

Метод связанных кластеров для прецизионного моделирования возбужденных состояний молекул димеров щелочных металлов

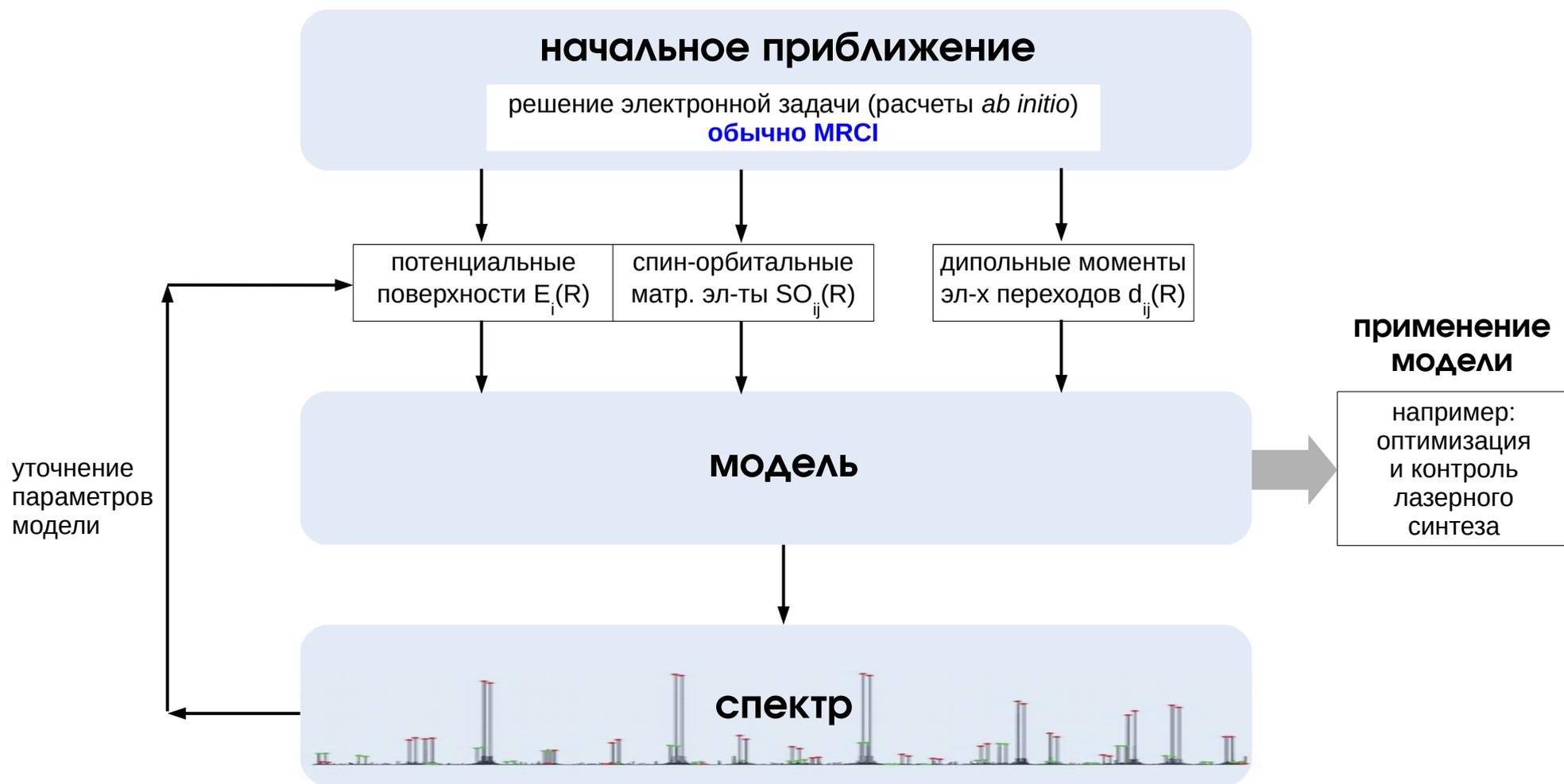
А. В. Олейниченко
А. В. Зайцевский
А. В. Столяров
Э. Элиав

alexvoleynichenko@gmail.com

<http://www.qchem.pnpi.spb.ru>

Москва, 11 апреля 2019

Введение



Постановка задачи

Цели работы:

- **изучить эффективность и надежность** релятивистского метода связанных кластеров к прецизионному моделированию сложных молекулярных систем на примере димеров щелочных металлов
- **получить недостающую** для обработки спектроскопических данных **информацию** об электронных состояниях и свойствах **KCs** и **RbCs**

Почему именно димеры KCs и RbCs ?

- ✓ перспективны для задач лазерного синтеза ультрахолодных молекул
- ✓ есть надежная информация о некоторых электронных состояниях и переходах (контроль надежности расчета), однако для других состояний необходимой для новых экспериментов информации нет (или не хватает)

Метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC)

Метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC) – наиболее перспективный инструмент для решения задач теоретической молекулярной спектроскопии:

- ✓ позволяет получить энергии десятков электронных состояний одновременно с высокой (и регулируемой) точностью
- ✓ идеально совместим с релятивистскими моделями
- ✓ прост концептуально и в программной реализации

идеально подошел бы для задач моделирования электронной структуры димеров щелочных металлов

Метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC)

Метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC) – наиболее перспективный инструмент для решения задач теоретической молекулярной спектроскопии:

- ✓ позволяет получить энергии десятков электронных состояний одновременно с высокой (и регулируемой) точностью
- ✓ идеально совместим с релятивистскими моделями
- ✓ прост концептуально и в программной реализации

идеально подошел бы для задач моделирования электронной структуры димеров щелочных металлов

Но...

- ? как рассчитывать свойства (моменты переходов и т.д.) ?
- ? проблема вторгающихся состояний делает метод бесполезным – решения патологически неустойчивы
- ? доступны для расчета только системы с максимум двумя открытыми оболочками

Метод FS-CC: решение проблем

Решение проблемы вторгающихся состояний – **техника сдвигов энергетических знаменателей:**

- ✓ “портим” уравнения метода так, чтобы добиться устойчивости решений, а затем “возмещаем ущерб” экстраполяционными техниками

A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Stolyarov, E. Eliav. *Phys. Rev. A*. 96, 022516 (2017)
A. Zaitsevskii, E. Eliav. *Int. J. Quantum Chem.* 118, e25772 (2018)

Для оценки дипольных моментов переходов была предложена **конечно-разностная техника**

- ✓ моменты переходов для всех пар электронных состояний получаются одновременно; очень простой и “дешевый” метод

A. Zaitsevskii, A. Pychtchev. *Eur. Phys. J. D*. 4, 308 (1998)
Зайцевский А.В., Скрипников Л.В., Кудрин А.В., Олейниченко А.В., Элиав Э., Столяров А.В. *Оптика и Спектроскопия*. 124, 435 (2018)

Была разработана **новая квантовохимическая программа EXP-T**, реализующая релятивистский метод связанных кластеров FS-RCC

Расчеты были выполнены в новой программе **EXP-T** и частично в модифицированном пакете **DIRAC17**

Методика расчета

Релятивистские эффекты учитываются в рамках модели полулокального согласованного по форме релятивистского псевдопотенциала

- ✓ явно учитываются по 9 внешних электронов каждого атома
- ✓ спин-орбитальное взаимодействие включено в псевдопотенциал

Базисные наборы:

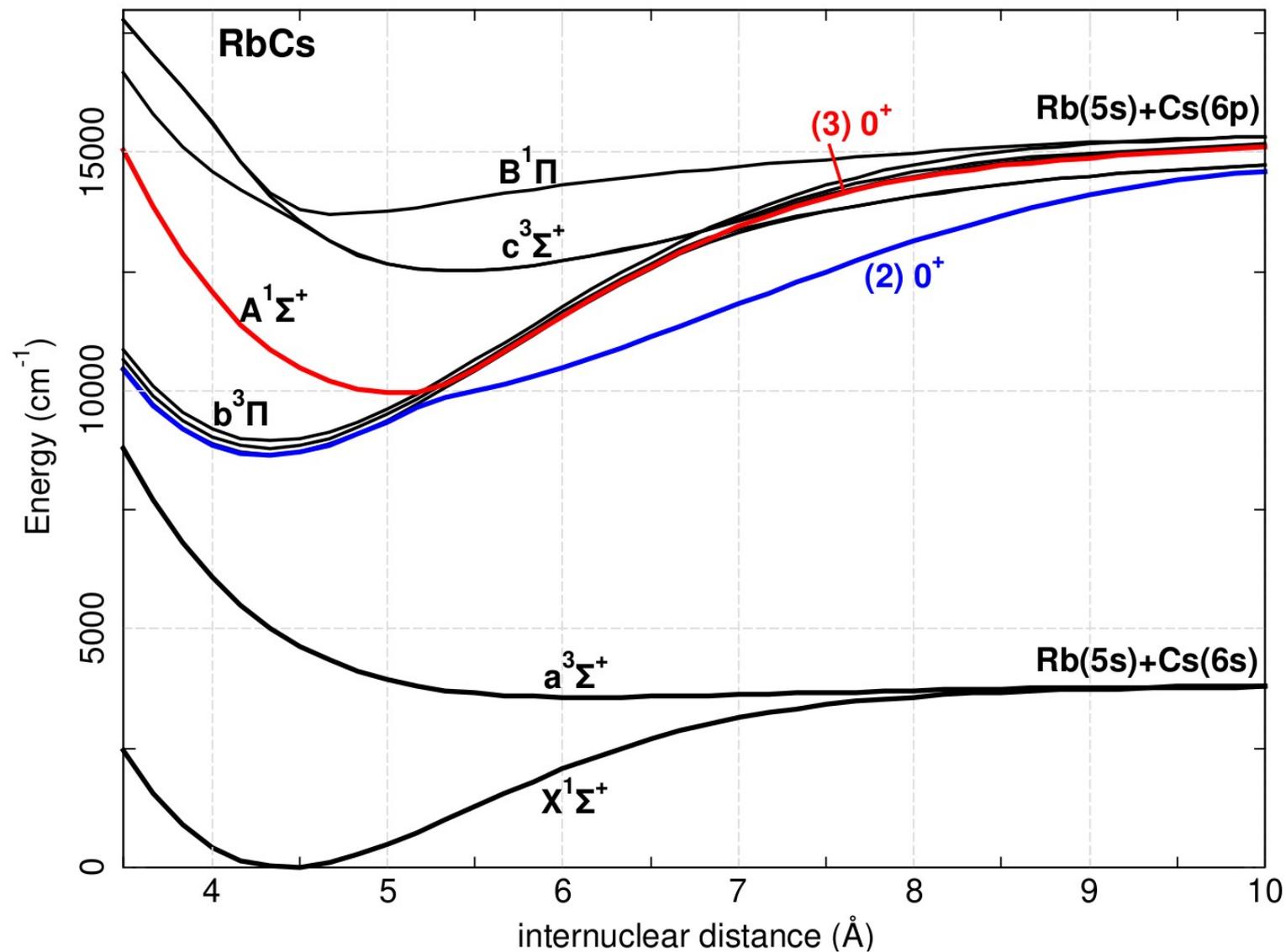
K 7s 7p 6d 4f 2g
Rb 7s 7p 5d 3f 2g
Cs 7s 7p 6d 4f 3g 1h

Схема FS-CCSD расчета: $MCs^{2+} \rightarrow MCs^+ \rightarrow MCs$ (M = K, Rb)

Активное пространство: 61 пара виртуальных спиноров MCs^{2+}

Потенциальные кривые

Общая картина: RbCs

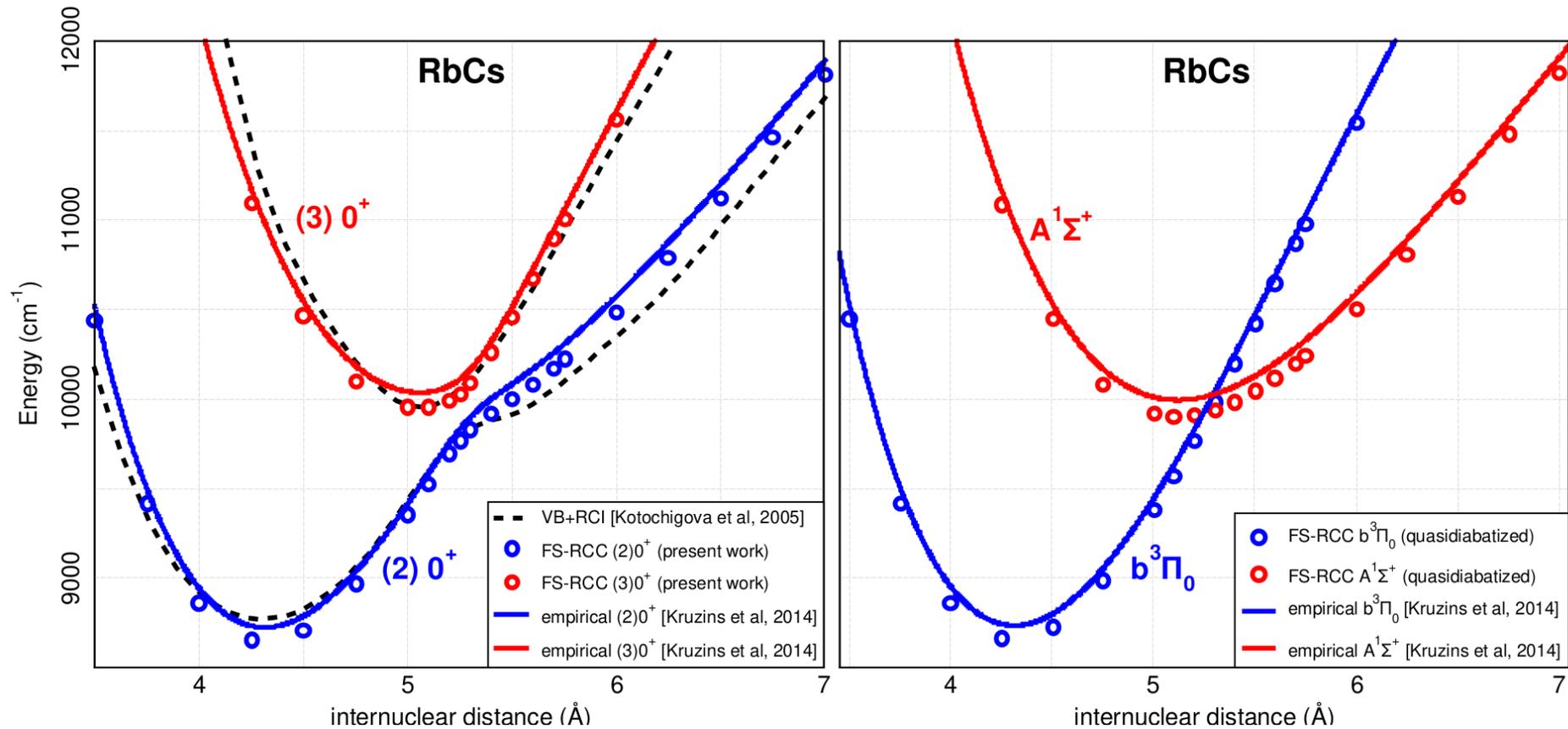


Электронные состояния KCs полностью аналогичны состояниям RbCs

Потенциальные кривые: $A \sim b$ комплекс

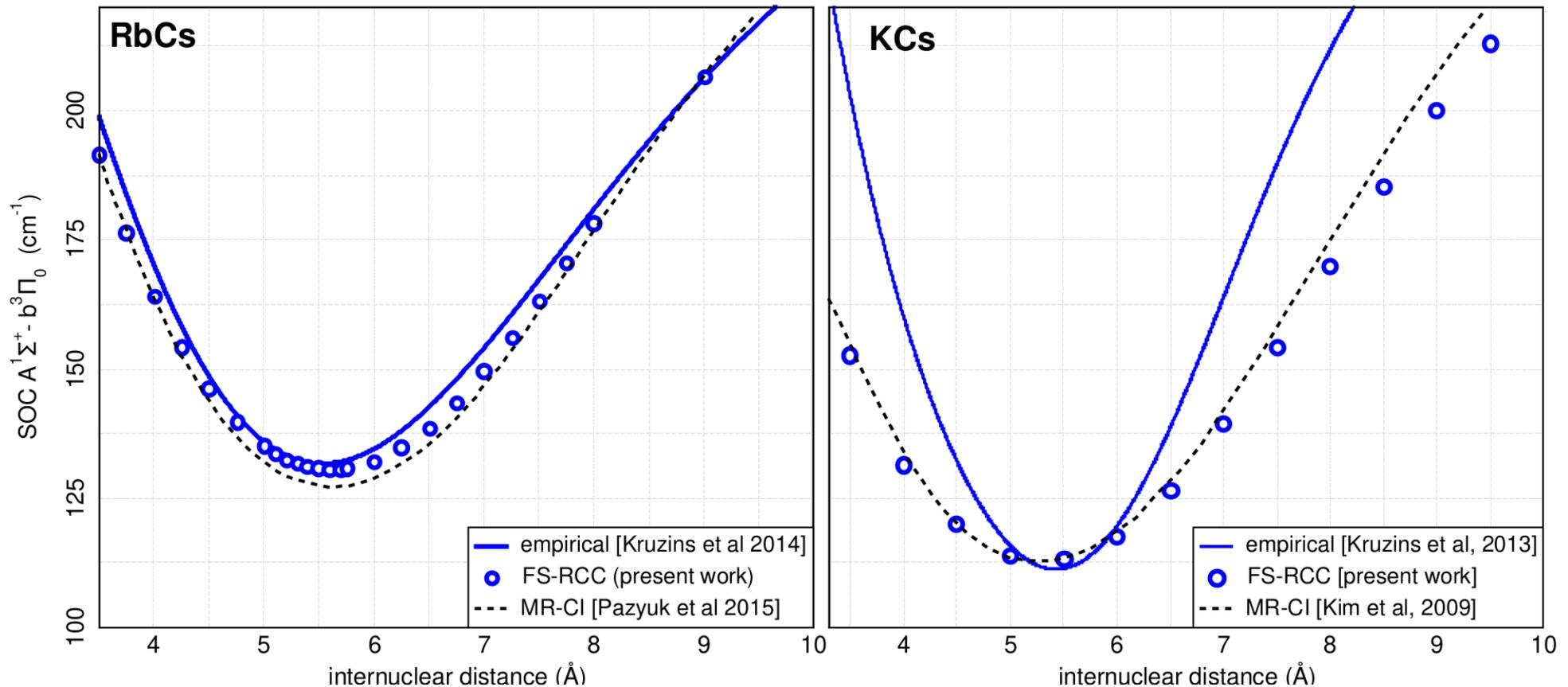
адиабатические состояния

“квазиadiaбатические состояния”
= выключена спин-орбита



- ✓ систематическая погрешность ~80 см⁻¹: не учтены электроны атома Cs с n = 4 (~50 см⁻¹), несовершенство базиса, трехкратные возбуждения...
- ✓ но: использование кривых FS-RCC позволяет выполнить однозначное колебательное отнесение по крайней мере для b³Π₀ (MRCI – нет)

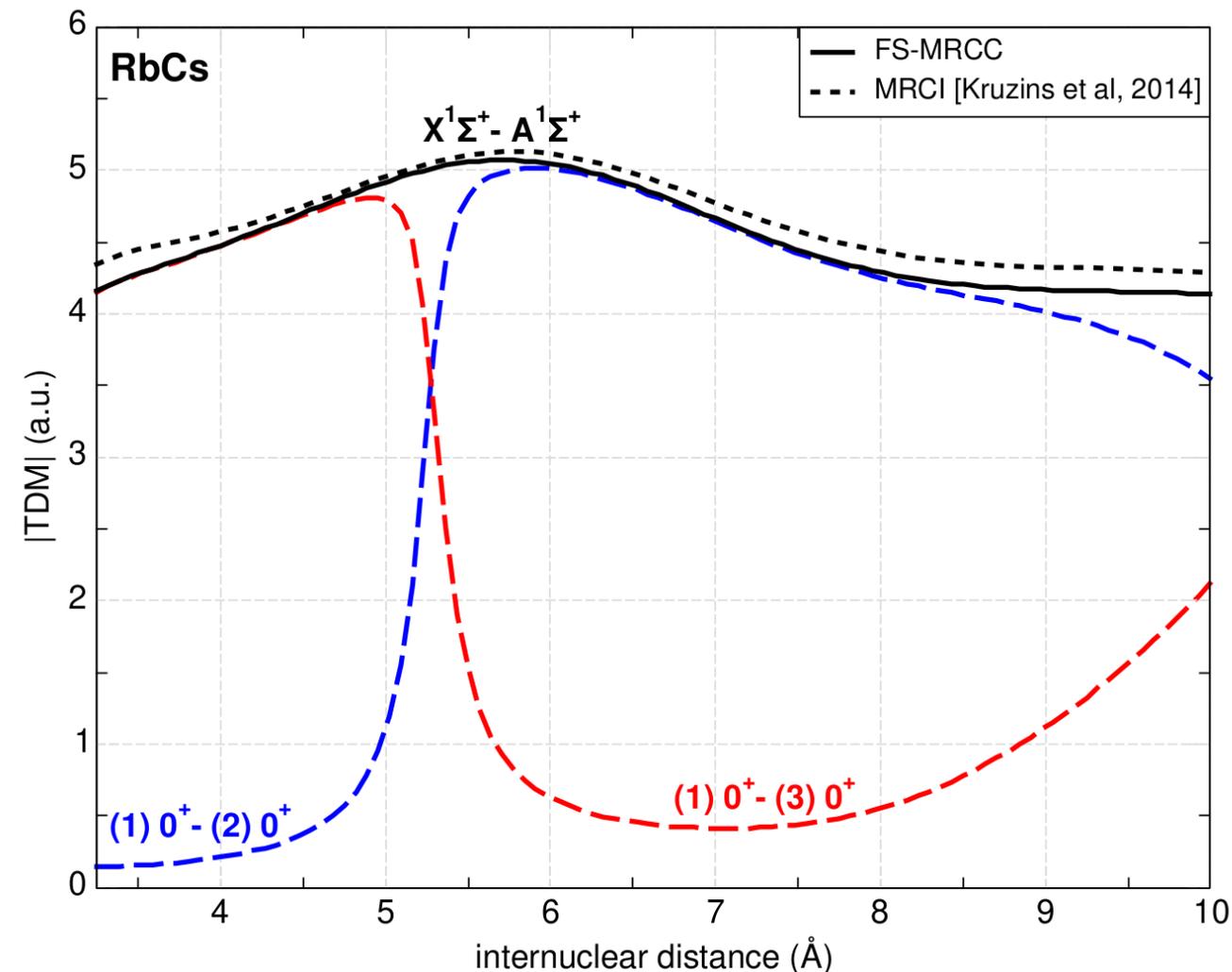
Спин-орбитальное взаимодействие: $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi_0$



“квазидиабатические” энергии $= \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$
 спин-орбитальное взаимодействие $= \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, i \neq j$

где H – полный релятивистский гамильтониан, ϕ – проекции собственных функций скалярно-релятивистского гамильтониана на подпространство собственных функций H_{10}

Дипольные моменты переходов: X – A



на диссоциационном пределе:



моменты переходов в атоме Cs

| | $^2\text{S} - ^2\text{P}_{1/2}^{\circ}$ | $^2\text{S} - ^2\text{P}_{3/2}^{\circ}$ |
|-------|---|---|
| Эксп* | 3.18 | 3.16 |
| MRCI | <u>3.47</u> | |

отличие от эксп ~8% !

| | | |
|------|------|------|
| FSCC | 3.22 | 3.20 |
|------|------|------|

правильное поведение на дисс пределе, отличие от эксп ~1%

“квазидиабатизация” функций моментов переходов:

$$|\langle X^1\Sigma^+ | \hat{d} | A^1\Sigma^+ \rangle|^2 = |\langle (1)0^+ | \hat{d} | (2)0^+ \rangle|^2 + |\langle (1)0^+ | \hat{d} | (3)0^+ \rangle|^2$$

$$\langle X^1\Sigma^+ | \hat{d} | b^3\Pi \rangle = 0$$

11

* J. E. Sansonetti, W. C. Martin. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 34, 1559 (2005).

Основные результаты и выводы

- ✓ Расширенный техниками подавления проблемы вторгающихся состояний и расчета моментов перехода, метод FS-RCC может с успехом быть применен к задачам молекулярной спектроскопии
- ✓ Очень высокая точность расчета поверхностей потенциальной энергии позволяет выполнять однозначное колебательное отнесение спектральных линий
- ✓ Точность рассчитываемых матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия и дипольных моментов переходов может быть даже выше, чем извлекаемых из эксперимента (точно не хуже)
- ✓ Все полученные в работе данные будут использованы для обработки результатов спектроскопических экспериментов

авторы выражают благодарность Сергею Козлову
за сделанную огромную работу по тестированию программы EXP-T

Дополнительные слайды

Метод FS-СС: решение проблемы вторгающихся состояний

Техника сдвигов энергетических знаменателей:

“испортим” амплитудные уравнения так, чтобы не возникало близких к нулю энергетических знаменателей D_K

амплитудные уравнения:
$$t_K = \frac{1}{D_K} \left(\overline{V \Omega} - \overline{\Omega (V \Omega)_{cl}} \right)_K$$

сложная конструкция
из интегралов и
амплитуд

$$D'_K = D_K + S_K \left(\frac{S_K}{D_K + S_K} \right)^n, \quad n \geq 1.$$

- ✓ теперь уравнения сходятся при любых параметрах ядерной геометрии
- ✓ потеря аддитивной сепарабельности очень мала для низколежащих состояний ($\sim 3-5 \text{ см}^{-1}$)

Техника сдвигов может быть дополнена матричной Паде-экстраполяцией набора эффективных гамильтонианов к пределу нулевого сдвига:

$$n = 1, 2, \dots \implies \tilde{H}_1, \tilde{H}_2,$$

Метод FS-CC: расчет переходных свойств (моментов переходов)

Для оценки дипольных моментов переходов была предложена **конечно-разностная техника**:

$$\langle \psi_i | M_\eta | \psi_f \rangle \approx (E_f - E_i) \frac{\langle \tilde{\psi}_i^{\perp\perp}(\Delta F_\eta) | \tilde{\psi}_f(-\Delta F_\eta) \rangle}{2\Delta F_\eta}, \quad \eta = x, y, z$$

F напряженность приложенного электрического поля ($\sim 10^{-5}$ ат. ед.)
 $\tilde{\psi}^{\perp\perp}, \tilde{\psi}$ левые и правые собственные векторы эффективного гамильтониана
 $E_f - E_i$ энергия электронного перехода

- ✓ моменты переходов получаются одновременно для всех пар электронных состояний
- ✓ вклад составляющих волновых функций за пределами модельного пространства учтен неявно
- ✓ не требуется крайне трудоемкий аналитический расчет переходных матриц плотности

КС: двухступенчатая схема лазерной конверсии

