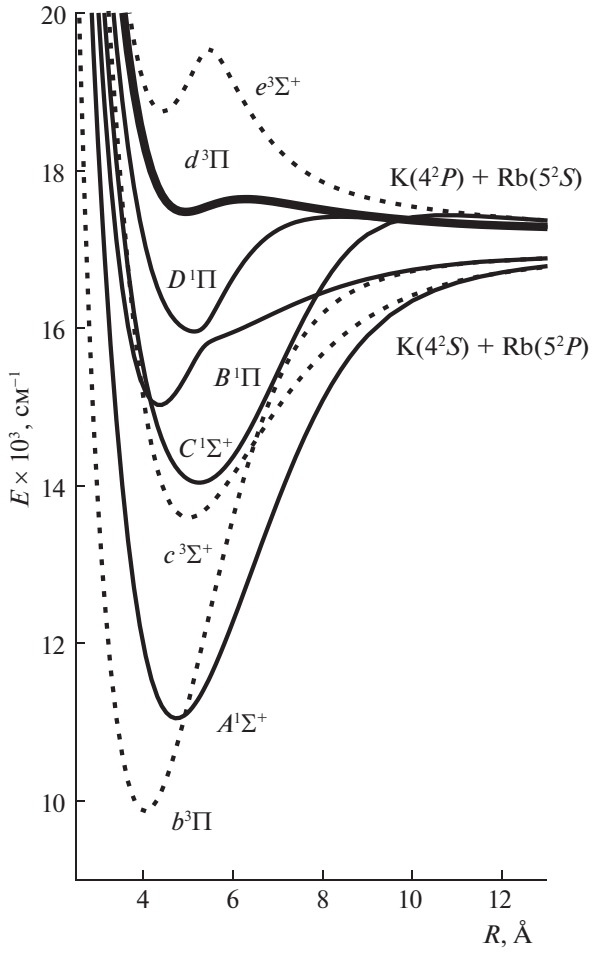

Рис. 1. Функции межъядерного расстояния скалярно-релятивистских (СР) энергий для всех синглетных и триплетных $^{2S+1}|\Lambda|$-термов молекулы KRb, сходящихся к первым двум возбужденным нерелятивистским диссоциационным пределам.

пользуется редуцированный вариант метода CKK [8], который позволяет эффективно учесть это влияние путем модификации как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы потенциальной энергии с помощью контактных преобразований Ван-Флека. Очевидно, что для реализации CKK-подхода необходим неэмпирический (*ab initio*) расчет не только кривых потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний, но и матричных элементов внутримолекулярных (спин-орбитальных, электронно-вращательных и т.д.) взаимодействий между ними как явных функций межъядерного расстояния R.

Наиболее простым и распространенным методом первоначального учета релятивизма в электронном гамильтониане молекулы является, так называемое, скалярно-релятивистское (СР) приближение, в рамках которого спин-орбитальное взаимодействие рассматривается как возмущение. Альтернативным подходом к более строгому моделированию релятивистских эффектов является прямое включение СО-взаимодействий в электронный гамильтониан молекулы. Этот, так называемый, векторно-релятивистский (ВР) подход наиболее целесообразен в случае “тяжелых” молекул, когда влияние СО-взаимодействий становится доминирующим эффектом.

В данной работе продемонстрирована возможность использования обоих подходов для анализа энергетического расщепления между Ω-компонентами триплетного $d^3\Pi$-состояния молекулы KRb (рис. 1 и 2). Тонкая структура ровибронных термов слабосвязанного $d^3\Pi$-состояния была экспериментально исследована в работе [9] для всех квазисвязанных уровней с очень низким значением вращательного квантового числа. Авторам удалось измерить энергию расщепления $\Omega = 0^{+/-}$, 1, 2 компонент $d^3\Pi$-состояния как функцию колебательного квантового числа $v = 0–5$. При этом было однозначно установлено неэквидистантное расщепление между компонентами $\Omega = 0^{+/-}$ и $\Omega = 1$ и компонентами $\Omega = 1$ и $\Omega = 2$ ($\Delta E_{1-0} \neq \Delta E_{2-1}$), хотя аналогичного расщепления между компонентами $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$ экспериментально обнаружено не было. Анализу и интерпретации этого факта и посвящена данная работа. Для этого были выполнены две серии альтернативных (в рамках чистого “a”- и “c”-случая связи по Хунду) неэмпирических расчетов кривых потенциальной энергии и спин-орбитальных матричных элементов для всех синглетных и триплетных состояний, сходящихся к K(4^2S) + Rb(5^2P) и K(4^2P) + Rb(5^2S) диссоциационным пределам молекулы KRb (см. рис. 1).

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ KRb

Скалярно-релятивистский (нерелятивистский) расчет электронной структуры KRb в интервале межъядерных расстояний от 2.2 до 35 (А) был проведен в программном комплексе MOLPRO [10]. Для описания валентных и субвалентных электронов атомов K и Rb были использованы девятиэлектронные эффективные псевдопотенциалы ECP (согласованные по энергии или по форме) в сочетании с независящими от углового момента остовно-поляризационными потенциалами (CPP). Оптимизация начальных хартри–фоковских молекулярных орбиталей (МО) осуществлялась в рамках метода многоконфигурационного самосогласованного поля на всех явно рассматриваемых (1 + 1) валентных и (8 + 8) субвалентных электронов молекулы в полном активном пространстве с равновесным усреднением суммарной энергии синлетных и триплетных состояний (SA-CASSCF).

Далее для учета динамической составляющей электронной корреляции был использован метод конфигурационного взаимодействия (CI), реализованный только на двух валентных электронах. Оставшиеся 16 субвалентных электронов молекулы были распределены по дважды занятым МО. Подробное описание методики может быть найдено в работах [11, 12]. В рамках данного скалярно-релятивистского (СР) подхода, который соответствует чистому “a”-случаю связи по Хунду, были получены не только функции потенциальной энергии (рис. 1), но и R-зависимые функции электронных диагональных и недиагональных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между всеми рассмотренными электронными состояниями.

В векторно-релятивистском (ВР) варианте расчета, который соответствует чистому “c”-случаю связи по Хунду, функции потенциальной энергии состояний, сходящихся к первым трем нерелятивистским диссоциационным пределам молекулы KRb, были получены в рамках многоконфигурационного метода связанных кластеров в пространстве Фока с промежуточным гамильтонианом (Intermediate Hamiltonian Fock-Space Relativistic Coupled Cluster) с помощью модифицированной программного пакета DIRAC [13]. Электронная структура обоих атомов K и Rb была аппроксимирована релятивистскими (двухкомпонентными) эффективными остовными потенциалами (RECP), дополненными соответствующими гауссовыми наборами [13–15]. Необходимые молекулярные спиноры были получены методом Хартри–Фока для системы с закрытой оболочкой – двукратно ионизованного катиона KRb^{++}. В модельное пространство были включены 36 пар спиноров с наименьшей энергией, все явно рассматриваемые электроны (9 + 9) были коррелированны. Для подавления численных нестабильностей, вызванных вторгающимися состояниями, использовался метод динамического сдвига знаменателя [13] с параметром затухания $m = 3$ и значениями сдвига $s = -0.3$ и -0.6 а.е. для одночастичных и двухчастичных возбуждений соответственно. Более подробное описание использованной IH-FS-RCCSD процедуры расчета можно найти в работах [16–18].

Для сопоставления результатов СР- и ВР-расчетов удобно использовать квантовые числа Ω и Λ, так как $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ – компоненты мультиплетных $^{2S+1}|\Lambda|$ СР-состояний должны соответствовать ВР-термам. Кроме того, для состояний с $\Omega = 0$ важна еще и четность/нечетность электронной волновой функции, поэтому одному скалярно-релятивистскому $d^3\Pi$-состоянию соответствуют четыре ВР-терма с $\Omega = 0^+, 0^-, 1$ и 2 (рис. 2).

Энергии и волновые функции колебательных (без учета вращения) уровней электронных

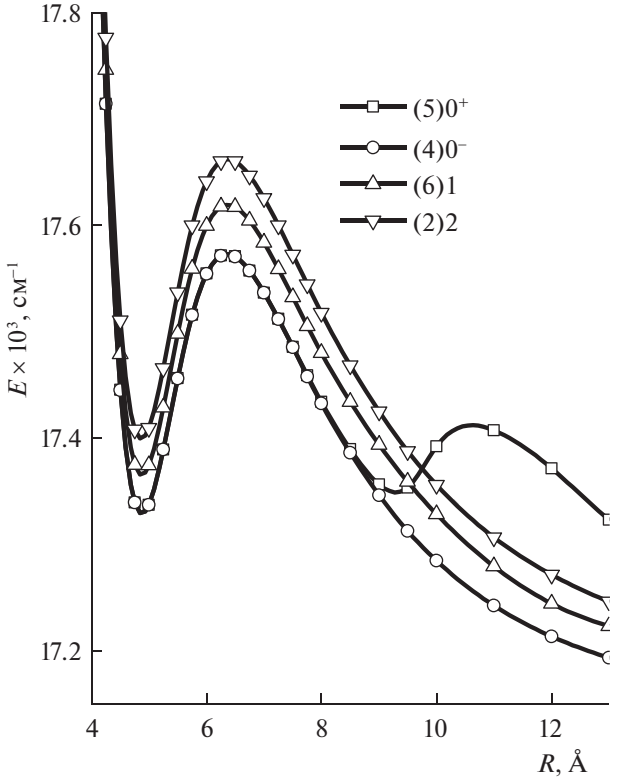

Рис. 2. Функции межъядерного расстояния векторно-релятивистских (ВР) энергий для $\Omega = 0^+,0^-,1,2$ электронных термов молекулы KRb, принадлежащие триплетному СР-состоянию $d^3\Pi$ (см. рис. 1).

СР/ВР-термов с адиабатическими межъядерными потенциалами $V_{\Lambda/\Omega}(R)$ были получены при решении радиального (1D) уравнения Шредингера [19]:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_{\Lambda/\Omega}(R)\right)\chi_v = E_v\chi_v, \qquad (1)$$

где μ – приведенная масса молекулы, а E_v и χ_v – энергии и волновые функции колебательных уровней v соответственно.

Очевидно, что в ВР-представлении спин-орбитальное взаимодействие учитывается неявным образом, а соответствующие энергии колебательных уровней для различных Ω-компонент интересующего нас $d^3\Pi$-состояния получаются из численного решения (1) с потенциалами $V_\Omega(R)$ (рис. 2). Тогда, величина СО-расщепления между Ω-компонентами $d^3\Pi$-состояния непосредственно определяется как разность энергий колебательных уровней с одним и тем же квантовым числом v, посчитанных для различных $V_\Omega(R)$-потенциалов. Разницы ВР-энергий, рассчитанные между $\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$-компонентами, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Разность энергий ΔE (в $см^{-1}$) между колебательными $v = 0–5$ уровнями $\Omega = 0^+, 0^-, 1, 2$ тонких компонент $d^3\Pi$-состояния, определенные из спектров фотоассоциации ультрахолодных атомов K и Rb [9], а также рассчитанные в настоящей работе как в скалярно-релятивистском (СР-ТВ), так и векторно-релятивистском (ВР) приближении для молекулы KRb

$\Delta E(d^3\Pi_1 - d^3\Pi_{0^\pm})$				$\Delta E(d^3\Pi_2 - d^3\Pi_1)$			
v	Эксперимент [9]	СР-ТВ $1–0^+/1–0^-$	ВР $1–0^+/1–0^-$	v	Эксперимент [9]	СР-ТВ	ВР
0	37.5	38.1/38.2	35.9/36.1	0	34.0	35.6	33.6
1	37.2	38.7/38.7	36.3/36.5	1	34.8	36.1	34.0
2	38.0	39.3/39.4	36.8/37.0	2	35.4	36.7	34.4
3	38.5	40.0/40.2	37.3/37.5	3	(36.2)[a]	37.4	34.8
4	40.2	40.9/41.2	37.8/38.1	4	36.3	38.2	35.3
5				5	(37.4)[a]	39.4	35.9

[a] Соответствующие линии в спектре фотоассоциации оказались очень слабыми, и их положение поэтому было не точно измерено.

Влияние спин-орбитальных взаимодействий на энергии регулярно возмущенных мультиплетных СР-состояний были оценены в рамках невырожденной теории возмущений (ТВ). Так, в первом порядке ТВ-величина эквидистантного СО-расщепления колебательных уровней $d^3\Pi$-состояния на компоненты $\Omega = 0^{+/-}$, 1, 2-компоненты определялась как среднее значение

$$E^{(1)}_{d^3\Pi}(v) = \left\langle \chi_v \left| \xi_{d^3\Pi} \right| \chi_v \right\rangle_R, \quad (2)$$

где $\xi_{d^3\Pi}(R)$ – функция диагонального СО-взаимодействия $d^3\Pi$-состояния.

Во втором порядке ТВ поправка (сдвиг) к энергии $d^3\Pi$-состояния за счет регулярного СО-взаимодействия с близко лежащими синглетными и триплетными i-состояниями рассчитывалась с помощью приближенного колебательного правила сумм [20]:

$$E^{(2)}_{d^3\Pi}(v) = \left\langle \chi_v \left| \sum_i f^{so}_{d-i} \right| \chi_v \right\rangle_R, \quad (3)$$

$$f^{so}_{d-i} = \frac{\left|\xi_{d^3\Pi-i}\right|^2}{\Delta U_{d^3\Pi-i}}, \quad (4)$$

где $\xi_{d^3\Pi-i}(R)$ – функции недиагональных матричных элементов СО-взаимодействия, а $\Delta U_{d^3\Pi-i}(R)$ – разности адиабатических потенциалов взаимодействующих состояний.

В соответствии с правилами отбора для оператора СО-взаимодействия [21], триплетное $d^3\Pi$-состояние связано с синглетными $A^1\Sigma^+$-, $C^1\Sigma^+$-, $B^1\Pi$- и $D^1\Pi$- и триплетными $c^3\Sigma^+$-, $e^3\Sigma^+$-состояниями. Все ненулевые парциальные вклады в энергию $d^3\Pi$-состояния, вычисленные согласно выражению (3), а функции f^{so}_{d-i} в зависимости от R представлены на рис. 3. Соответствующие суммарные спин-орбитальные сдвиги энергий $\Delta E(v) = E^{(1)}_{d^3\Pi} + E^{(2)}_{d^3\Pi}$ вычисленны по формулам (2)–(4) и представлены в таблице 1 для сопоставления с их ВР и экспериментальными аналогами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения причин асимметрии энергетического сдвига $\Omega = 0^{+/-}$, 1, 2-компонент триплетного $d^3\Pi_\Omega$-состояния (таблица 1) важно понять, что согласно строгому правилу отбора $\Delta\Omega = 0$, положение $d^3\Pi_{\Omega=0^+}$-компоненты смещается исключительно за счет взаимодействия с синглетными $A^1\Sigma^+$- и $C^1\Sigma^+$-состояниями, а на энергию $d^3\Pi_{\Omega=0^-}$-компоненты оказывают влияние только триплетные $c^3\Sigma^+$- и $e^3\Sigma^+$-состояния. Сдвиги уровней центральной $d^3\Pi_{\Omega=1}$-компоненты определяются взаимодействием как с триплетными $c^3\Sigma^+$- и $e^3\Sigma^+$-, так синглетными $B^1\Pi$- и $D^1\Pi$-состояниями, при этом энергия $d^3\Pi_{\Omega=2}$-компоненты остается без изменений. Именно разницей в величине поправок $E^{(2)}_{d^3\Pi-i}$ ((3), (4) и рис. 3) объясняется ассиметричный характер расщепления наблюдаемого для $d^3\Pi_\Omega$-компонент [9].

Из выражений (3), (4) ясно, что поправка второго порядка $E^{(2)}_{d^3\Pi}(v)$ определяется не только энергетическим фактором (близостью функций межатомных потенциалов), но и абсолютной величиной электронного матричного элемента СО-взаимодействия. Очевидно, что далеко не всегда ближайшие по энергии состояния оказывают максимальный эффект на сдвиг энергии. Так, например, роль регулярного СО-взаимодей-

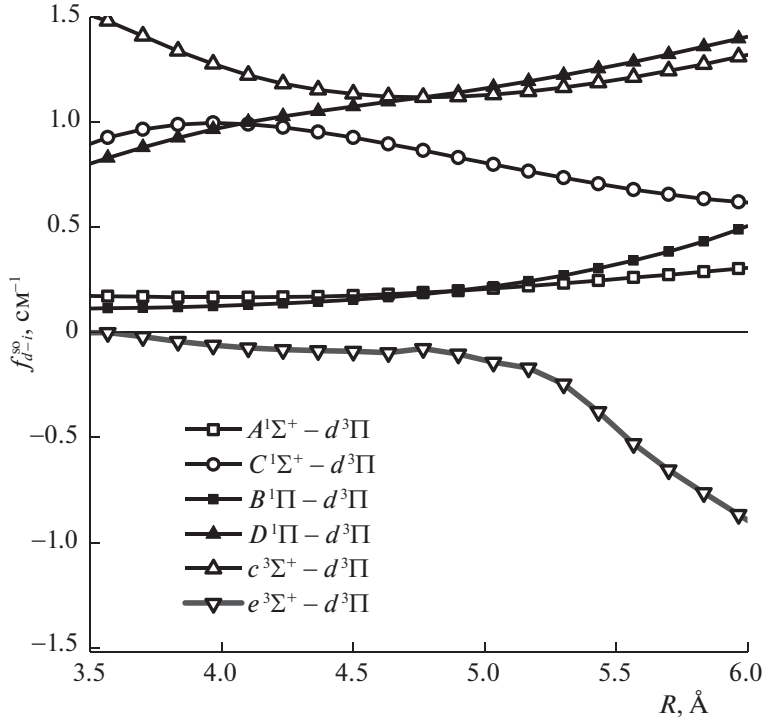

Рис. 3. Зависимости от межъядерного расстояния энергетических поправок второго порядка теории возмущений, учитывающие попарно спин-орбитальное взаимодействие $d^3\Pi$-состояния с близко лежащими синглетными и триплетными СР-состояниями молекулы KRb (см. рис. 1).

ствия $d^3\Pi$-состояния с вышележащим $e^3\Sigma^+$-состоянием (см. рис. 1) незначительна (см. функцию f^{so}_{d-e} на рис. 3) именно из-за малости величины матричного элемента спин-орбитального взаимодействия.

Сравнительный анализ теоретических и экспериментальных результатов, собранных в таблице 1, показывает, что альтернативные подходы, использованные в настоящей работе для систематического неэмпирического моделирования спин-орбитального взаимодействия между возбужденными состояниями молекулы KRb, позволяют воспроизвести наблюдаемые энергетические разности между колебательными уровнями $\Omega = 0^+$, 0^-, 1 и 2 компонент $d^3\Pi_\Omega$-состояния с погрешностью в 1–2 см$^{-1}$. Оба теоретических подхода воспроизводят экспериментально обнаруженную асимметрию (приблизительно в 2.5–3.0 см$^{-1}$) расщепления между $\Omega = 0^{+/-} - \Omega = 1$ и $\Omega = 1 - \Omega = 2$ компонентами $d^3\Pi_\Omega$-состояния на экспериментальном уровне точности, которая составляет порядка ~0.5 см$^{-1}$ [9]. При этом, рассчитанные из первых принципов расщепления между компонентами $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$ тонкой структуры $d^3\Pi_\Omega$-состояния не превышают 0.1–0.3 см$^{-1}$ для всех наблюдаемых колебательных уровней, что объясняет невозможность их обнаружения при разрешении спектров фотоассоциации, полученных в работе [9].

В то же время ВР-вариант расчета кривых потенциальной энергии для чистого “c”-случая связи по Хунду однозначно предсказывает (см. рис. 2) наличие второго неглубокого минимума на потенциале (5)0^+-состояния в районе $R = 9$ (Å). Второй минимум дополнительно поддерживает $v = 0$–2 слабосвязанных (ван-дер-ваальсовых) колебательных уровня [9], а его появление обусловлено сильным СО-взаимодействием между $d^3\Pi$- и $C^1\Sigma^+$-состояниями, пересекающихся друг с другом в СР-приближении. Таким образом, локальное $C^1\Sigma^+ \sim d^3\Pi_{\Omega=0^+}$ СО-взаимодействие ответственно за резкую асимметрию функций потенциальной энергии $\Omega = 0^+$ и $\Omega = 0^-$-компонент $d^3\Pi_\Omega$-состояния при больших межъядерных расстояниях (рис. 2). В этой области R-методы невырожденной теории возмущений (ТВ) перестают работать и необходимо использовать более строгий и универсальный метод связанных колебательных каналов.

Исследование выполнено в рамках гостем № 121031300176-3 и № 121031300173-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пазюк Е.А., Пупышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
2. *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 10. С. 1001.
3. *Krems R., Friedrich B., Stwalley W.C.* // Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications. CRC press, 2009.
4. *Kim J.-T., Kim B., Stwalley W.C.* // Analysis of the Alkali Metal Diatomic Spectra. Morgan & Claypool Publishers, 2014.
5. *Tamanis M., Ferber R., Zaitsevskii A. et al.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 7980.
6. *Kruzins A., Klincare I., Nikolayeva O. et al.* // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. № 4. P. 042509.
7. *Wang D., Qi J., Stone M., Nikolayeva O. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. № 24. P. 243005.
8. *Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 445.
9. *Kim J.-T., Wang D., Eyler E., Gould P., Stwalley W.* // New. J. Phys. 2009. V. 11. № 5. P. 055020.
10. *Werner H., Knowles P., Knizia G., Manby F. et al.* MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs. 2010; http://www.molpro.net.
11. *Alps K., Kruzins A., Tamanis M. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 14. P. 144310.
12. *Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.* // Phys. Rev. A. 2016. V. 94. № 4. P. 042510.
13. *Zaitsevskii A.V., Mosyagin N.S., Stolyarov A.V., Eliav E.* // Ibid. 2017. V. 96. P. 022516.
14. *Mosyagin N.S., Zaitsevskii A., Titov A.V.* // Int. Rev. At. Mol. Phys. 2010. V. 1. P. 63.
15. *Mosyagin N., Oleynichenko A., Zaitsevskii A. et al.* // JQSRT. 2021. V. 263. P. 107532.
16. *Znotins A., Kruzins A., Tamanis M. et al.* // Phys. Rev. A. 2019. V. 100. P. 042507.
17. *Zaitsevskii A., Eliav E.* // Int. J. Quant. Chem. 2018. V. 118. P. e25772.
18. *Kozlov S., Bormotova E., Medvedev A. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 2295.
19. *Abarenov A.V., Stolyarov A.V.* // J. of Physics B. 1990. V. 23. P. 2419.
20. *Pazyuk E.A., Stolyarov A.V., Pupyshev V.I.* // Chemical Physics Letters. 1994. V. 228. № 1–3. P. 219.
21. *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* // The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press, 2004.