

*на правах рукописи*

**Бормотова Екатерина Александровна**

**Электронные параметры радиационных переходов и неадиабатических взаимодействий в молекулах LiA, A = {Na, K, Rb, Cs}**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в лаборатории лазерной спектроскопии кафедры лазерной химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

**Научный Руководитель**

**Столяров Андрей Владиславович**, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита состоится « » 2021 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета \_\_\_\_\_ при Московском физико-техническом институте по адресу: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ и на сайте университета:

<https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php>

Работа представлена « » 2021 г. в Аттестационную комиссию Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

## **1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.** В условиях сверхнизких температур термическая длина волны де Броиля атомов и молекул становится со-поставима с расстоянием между частицами, вследствие чего кванто-вые эффекты начинают доминировать в коллективном поведении ан-самбля ультрахолодных частиц, индуцируя тем самым принципи-ально новые физико-химические явления и процессы. По этой при-чине, всестороннее изучение физико-химических свойств ансамблей атомов и молекул с поступательной и внутренней температурой ниже 1 микроКельвина (мК) представляют несомненный интерес для раз-личных направлений как фундаментальных, так и прикладных иссле-дований. В частности, устойчивые ультрахолодные молекулярные ан-самбли активно исследуются в таких областях науки, как химическая физика, химическая кинетика, лазерная спектроскопия, фотоника, квантовая инженерия, метрология и др.

Ультрахолодные ансамбли двухатомных гетероядерных моле-кул щелочных металлов оказались очень удобным объектом иссле-дования коллективных квантовых эффектов в связи с тем, что их удаётся синтезировать, охлаждать, сохранять и манипулировать ими про-должительное время, используя для этого исключительно бесконтактные – лазерные методы воздействия.

Лазерная сборка (синтез) и охлаждение молекул  $\text{LiA}$ , где  $A=\{\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ , имеет особый практический интерес из-за наличия у них большого собственного дипольного момента и сильной статиче-ской поляризуемости как в основном, так и в возбуждённых электрон-ных состояниях. Эта особенность позволяет использовать внешнее по-стоянное электрическое поле относительно небольшой (лаборатор-ной) напряжённости для пространственного манипулирования ансам-блями таких молекул. Кроме того, наличие двух легко разделяемых стабильных изотопов лития – чётного  ${}^6\text{Li}$  и нечётного  ${}^7\text{Li}$ , позволяет синтезировать ультрахолодные молекулярные ансамбли с принци-пиально разной фермионной или бозонной статистикой частиц.

На данный момент существуют два основных метода лазерного синтеза и охлаждения устойчивых ансамблей двухатомных молекул щелочных металлов до сверхнизких температур. Первый, наиболее эффективный метод, заключается в оптической сборке молекул из ультрахолодных атомов при помощи двухступенчатого

стимулированного рамановского перехода (stimulated Raman adiabatic passage, STIRAP). Процесс STIRAP состоит из двух переходов под действием синхронизированных по времени лазерных импульсов связывающих промежуточное возбуждённое электронное состояние молекулы с начальным слабосвязанным состоянием молекулы и конечным основным состоянием устойчивой молекулы. Второй метод - прямое лазерное охлаждение основано на многократном повторения цикла поглощения и испускания стабильной молекулой оптических квантов, трансформирующего поступательную энергию движения молекулы в энергию испускаемых фотонов. Для поиска наиболее эффективных путей лазерного синтеза и охлаждения молекул необходимо знать не только их потенциальные кривые основного и возбуждённых электронно-колебательно-вращательных состояний, но и функции дипольных моментов электронных переходов и неадиабатические матричные элементы внутримолекулярных взаимодействий между ними в широком интервале межъядерных расстояний.

Важно подчеркнуть, что оптический переход в возбуждённые электронные состояния молекул является неотъемлемой промежуточной стадией обоих указанных методах синтеза и охлаждения молекулярных ансамблей. При этом, на первой стадии STIRAP в качестве прекурсора используются слабосвязанные атомные пары, которые образовались вблизи порога диссоциации за счёт предварительной фотоассоциации и/или магнетоассоциации ультрахолодных атомов. Для постановки эффективных экспериментов по фотоассоциации и магнетоассоциации молекул необходимы знания уровней энергий и радиационной и безизлучательной динамике изолированной молекулы вблизи порога её диссоциации с высокой точностью, которые можно получить в теоретических исследованиях. В связи с этим, в квантово-механических расчётах электронных параметров радиационных и неадиабатических молекулярных переходов в настоящей работе особое внимание было уделено анализу их асимптотического поведения на больших межъядерных расстояниях.

**Целью** настоящей работы явилось получение прецизионных данных об электронной структуре основного и возбуждённых электронных состояний двухатомных молекул типа LiA, где A = {Na, K, Rb, Cs} в широком интервале межъядерных расстояний. Реализация поставленной цели основывалась на последовательном решении следующих задач:

1. Скалярно-релятивистский расчёт адиабатических кривых потенциальной энергии, функций дипольных моментов электронных переходов и неадиабатических матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия, а также оценка в низшем порядке теории возмущений неадиабатических матричных элементов спин-орбитального (СО) взаимодействия;
2. Полностью релятивистский расчёт кривых потенциальной энергии и матричных элементов СО взаимодействия;
3. Аналитическое моделирование асимптотического поведения дипольных моментов электронных переходов, а также электронных матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия на диссоциационном пределе (ДП).

**Научная новизна** работы определяется тем, что в ней впервые:

1. Рассчитаны электронные матричные элементы СО взаимодействия между всеми синглетными и триплетными состояниями молекул LiNa, LiK и LiRb, сходящимися к ДП с 1-го по 3-й, а для молекулы LiCs между всеми  $\Sigma$  и  $\Pi$  состояниями, сходящимися к ДП с 1-го по 4-й;
2. Рассчитаны неадиабатические матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия между всеми состояниями, сходящимися к ДП с 1-го по 3-й молекул LiNa, LiK и LiRb, а для LiCs к ДП с 1-го по 4-й, и исследована их изотопическая зависимость;
3. Исследовано асимптотическое поведение СО и электронно-вращательных матричных элементов молекул LiA на больших межъядерных расстояниях и показано соответствие численных результатов аналитическим оценкам;
4. Рассчитаны разрешённые по спину дипольные моменты электронных переходов между всеми состояниями, сходящимися к ДП с 1-го по 3-й молекул LiNa, LiK и LiRb, а для LiCs к ДП с 1-го по 4-й, и проведено численное моделирование их асимптотического поведения вблизи порога диссоциации.

**Теоретическая и практическая значимость.** Полученные расчётные данные обеспечивают возможность предсказания наиболее эффективных путей лазерного синтеза и охлаждения молекул типа LiA путем проведения комплексного неадиабатического анализа энергетических и радиационных свойств локально и регулярно

возмущённых электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) состояний этих молекул на уровне сопоставимом с точностью спектрального эксперимента.

Полученные неэмпирические зависимости неадиабатических матричных элементов СО взаимодействия от межъядерного расстояния могут быть использованы для однозначного колебательного отнесения синглет-триплетных комплексов рассматриваемых молекул.

Установленные асимптотики функций дипольных моментов электронного перехода, матричных элементов СО и электронно-вращательного взаимодействия при больших межъядерных расстояниях могут быть использованы для прецизионного описания структурно-динамических свойств молекулярных состояний вблизи порога их диссоциации.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Для всех синглетных и триплетных низколежащих электронных состояний молекул типа LiA получены в широком интервале межъядерных расстояний высокоточные кривые потенциальной энергии, неадиабатические электронные матричные элементы СО и электронно-вращательного взаимодействия, а также дипольные моменты разрешённых по спину электронных переходов.
2. Показано хорошее согласие между собой функций спин-орбитальных матричных элементов, полученных из результатов релятивистских и скалярно-релятивистскими расчётов, а также с имеющимися эмпирическими функциями, полученными на основе спектральных данных.
3. Впервые представлено количественное подтверждение гипотезы Ван Флека о «чистой прецессии» для ряда  $\Sigma$ - $\Pi$  пар состояний молекул LiA путём неэмпирического расчёта соответствующих матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия.
4. Полученная зависимость электронно-вращательных матричных элементов от положения центра масс в неэмпирических квантово-механических расчётах хорошо согласуется с известной теоретической зависимостью. Рассчитанные теоретически  $q$ -факторы  $\Lambda$ -удвоения синглетных  $\Pi$  состояний молекул LiA хорошо согласуются с экспериментальными данными.

- На основе результатов скалярно-релятивистских расчётов функций дипольных моментов электронных переходов, функций матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий установлено их асимптотическое поведение при больших межъядерных расстояниях.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: European Conference on Atoms, Molecules, and Photons – ECAMP (Флоренция 2019), International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy – HRMS (Прага 2016, Бильбао 2018), Conference of the European Group on Atomic Systems – EGAS (Дарем 2017), VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул (Иваново 2018), Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва 2017), XXV всероссийский съезд по спектроскопии (Троицк 2016).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 12 печатных работ, из которых 4 статьи в научных журналах из Q1 и 8 тезисов докладов.

**Личный вклад.** Автор участвовала в постановке задачи под руководством научного руководителя. Все расчёты электронной структуры молекул, представленные в настоящей работе, выполнены лично автором. Обработка и анализ полученных результатов проводился автором совместно с научным руководителем. Подготовка результатов и текстов статей осуществлялась совместно с соавторами, тогда как представление результатов в виде стеновых и устных докладов на конференциях было выполнено лично автором.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, библиографии и 8 приложений. Общий объем диссертации составляет 272 страницы, из них 175 страниц текста, включающего 53 рисунка и 31 таблицу. В Приложения вынесены 12 рисунка и 28 таблиц. Библиография включает 319 наименований на 35 страницах.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, показана научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость работы,

приведены положения, выносимые на защиту и сведения об апробации полученных результатов.

**Первая глава** состоит из пяти частей и посвящена обзору литературы, в котором рассмотрены наиболее эффективные методики лазерного синтеза и охлаждения устойчивых ансамблей двухатомных молекул щелочных металлов. В этой же главе подробно рассмотрены основные квантово-механические методы неэмпирических расчётов электронной структуры молекул и представлен анализ работ, в которых изучались свойства возбуждённых электронных состояний молекул типа LiA. Приведён обзор результатов экспериментальных работ по изучению энергетических и радиационных параметров ровибронных состояний молекул LiA и изложено краткое введение в асимптотическую теорию ЛеРоя-Бернштейна.

Во **второй главе** представлены особенности двух неэмпирических квантово-механических методов расчёта электронной структуры молекул LiA, использованных в настоящей работе, которые основаны на скалярно-релятивистском и полностью релятивистском электронном гамильтониане молекулы. Скалярно-релятивистские и полностью релятивистские расчёты были выполнены с программными комплексами Molpro [1] и Dirac [2], соответственно.

### **Скалярно-релятивистские расчёты**

Все расчёты были выполнены с использованием девятиэлектронных эффективных остевых потенциалов для атомов Na, K, Rb и Cs вместе с одноэлектронным эффективным остовном потенциалом или полноэлектронным описанием атома Li. Поляризация субвалентной оболочки учитывалась при помощи двухпараметрических  $l$ -независимых полуэмпирических остовно-поляризационных потенциалов, в которых радиус остова подбирался таким образом, чтобы воспроизвести экспериментальную энергию возбуждения атома щелочного металла на ДП. Оптимизированные молекулярные орбитали, использованные далее в расчётах методом конфигурационного взаимодействия (КВ), рассчитывались многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве с равновесным усреднением по всем низколежащим синглетным и триплетным состояниям. В методе КВ одно- и двух-кратные возбуждения учитывались явно только двух валентных электронов молекулы, а остальные

субвалентные электроны оставались замороженными на дважды занятых молекулярных орбиталах.

В результате были рассчитаны адиабатические межъядерные потенциалы, дипольные моменты электронных переходов, а также неадиабатические электронные матричные элементы СО и электронно-вращательного взаимодействия для всех молекулярных состояний, сходящимися к первым трём и четырём ДП молекул LiA, где A = {Na, K, Rb}, и LiCs, соответственно, для большого интервала межъядерных расстояний. При этом неадиабатические матричные элементы спин-орбитального взаимодействия были оценены в низшем порядке теории возмущений, используя скалярно-релятивистские электронные волновые функции, рассчитанные методом КВ. Эта методика будет подразумеваться далее, когда будут обсуждаться скалярно-релятивистские матричные элементы СО взаимодействия. Для LiCs все расчёты были проведены с использованием двух базисов для Li и двух разных остоянно-поляризационных потенциалов для атома Cs, оптимизированных под энергии  $6s \rightarrow 6p$  и  $6s \rightarrow 5d$  переходов, соответственно.

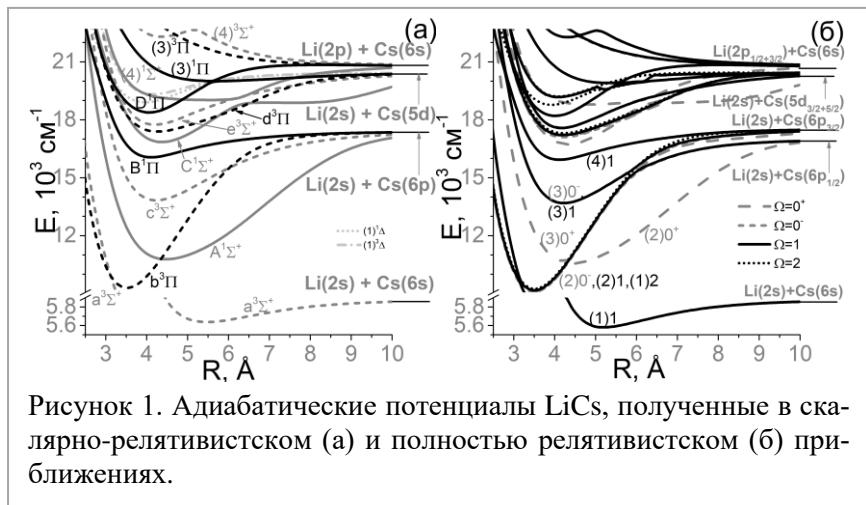
### ***Релятивистские расчёты***

Полностью релятивистские энергии для основного и возбуждённых состояний молекул LiA были рассчитаны многоконфигурационным релятивистским методом связанных кластеров в секторе (0,2) пространства Фока с учётом одно- и двухкратных возбуждений. При этом, для атома Li был использован только полноэлектронный базис, тогда как более тяжёлые атомы A описывались с использованием девятиэлектронных двухкомпонентных релятивистских полулокальных псевдопотенциалов. Квази-диабатические межъядерные потенциалы и соответствующие недиагональные матричные элементы спин-орбитального взаимодействия были получены методом проектирования [3] с использованием результаты полностью релятивистских расчётов.

В **третьей главе** представлены результаты и обсуждение проведённых квантово-механических расчётов электронной структуры молекул LiA.

### ***Межъядерные потенциалы***

В первом разделе третьей главы представлены результаты скалярно-релятивистских и полностью релятивистских расчётов адиабатических межъядерных потенциалов, которые были получены путём



дополнения неэмпирически рассчитанных энергий возбуждения к высокоточному эмпирическому потенциалу основного электронного состояния. Равновесные межъядерные расстояния  $R_e$  построенных потенциалов и соответствующие энергии возбуждения  $T_e$  сравнивались с результатами предшествующих неэмпирических расчётов и известными экспериментальными данными. Для всех исследуемых молекул LiA наблюдается согласие в пределах 1% между настоящими и имеющимися экспериментальными данными. При этом, для молекул LiNa и LiK в литературе отсутствуют данные о релятивистских потенциалах, а для молекул LiRb и LiCs нет данных полученных методом связанных кластеров.

## *Дипольные моменты электронных переходов*

Во втором разделе третьей главы представлены результаты скалярно-релятивистских расчётов параллельных ( $\Sigma-\Sigma$ ) и перпендикулярных ( $\Sigma-\Pi$ ) дипольных моментов электронных переходов между состояниями, сходящимися к ДП с первого по третий для молекул LiNa, LiK и LiRb и с первого по четвёртый для LiCs. Рассчитанные функции хорошо согласуются с литературными данными, доступными в интервале 2–15 Å для переходов  $X^1\Sigma^+ - A^1\Sigma^+$  и  $X^1\Sigma^+ - B^1\Pi$  во всех исследованных молекулах и, дополнительно, перехода  $a^3\Sigma^+ - c^3\Sigma^+$  в молекуле LiRb. В этом разделе также анализируется асимптотическое поведение функций дипольных моментов электронных

переходов на больших межъядерных расстояниях. Для этого неэмпирические функции дипольных моментов электронных переходов, соответствующих дипольно-разрешённым атомарным переходам, были аппроксимированы при больших значениях  $R$  формулой Чу-Далгарно [6]:

$$d^{AB}(R) = d^A [1 + \beta \alpha^B(\omega_A) R^{-3}] \quad (1)$$

где  $d^A$  – дипольный момент электронного перехода атома А, к которому сходятся соответствующие молекулярные функции  $d_{\Delta\Delta'}^{AB}(R)$ ,  $\alpha(\omega_A)$  – динамическая поляризуемость атома В при частоте резонансного перехода атома А,  $\omega_A$ , а параметр  $\beta$  равен 2 или -1 для  $\Sigma-\Sigma$  и  $\Sigma-\Pi$  переходов, соответственно. Вертикальные линии на Рис. 2

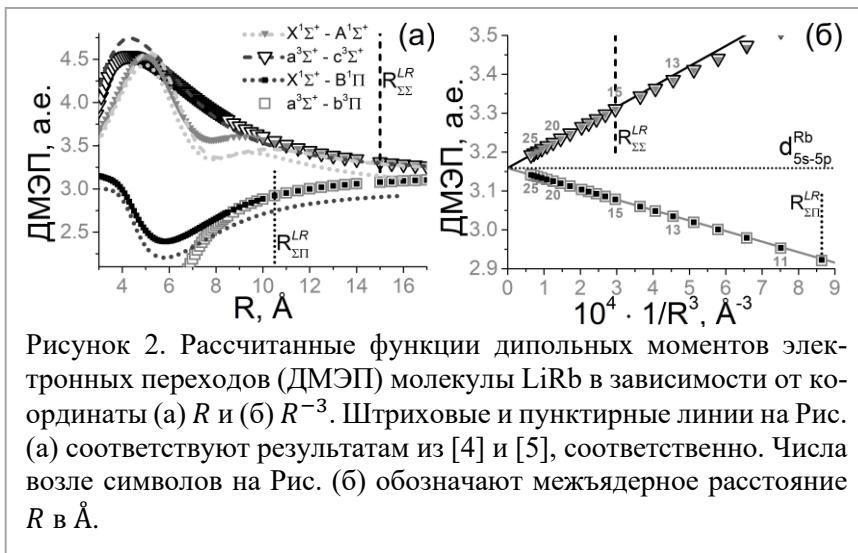


Рисунок 2. Рассчитанные функции дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП) молекулы LiRb в зависимости от координаты (а)  $R$  и (б)  $R^{-3}$ . Штриховые и пунктирные линии на Рис. (а) соответствуют результатам из [4] и [5], соответственно. Числа возле символов на Рис. (б) обозначают межъядерное расстояние  $R$  в Å.

Таблица 1. Значения  $d^A$  (а.е.) для атома А, полученные по ур. (1) на основе молекулярных расчётов и соответствующие экспериментальные значения.

Атом	$d^A$	Эксп. [7]
<i>Li</i>	2.38	2.34
<i>Na</i>	2.53	2.49
<i>K</i>	3.03	2.90
<i>Rb</i>	3.16	2.99
<i>Cs</i>	3.41	3.23

Таблица 2. Динамические дипольные поляризуемости  $\alpha^B(\omega_A)$  (в  $\text{\AA}^3$ ) атома В при резонансной частоте перехода  $\omega_A$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) атома А: (а) – полученные из асимптотического приближения неэмпирических функций  $d^{AB}(R)$  с помощью формулы (1), (б) – рассчитанные на основе атомных данных [7].

Атом-В	$\alpha^B(\omega_A)$		$\omega_A$ Расч.	Эксп.	Атом-А
	(а) $\Sigma-\Sigma$	(б) $\Sigma-\Pi$			
<i>Li(2s)</i>	-85	-81	-82	16947	<i>Na(3s-3p)</i>
	93	97	103	13013	<i>K(4s-4p)</i>
	83	85	90	12705	<i>Rb(5s-5p)</i>
	53	54	59	11273	<i>Cs(6s-6p)</i>
<i>Na(3s)</i>	104	108	105		
<i>K(4s)</i>	-138	-135	-138	14903	<i>Li(2s-2p)</i>
<i>Rb(5s)</i>	-128	-126	-126	14903	
<i>Cs(6s)</i>	-89	-80	-86		

отмечают положения модифицированного радиуса Лероя  $R_{\Lambda\Lambda'}^{LR}$ , указывающего на минимальное межъядерное расстояние, начиная с которого асимптотическая формула (1) становится применимой.

Аппроксимация неэмпирических функций дипольных моментов электронных переходов формулой (1) методом наименьших квадратов позволило получить значения  $d^A$  с точностью 2-6% (см. Табл. 1). Аналогичные значения параметров  $\alpha^B(\omega_A)$  оказались близкими к динамическим поляризуемостям, рассчитанных на основе атомных данных [7] (см. Табл. 2).

Также было исследовано асимптотическое поведение молекулярных функций дипольных моментов электронных переходов, соответствующих запрещённым атомным переходам, для которых формула (1) неверна. Показано, что для молекул LiNa, LiK и LiRb функции  $d^{AB}(R)$  стремятся к нулю как  $R^{-4}$ , а для LiCs имеют различное асимптотическое поведение. Например, функции дипольных моментов электронных переходов между состояниями LiCs, которые оба сходятся к ДП  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ , стремятся к нулю как  $R^{-6}$ . Соответствующие асимптотические коэффициенты были получены для всех рассчитанных функций.

### **Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия**

В третьем разделе 3-й главы представлены результаты скалярно-релятивистских и полностью релятивистских расчётов матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, ответственных за большинство внутримолекулярных возмущений, наблюдавшихся в энергетических и радиационных характеристиках двухатомных молекулах щелочных металлов. Для всех рассматриваемых молекул получено хорошее согласие функций СО взаимодействия, рассчитанных двумя различными квантово-механическими методами. Рассчитанные обоими методами функции СО взаимодействия хорошо согласуются друг с другом и с их эмпирическими аналогами, полученными на основе обработки спектральных данных. Например, для молекул LiCs и LiRb функции СО взаимодействия, полученные из релятивистских расчётов, для взаимно возмущённой пары состояний  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  отклоняются от эмпирических функций [8] не более, чем на  $5 \text{ см}^{-1}$ .

Большинство полученных неэмпирических функций СО взаимодействия проявляют существенную зависимость от  $R$  во всём интервале межъядерных расстояний. Причём, для малых и средних значений  $R$  абсолютная величина многих функций СО взаимодействия отличается в несколько раз от соответствующих асимптотических атомных значений (см., например, Рис. 3). Это означает, что распространённая в теоретической спектроскопии аппроксимация молекулярных функций СО взаимодействия независящей от межъядерного расстояния константой равной величине СО расщепления соответствующего атома, приводит к значительным погрешностям в неадиабатическом анализе прецизионных спектроскопических данных.

Проведённый численный анализ асимптотического поведения неэмпирических функций СО взаимодействия при больших значениях  $R$  позволил выявить следующие закономерности их асимптотического поведения. Для молекулярных состояний

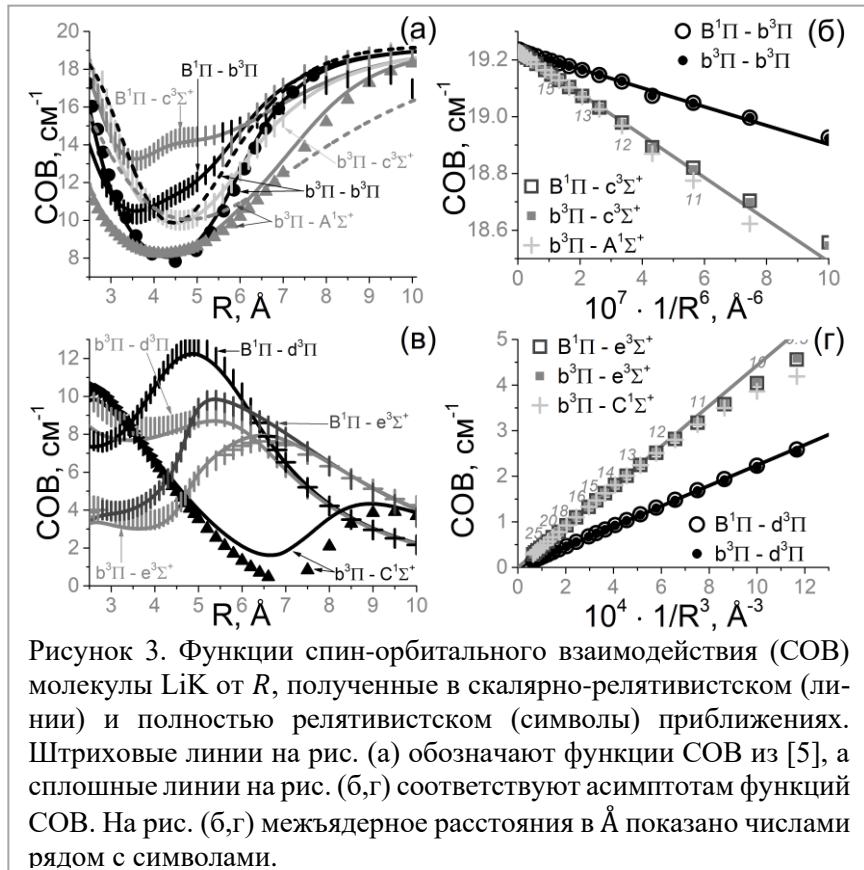
- сходящихся к одному и тому же возбуждённому ДП  $\text{Li}(2s)+\text{A}(\text{n}_{\text{Ap}})$  или  $\text{Li}(2p)+\text{A}(\text{n}_{\text{AS}})$ :

$$\xi^{CO}(R \rightarrow \infty) = \xi^{at} + b_6 R^{-6}; \quad (2)$$

где  $\xi^{at}$  – СО расщепление соответствующего атома;

- сходящихся к разным возбуждённым ДП  $\text{Li}(2s)+\text{A}(\text{n}_{\text{Ap}})$  и  $\text{Li}(2p)+\text{A}(\text{n}_{\text{AS}})$ :

$$\xi^{CO}(R \rightarrow \infty) = b_3 R^{-3}; \quad (3)$$



- одно из которых сходится к основному ДП, а второе к возбуждённому ДП  $\text{Li}(2s)+\text{A}(\text{n}_{\text{ap}})$  или  $\text{Li}(2p)+\text{A}(\text{n}_{\text{AS}})$ :

$$\xi^{CO}(R \rightarrow \infty) = b_7 R^{-7}. \quad (4)$$

Здесь А – атомы Na, K, Rb и Cs, а главное квантовое число  $n_A = 3, 4, 5, 6$ , соответственно. Асимптотические зависимости функций СО взаимодействия молекулы LiCs с участием состояний, сходящихся к  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ , проявляются как  $R^{-3}, R^{-4}, R^{-7}$  и  $R^{-8}$ , в зависимости от того к какому ДП сходится второе состояние. Дальнодействующие части неэмпирических функций матричных элементов  $\xi^{CO}$  молекулы LiK представлены на Рис. 3(б,г) в зависимости от координат  $R^{-6}$  и  $R^{-3}$ , соответственно. Неэмпирические функции СО

взаимодействий для исследуемых молекул LiA были аппроксимированы на больших расстояниях формулами (2)–(4) и аналогичными зависимостями, справедливыми для СО взаимодействий с участием состояний сходящихся к ДП  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ . Во всех случаях это позволило оценить величины асимптотических коэффициентов  $b_n$  и сравнить их с результатами аналитической теории атомных взаимодействий на больших расстояниях.

### **Матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия**

Последний раздел третьей главы посвящён скалярно-релятивистским расчётом неадиабатических матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия (ЭВВ). Величина ЭВВ прямо пропорциональна вращательному квантовому числу  $J$  и обратно пропорциональна приведённой массе молекулы  $\mu$ , поэтому его важность определяется влиянием на энергию и радиационные свойства ровибронных уровней электронных состояний при высоких степенях их вращательного возбуждения. Особенностью матричного элемента ЭВВ, который обычно рассматривается относительно центра массы молекулы, является его изотопическая зависимость, которая возникает в силу зависимости оператора углового момента от положения начала электронных координат на межъядерной оси. Поэтому, учёт

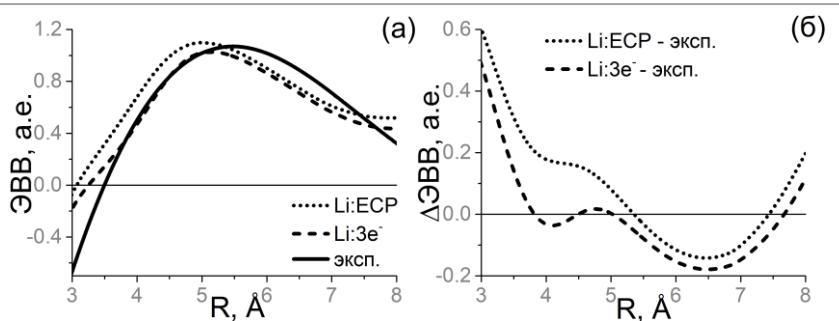


Рисунок 4. Функции электронно-вращательного взаимодействия  $B^1\Pi-C^1\Sigma^+$  состояний  ${}^7\text{Li}{}^{85}\text{Rb}$ , полученные с использованием одноЗлектронного эффективного остовного потенциала (Li:ECP), полноэлектронного базиса атома Li (Li:3e<sup>-</sup>) и в работе [9] (эксп.) – (а), а также разницы между ними – (б).

ЭВВ особенно важен при анализе ровибронных спектров различных изотопозамещённых молекул.

Полученные в результате квантово-механических расчётов функций электронно-вращательного взаимодействия для молекул LiA подтверждают гипотезу Ван Флека о «чистой прецессии», которая предполагает, что для некоторых пар  $\Pi$  и  $\Sigma$  состояний двухатомной молекулы электронный орбитальный момент сохраняется (не зависит от  $R$ ) и соответствует хорошо определённому квантовому числу  $L$ . В этом случае, недиагональные матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия оцениваются как  $L_{\Lambda,\Lambda\pm 1} = \sqrt{L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)}$ . Для рассмотренных в работе электронных состояний  $\Lambda=0, 1$  и  $2$ , а  $L$  может принимать значения  $1$  и  $2$ , когда электрон расположен в p и d-оболочках, соответственно. Из этого следует, что  $L_{\Sigma,\Pi} = \sqrt{2}$  для p электронов, а  $L_{\Sigma,\Pi} = \sqrt{6}$  и  $L_{\Pi,\Delta} = 2$  для d электронов. В частности, для состояний  $B^1\Pi$  и  $A^1\Sigma^+$  функции отличаются от  $\sqrt{2}$  в пределах примерно 16% при межъядерных расстояниях более  $2.7 \text{ \AA}$ , которое меньше равновесных межъядерных расстояний этих состояний. Отличие функций  $L_{\Sigma,\Pi}$  между состояниями, сходящимися к однаковому ДП, от  $\sqrt{2}$  и  $\sqrt{6}$  не превышает 0.002 и 0.0005 a.e., соответственно.

### Эффект $\Lambda$ -удвоения

В работе [9] представлена эмпирическая функция электронно-вращательного взаимодействия от  $R$ , полученная на основе анализа спектров лазерно-индуцированной флуоресценции высокого разрешения. В ней исследовались локальные возмущения  $B^1\Pi$  состояния молекулы LiRb, вызванные электронно-вращательным взаимодействием с близко лежащим (соседним)  $C^1\Sigma^+$  состоянием. На Рис. 4 показано сравнение между функциями электронно-вращательного взаимодействия, полученными в настоящей работе и в [9]. Наблюдается хорошее согласие между двумя функциями в области примерно  $4\text{-}5 \text{ \AA}$ , где пересекаются состояния  $B^1\Pi$  и  $C^1\Sigma^+$ , особенно для расчёта с полноэлектронным базисом для атома Li.

Для остальных LiA молекул в литературе не были найдены функции ЭВВ в явном виде от  $R$ , однако, известны результаты экспериментального (спектроскопического) исследования эффекта  $\Lambda$ -

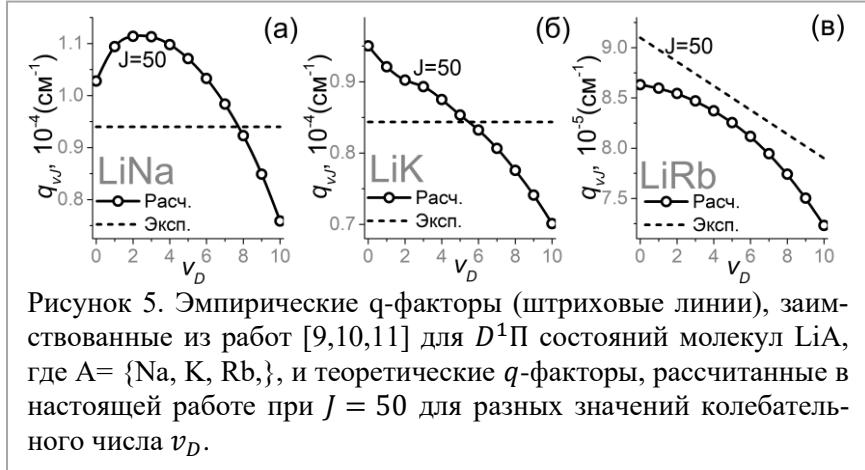


Рисунок 5. Эмпирические  $q$ -факторы (штриховые линии), заимствованные из работ [9,10,11] для  $D^1\Pi$  состояний молекул LiA, где A = {Na, K, Rb}, и теоретические  $q$ -факторы, рассчитанные в настоящей работе при  $J = 50$  для разных значений колебательного числа  $v_D$ .

удвоения в  ${}^1\Pi$  состояниях, вызванного регулярными электронно-вращательными взаимодействиями с близко лежащими  ${}^1\Sigma$  состояниями [9-11]. В этих работах определялся так называемый  $q$ -фактор, который используется для эмпирического описания расщепления ровибронных уровней энергий согласно соотношению  $E^e - E^f = q J(J + 1)$ , где  $E^{e/f}$  – энергии уровней соответствующей чётности, а  $J$  – вращательное квантовое число. Для молекул LiNa, LiK и LiRb эмпирические  $q$ -факторы известны для состояний  $D^1\Pi$ , а для LiCs –  $B^1\Pi$ . Для этих состояний были вычислены их неэмпирические аналоги на основе теории возмущений 2-го порядка и рассчитанных неэмпирически неадиабатических матричных элементов ЭВВ. Расчёты  $q$ -факторов показали, что эффект  $\Lambda$ -удвоения в  $D^1\Pi$  состояниях трёх наименее лёгких молекул определяется электронно-вращательным взаимодействием исключительно с  $C^1\Sigma^+$  состоянием, а для  $B^1\Pi$  состояния молекулы LiCs необходимо одновременно учитывать взаимодействие как с  $C^1\Sigma^+$ , так и с  $A^1\Sigma^+$  состоянием, поскольку их вклад имеет один порядок, но разные знаки. Для молекул LiNa, LiK и LiRb эмпирические  $q$ -факторы [10,11,9] вместе с теоретическими  $q$ -факторами рассчитанными в настоящей работе представлены на Рис. 5. Для всех молекул наблюдается хорошее согласие между эмпирическими и рассчитанными  $q$ -факторами, которое указывает на корректность проведённых расчётов.

Зависимость матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия от положения начала координат

Зависимость неадиабатических матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия от изотопического замещения и связанного с ним смещения центра масс молекулы  $\text{LiNa}$ . Полученные функции ЭВВ от межъядерного расстояния при разном выборе положения начала электронных координат показаны на Рис. 6. Штриховой линией представлена функция матричных элементов ЭВВ с началом координат расположенным в центре масс, а сплошные линии показывают результаты 11 расчётов с разными положениями начала координат. Самая тёмная линия соответствует расчёту с началом координат расположенным на атоме Li, самая светлая - на атоме Na, а

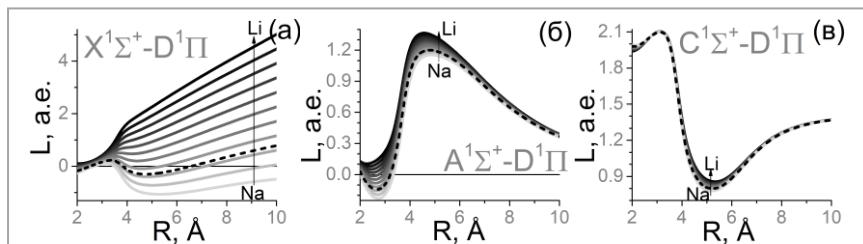


Рисунок 6. Функции матричного элемента электронно-вращательного взаимодействия молекулы  $\text{LiNa}$  в зависимости от выбора положения начала координат.



Рисунок 7. Изменение матричных элементов  $\Delta L$  при смещении положения начала координат из центра масс на одно из ядер в зависимости от  $R$ . Серыми линиями представлены поправки, рассчитанные используя формулу (5), а чёрными точками показана разность между неэмпирическими расчётами с началом координат в центре масс и на ядрах.

промежуточные линии соответствуют смещению положения начала координат на  $\Delta R = 0.1 * R$ .

Матричный элемент ЭВВ при выборе положения начала координат на ядре атома A  $L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^A$  выражается через матричный элемент ЭВВ относительно центра масс  $L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^{\text{цм}}$  и масс-зависящую поправку по формуле [12]:

$$L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^A = L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^{\text{цм}} + \gamma \frac{m}{\hbar} (\Delta R_{\text{пнк}}) (U_{\Lambda\pm 1} - U_\Lambda) d_{\Lambda,\Lambda\pm 1}, \quad (5)$$

где  $d_{\Lambda,\Lambda\pm 1}$  - функция дипольного момента электронного перехода между соответствующими состояниями,  $U$  - соответствующие межъядерные потенциалы,  $\Delta R_{\text{пнк}}$  - величина смещения положения начала координат, а параметр  $\gamma = M_B / (M_A + M_B)$  - отношение масс атомов A и B составляющих молекулу AB. Поправки  $\Delta L = L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^A - L_{\Lambda,\Lambda\pm 1}^{\text{цм}}$ , представленные на Рис. 7, демонстрируют степень согласия неэмпирически рассчитанных неадиабатических матричных элементов ЭВВ с результатами применения формулы (5).

Численное исследование асимптотического поведения матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия на больших расстояниях показало, что они могут быть разделены на 4 группы с разными асимптотическими поведениями, частично представленными на Рис. 6(а) и Рис. 8. Для молекулярных состояний

- сходящихся к одному и тому же возбуждённому ДП Li(2s)+A(n<sub>Ap</sub>) или Li(2p)+A(n<sub>AS</sub>) или Li(2s)+Cs(5d):

$$L(R \rightarrow \infty) = \sqrt{l(l+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)} + c_6 R^{-6}; \quad (6)$$

$l$  - орбитальный угловой момент атома ( $l = 1$  для p и  $l = 2$  для d состояний).

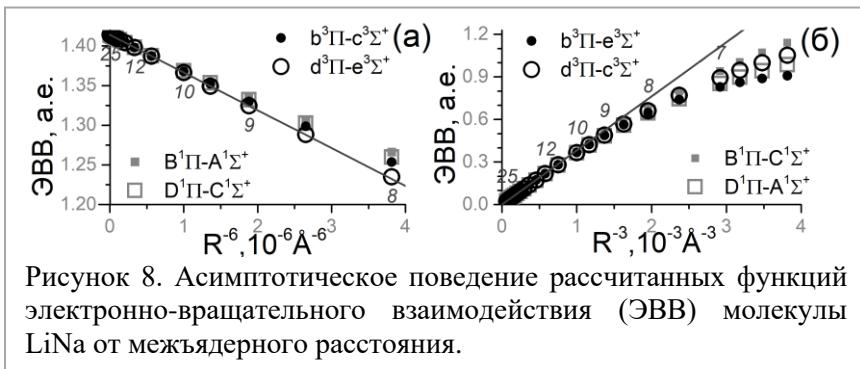


Рисунок 8. Асимптотическое поведение рассчитанных функций электронно-вращательного взаимодействия (ЭВВ) молекулы LiNa от межъядерного расстояния.

- сходящихся к разным возбуждённым ДП:  $\text{Li}(2s)+\text{A}(\text{n}_{\text{AP}})$  и  $\text{Li}(2p)+\text{A}(\text{n}_{\text{AS}})$  или к  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(6s)$  и  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ :

$$L(R \rightarrow \infty) = c_3 R^{-3}; \quad (7)$$

- одно из которых сходится к основному ДП, а второе к возбуждённому ДП  $\text{Li}(2s)+\text{A}(\text{n}_{\text{AP}})$  или  $\text{Li}(2p)+\text{A}(\text{n}_{\text{AS}})$ ; или одно из которых сходится к ДП  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(\text{bp})$ , а второе к ДП  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ :

$$L(R \rightarrow \infty) = c_0 + c_{-1} R; \quad (8)$$

- одно из которых сходится к ДП  $\text{Li}(2s)+\text{Cs}(5d)$ , а второе к ДП  $\text{Li}(2p)+\text{Cs}(6s)$ :

$$L(R \rightarrow \infty) = c_4 R^{-4}. \quad (9)$$

### Основные результаты и выводы

1. Для всех синглетных и триплетных состояний литий содержащих двухатомных гетероядерных молекул щелочных металлов  $\text{LiA}$ , где  $\text{A} = \{\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}\}$ , сходящихся к первым трём, а для  $\text{LiCs}$  к первым четырём диссоциационным пределам, рассчитаны кривые потенциальной энергии как в релятивистском, так и в скалярно-релятивистском приближении в широком интервале межъядерных расстояний. Их высокая точность подтверждается близостью рассчитанных равновесных молекулярных постоянных к их экспериментальным значениям.

2. В скалярно-релятивистском приближении получены все возможные (ненулевые) функции неадиабатических матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия и дипольных моментов электронных переходов разрешённых по спину, а также в низшем порядке теории возмущений на основе скалярно-релятивистских расчётов получены все возможные (ненулевые) функции неадиабатических матричных элементов спин-орбитального взаимодействия. Рассчитанные зависимости хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

3. Функции спин-орбитальных матричных элементов, полученных из результатов полностью релятивистских расчётов, хорошо согласуются как с скалярно-релятивистскими, так и эмпирическими функциями. Так, для матричного элемента спин-орбитального взаимодействия состояний  $A^1\Sigma^+$  и  $b^3\Pi$  в связной области от 3 до 6 Å это отличие не превышает 1 %.

4. Неэмпирические расчёты матричных элементов электронно-вращательного взаимодействия дают прямое подтверждение

гипотезы Ван Флека о «чистой прецессии» для ряда  $\Sigma$ - $\Pi$  пар состояний. Согласно этой гипотезе функции электронно-вращательного взаимодействия между состояниями, сходящимися к одному диссоциационному пределу стремятся к константе  $\sqrt{L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)}$ , зависящей от углового момента электрона  $L$  и его проекции  $\Lambda$ , равной  $\sqrt{2}$  и  $\sqrt{6}$  для  $p$  и  $d$  электронов.

5. Полученная в неэмпирических расчётах зависимость электронно-вращательных матричных элементов от положения центра масс хорошо согласуется с известной теоретической зависимостью. Полученные на основе неэмпирических расчётов параметры  $\Lambda$ -удвоения синглетных  $\Pi$  состояний хорошо согласуются с экспериментальными  $q$ -факторами.

6. Представлено полное расчётно-аналитическое описание асимптотического поведения на диссоциационном пределе дипольных моментов электронных переходов, матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия. Например, для пары состояний, одно из которых сходится к ДП 1 а второе к ДП 2 (здесь  $A,B=\{Li(n_{Li}=2); Na(n_{Na}=3); K(n_K=4); Rb(n_{Rb}=5); Cs(n_{Cs}=6)\}$ ) установлено:

ДП 1 и ДП 2	Дипольный момент электронных переходов		спин- орбитальное взаимодействие		электронно- вращательное взаимодействие	
	пре- дел	асимп- тотика	пре- дел	асимпто- тика	пре- дел	асимп- тотика
$A(n_{AS})+B(n_{BS})$ и $A(n_{Ap})+B(n_{Bs})$	$d^A$	$R^{-3}$	$0$	$R^{-7}$	$\infty$	$R$
$A(n_{Ap})+B(n_{BS})$ и $A(n_{Ap})+B(n_{Bs})$	$0$	$R^{-4}$	$\xi_{\text{ат}}$	$R^{-6}$	$\sqrt{2}$	$R^{-6}$
$A(n_{Ap})+B(n_{BS})$ и $A(n_{AS})+B(n_{Bp})$	$0$	$R^{-4}$	$0$	$R^{-3}$	$0$	$R^{-3}$

### Цитируемая литература

- [1] Werner, H., и др. MOLPRO version 2010.1, a package of ab initio programs // 2010. URL: <http://www.molpro.net>

- [2] Visscher, L., и др. DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC17 (2017) // URL: <http://www.diracprogram.org>
- [3] Zaitsevskii, A., и др. Approximate relativistic coupled-cluster calculations on heavy alkali-metal diatomics: Application to the spin-orbit-coupled  $A^1\Sigma^+$  and  $b^3\Pi$  states of RbCs and Cs<sub>2</sub> // Phys. Rev. A. – 2017. – Т. 96. – С. 1.
- [4] You, Y., и др. Analytic functions for potential energy curves, dipole moments, and transition dipole moments of LiRb molecule // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – Elsevier B.V., – 2016. – Т. 153. – С. 488.
- [5] Vexiau, R., и др. Dynamic dipole polarizabilities of heteronuclear alkali dimers: Optical response, trapping and control of ultracold molecules // Int. Rev. Phys. Chem. – Taylor & Francis, – 2017. – Т. 36. – С. 709.
- [6] Chu, X., Dalgarno, A. Molecular transition moments at large internuclear distances // Phys. Rev. A. – 2002. – Т. 66. – С. 024701.
- [7] Kramida, A., и др. NIST Atomic Spectra Database (version 5.7.1) // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. URL: <https://physics.nist.gov/asd>
- [8] Kowalczyk, P., и др. Direct coupled-channels deperturbation analysis of the  $A^1\Sigma^+$ - $b^3\Pi$  complex in LiCs with experimental accuracy // J. Chem. Phys. – 2015. – Т. 142. – С. 234308.
- [9] Ivanova, M., и др. The  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of LiRb // J. Chem. Phys. – 2013. – Т. 138. – С. 094315.
- [10] Bang, N. H., и др. Polarisation labelling spectroscopy of the  $D^1\Pi$  state in Na<sup>7</sup>Li molecule // Chem. Phys. Lett. – Elsevier B.V., – 2013. – Т. 586. – С. 16.
- [11] Jastrzebski, W., и др. The potential energy barrier of the  $2^1\Pi$  state in KLi // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. – 2009. – Т. 73. – С. 117.
- [12] Belyaev, A. K., и др. The dependence of nonadiabatic couplings on the origin of electron coordinates // J. Chem. Phys. – 2002. – Т. 116. – С. 5395.

### **3. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ Публикации в журналах, индексируемых в WoS и Scopus**

1. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V. Long-range behavior of the transition dipole moments of heteronuclear dimers XY (X,Y = Li, Na, K, Rb) based on ab initio calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2018. - T. 20. — C. 1889.
2. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V., Skomorowski, W., Majewska, I., Moszynski, R. Ab initio and analytical studies of the spin-orbit coupling in heteronuclear alkali-metal dimers AB (A,B = Li,Na,K,Rb) at long ranges // Phys. Rev. A - 2019. – T. 99. – C. 012507.
3. Kozlov, S. V., Bormotova, E. A., Medvedev, A. A., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V., Zaitsevskii, A. A first principles study of the spin-orbit coupling effect in LiM (M = Li, Na, K, Rb) molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2020. - T. 22. – C. 2295.
4. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V., Majewska, I., Moszynsky, R. Theoretical study of the Coriolis effect in LiNa, LiK, and LiRb molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021. – T. 23 – C. 5187-5198.

#### *Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций*

1. Bormotova, E. A., Stolyarov, A. V. Origin of the  $\Lambda$ -doubling and spin-orbit coupling effects in the  $B^1\Pi$  and  $D^1\Pi$  states of the LiRb molecule // book of abstracts of the International conference on high resolution molecular spectroscopy. – UTC Prague Press Prague, Czech Republic, 2016. – C. 101.
2. Бормотова, Е. А., Ревина, Е. И., Пазюк, Е. А., Столяров А. В., Спин-орбитальный эффект в низколежащих состояниях молекулы LiRb // Сборник тезисов XXV Съезда по спектроскопии.– Т.25.–МПГУ Москва, 2016.– С.202.
3. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V. The long-range behavior of ab initio transition dipole moments and spin-orbit coupling matrix elements between the low-lying electronic states of LiRb and KRb molecules // EGAS49 Book of Abstracts, 2017. – C. 79.
4. Бормотова, Е. А.. Неадиабатический анализ электронно-возбуждённых состояний молекулы LiRb // Материалы международного молодёжного научного форума Ломоносов – 2017. – МАКС Пресс Москва, 2017.
5. Bormotova, E. A., Medvedev, A. A. Ab initio calculations of the potential curves and intramolecular interactions in LiRb and LiCs

including spin-dependent effects // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy – Abstract Book. – Universidad del Pais Vasco/de Valladolid Bilbao, 2018. – C. 269.

6. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V. The long-range behavior of ab initio transition dipole moments and spin-orbit coupling matrix elements between the low-lying electronic states of alkali heterodimers // 25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy - Abstract Book. – Universidad del Pais Vasco/de Valladolid Bilbao, 2018. –C.66.
7. Бормотова, Е. А. Неадиабатический анализ спин-орбитальных  $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$  и  $D^1\Pi - d^3\Pi$  комплексов молекул LiRb на основе неэмпирических расчётов электронной структуры // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул. Сборник тезисов. – АО «Информатик» Иваново, 2018. – C. 10.
8. Bormotova, E. A., Kozlov, S. V., Pazyuk, E. A., Stolyarov, A. V. An ab initio investigation of intramolecular coupling in Li containing heterodiatomic alkali molecules: Long-range behavior // 13th European Conference on Atoms, Molecules, and Photons Abstract Book. – Флоренция, 2019. – C. 245.