

**XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)**

УДК: 539.196

**СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ ПОРОГА ДИССОЦИАЦИИ¹**

© 2024 г. А. В. Столяров

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Обсуждаются текущие успехи и перспективы молекулярной лазерной спектроскопии высокого разрешения, направленной на квантово-механическое моделирование энергетических и радиационных свойств ровибронных состояний двухатомных молекул вблизи порога диссоциации на экспериментальном (спектроскопическом) уровне точности, что принципиально невозможно без всестороннего учета различного рода внутримолекулярных взаимодействий. Показано, что слабосвязанные, квазисвязанные и континуальные ровибронные состояния, локализованные вблизи порога диссоциации, активно участвуют в образовании устойчивых молекул при спонтанной или лазерно-стимулированной ассоциации сталкивающихся атомов, что приводит к эффективному охлаждению начальной реакционной среды. Отмечено, что лазерно-индуцированная флуоресценция (LIF) в сочетании с фурье-спектроскопией высокого разрешения является уникальным экспериментальным методом, который позволяет исследовать все три связанных, квазисвязанные и континуальные части молекулярного спектра одновременно. В сочетании с прецизионными неэмпирическими расчетами электронной структуры и глобальным неадиабатическим анализом квазивыврожденных ровибронных состояний, сходящихся к одному и тому же диссоциационному пределу, LIF-эксперименты позволяют изучать структурно-динамические свойства изолированных молекул в очень широком интервале их электронно-колебательно-вращательного возбуждения.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, высоковозбужденные состояния, неадиабатические взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453724050021, **EDN:** PKWCNH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большую актуальность приобретают прикладные задачи физико-химической механики в области как высоких, так и сверхнизких температур [1]. Задачи, связанные с расчетом термодинамических и оптических свойств реальных газофазных сред, имеют широкое практическое применение [2]. Статистические методы вычислений основных термодинамических функций (включая константы равновесия) и констант скоростей как прямых, так и обратных химических реакций приобрели к настоящему времени очень большое значение, т. к. относительная простота реализации и универсальность этих подходов открывает широкие возможности для их дальнейшего применения при решении ряда теоретических [3] и практических задач [4]. Подобные практические задачи решают, например, фундаментальную

проблему количественного аэротермодинамического анализа сверхзвуковых потоков, окружающих натуральный космический объект или летательный аппарат во время его проникновения в планетную атмосферу [5]. Рассчитанные статистическими методами физико-химические параметры газоплазменных сред могут быть использованы для прогнозирования процесса фрагментации, моделирования траектории разлетающихся многоцелевых облаков и тщательного анализа рассеивания несгоревших обломков спутников на поверхности Земли. Прецизионные оптические свойства молекул, образующихся при термической деструкции конструкционных материалов, могут быть также использованы для дистанционного зондирования процессов горения [6].

Для реализации данного подхода необходимо провести квантово-механическое моделирование энергетических, радиационных, термодинамических и кинетических свойств наиболее важных

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

атомно-молекулярных компонент обсуждаемых газозначных сред на требуемом сейчас экспериментальном уровне точности [7]. Лабораторное моделирование высокоэнергетических газоплазменных процессов, представляющих астрономический и астрохимический интерес [8], а также оптимизацию пути лазерного синтеза ультрахолодных молекулярных ансамблей, очевидно, невозможно провести без детального учета вклада слабосвязанных, квазисвязанных и континуальных молекулярных состояний, лежащих непосредственно вблизи основного (низшего по энергии) порога диссоциации рассматриваемых молекул.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ LIF ВБЛИЗИ ПОРОГА ДИССОЦИАЦИИ

Современная экспериментальная спектроскопия малых (двухатомных) молекул высокого и сверхвысокого разрешения направлена прежде всего на исследование свойств высоко возбужденных ровибронных состояний изолированных молекул, находящихся в газовой фазе [9]. Хорошо известный из атомной спектроскопии метод лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) в сочетании с дисперсионным анализом эмиссионного излучения на фурье-спектрометре (FTS) высокого разрешения зарекомендовал себя относительно простым, но исключительно информативным методом систематического исследования низко лежащих электронных состояний молекул, ширина спектральных линий которых ограничена только эффектом Доплера [10]. С помощью реализации различных геометрических вариантов оптической схемы LIF, использующих одно- или двухступенчатое лазерное возбуждение, удается детально исследовать тонкую, а иногда и сверхтонкую структуру колебательно-вращательных термов различной мультиплетности в широком интервале внутренней энергии возбуждения молекулы [11]. Более того, для так называемых строго «недиагональных» ровибронных переходов, для которых характерно резкое различие форм межатомных потенциалов и большой относительный сдвиг потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний друг относительно друга, часто удается наблюдать длинные (по колебательным уровням нижнего состояния) LIF-прогрессии. Наблюдаемые LIF-прогрессии состоят из дискретной (линейчатой) части спектра, которая плавно затем переходит в «структурированный» или «осцилляционный» континуум. Между этими областями прячется короткая спектральная область, отвечающая за оптические переходы в квазисвязанные состояния молекулы, лежащие чуть выше порога диссоциации [12].

Таким образом, точное FTS-измерение положений вращательных линий в дискретной

части LIF-спектра позволяет детально исследовать структурные параметры молекулы (включая ее сверхтонкую структуру) вплоть до порога диссоциации, тогда как измерение распределения интенсивностей в континуальной части LIF предоставляет информацию исключительно об отталкивательной части межатомных потенциалов лежащей выше энергии диссоциации [13]. Однако извлечение достоверной информации об электронно-колебательно-вращательной, тонкой и сверхтонкой структуре изолированной молекулы из прецизионных LIF-FTS-данных до сих пор остается нетривиальной теоретической задачей, т. к. требует квантовомеханического моделирования структурно-динамических свойств молекул на беспрецедентно высоком (в идеале экспериментальном) уровне точности и детализации [14].

ГЛОБАЛЬНЫЙ НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ, СХОДЯЩИХСЯ К ОДНОМУ ПРЕДЕЛУ ДИССОЦИАЦИИ

С теоретической точки зрения адекватное описание и достоверное прогнозирование свойств возбужденных электронных состояний требует явного учета внутримолекулярных (неадиабатических) взаимодействий [15] 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 [16]. Необходимость выхода за рамки традиционного для молекулярной спектроскопии адиабатического приближения становится особенно актуальной при описании молекулярных уровней, локализованных вблизи порога диссоциации. Эта фундаментальная проблема вызвана квазивырождением электронных атомно-молекулярных термов, заданных в нерелятивистской модели на диссоциационном пределе [17]. Вырождение, очевидно, снимается в полностью релятивистском приближении, а именно при учете векторных спин-орбитальных эффектов, а также различного рода сверхтонких взаимодействий, вызванных ядерным спином [18]. Однако учет релятивистских взаимодействий требует дорогостоящих расчетов электронной структуры и неизбежно ведет к быстрому росту необходимого числа рассматриваемых электронных состояний, соответствующих переходу от чистого «а» к чистому «с» случаю связи по Гунду.

Таким образом, детальный анализ энергетических и радиационных свойств электронно-возбужденных молекулярных состояний, локализованных вблизи одного и того же предела диссоциации, требует разработки новых методов неадиабатического

анализа, в полной мере учитывающих как сильные локальные, так и относительно слабые регулярные спин-орбитальные и сверхтонкие взаимодействия. Наиболее строгий учет неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных радиальных уравнений (так называемых колебательных каналов) (СКК) [3, 16]. При рассмотрении регулярных возмущений, вызванных взаимодействием с большим (в пределе бесконечном) числом удаленных электронных состояний, часто используется редуцированный (упрощенный) вариант метода СКК [19], который позволяет эффективно учесть это влияние путем модификации как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы молекулярного гамильтониана с помощью контактных преобразований Ван Флека. Очевидно, что для реализации СКК-метода необходим неэмпирический (*ab initio*) расчет не только кривых потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний [20], но и матричных элементов внутримолекулярных (спин-орбитальных, сверх-тонких, электронно-вращательных и т.д.) взаимодействий между ними как явных функций межъядерного расстояния R .

Более того, для выполнения глобального неадиабатического анализа электронных состояний двухатомных молекул, сходящихся к общему атомному пределу необходимо дополнительно решить следующие связанные между собой задачи:

- все слабо связанные, квазисвязанные и континуальные состояния молекулы должны одновременно рассматриваться в рамках одного и того же квантово-химического приближения (неадиабатической модели). Очевидно, что стандартный для молекулярной спектроскопии метод эффективного Гамильтониана здесь не годится из-за резкой смены силы и природы рассматриваемых внутримолекулярных взаимодействий по мере изменения межатомного расстояния R ;
- традиционное адиабатическое приближение, основанное на разделении переменных, полностью разрушается на диссоциационном пределе, т.к. нерелятивистские электронные состояния становятся квазивыврожденными. Следовательно, все неадиабатические взаимодействия, включая спин-орбитальные и сверхтонкие, должны учитываться в явной форме;
- колебательно-вращательные волновые функции для слабосвязанных, квазисвязанных и континуальных уровней молекулы (1) удовлетворяют принципиально разным граничным условиям при $R \rightarrow +\infty$, (2) локализованы в чрезвычайно широком диапазоне межъядерных расстояний $0 > R > 100$ (Å), и (3) имеют нерегулярную узловую структуру и быстроменяющуюся амплитуду колебаний [21]. Это сильно затрудняет идентификацию уровней, т.к.

колебательное квантовое число перестает быть хорошим в рамках неадиабатического СКК подхода из-за нарушений условий осцилляционной теоремы [22]. В этой ситуации может помочь повышение эффективности численного решения системы СКК путем аналитического преобразования стандартной радиальной координаты в их редуцированные аналоги [23].

- прецизионный неэмпирический расчет электронной структуры возбужденных молекулярных состояний должен быть выполнен как в рамках «а», так и «с» случая связи по Гунду с целью получить надежные оценки кривых потенциальной энергии и всех необходимых (прежде всего спин-орбитальных и электронно-вращательных) неадиабатических матричных элементов в максимально широком диапазоне R .

С целью проверки адекватности построенной неадиабатической модели необходимо также:

- добиться систематического воспроизведения экспериментальных термов, непосредственно не участвующих в процессе нелинейной оптимизации параметров спектральной модели, на уровне точности их спектроскопического измерения;
- провести тест на масс-инвариантность оптимизированных электронных параметров рассматриваемой неадиабатической модели путем воспроизведения свойств минорных изотопологов при явной замене приведенной массы молекулы в СКК уравнениях;
- на основании оптимизированных параметров СКК модели рассчитать распределение относительных интенсивностей в наблюдаемых LIF-FTS прогрессиях и сравнить их с измеренными значениями;
- предсказать величины радиационных времен жизни, а также магнитные Ланде факторы и собственные (перманентные) дипольные моменты ровибронных уровней молекулы и сопоставить их с имеющимися экспериментальными аналогами.

На примере глобального неадиабатического анализа LIF-FTS спектров высокого разрешения молекулы KCs [10–13] было показано, что обсуждаемая в данном докладе неадиабатическая модель позволяет с беспрецедентно высокой (суб-доплеровской) точностью воспроизводить тонкую и сверхтонкую структуру ровибронных термов, а также вероятности радиационных переходов с участием полностью смешанных электронных состояний, локализованных вблизи основного порога диссоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере литературных и оригинальных данных продемонстрирована принципиальная возможность лабораторного экспериментально-те-

оретического моделирования энергетических и радиационных характеристик связанных, квазисвязанных и континуальных состояний двухатомных молекул, локализованных вблизи порога диссоциации, на принципиально необходимом сейчас, экспериментальном уровне точности. Показано, что в сочетании с прецизионными неэмпирическими квантовохимическими расчетами электронной структуры и глобальным неадиабатическим анализом квазивыврожденных ровибронных состояний, сходящихся к одному и тому же диссоциационному пределу, LIF-FTS эксперименты позволяют изучать структурно-динамические свойства изолированных молекул в очень широком интервале их электронно-колебательно-вращательного возбуждения. Связанные, квазисвязанные и континуальные ровибронные состояния молекул играют ключевую роль в формировании стабильных молекулярных ансамблей при фотоассоциации и лазерно-индуцированной сборке ультрахолодных атомов, а также вносят заметный вклад в физико-химические характеристики молекул при высоких температурах, особенно в отсутствии условий для использования приближения локального термодинамического равновесия.

Слабосвязанные ровибронные состояния молекулы, локализованные вблизи порога ее диссоциации, активно участвуют в образовании устойчивых ансамблей молекул как при спонтанной, так лазерно-стимулированной ассоциации сталкивающихся атомов, что приводит к эффективному охлаждению реакционной среды. Этот процесс радиационного образования и охлаждения газофазных молекул может происходить как в лабораторных, так и неконтролируемых космических условиях, причем как при повышенных, так и, наоборот, очень низких поступательных температурах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00207, <https://rscf.ru/project/23-13-00207/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krems R., Friedrich B., Stwalley W.C.* Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications. CRC press, 2009.
2. *Stolyarov A.* // Progress in Photon Science. V. 115. Springer International Publishing: 2017. P. 169.
3. *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 10. С. 1001. DOI: 10.1070/RCR4534
4. *Столяров А.В.* Неземная химия межзвездной среды // Вклад академической науки в развитие космической отрасли. М.: РАН, 2022. С. 369.
5. *Мурга М.С., Виббе Д.З., Васюнин А.И. и др.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 4. С. 430. DOI:10.1070/RCR4912
6. *Виббе Д.З., Столяров А.В.* // Земля и Вселенная. 2021. Т. 2. С. 19.
7. *Berezhnoy A.A., Borovička J., Santos J. et al.* // Planetary and Space Science. 2018. V. 151. № 2. P. 27.
8. *Popov A.M., Berezhnoy A.A., Borovička J. et al.* // MNRAS. 2021. V. 500. P. 4296.
9. *Пазюк Е.А., Пупышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 146. [*Pazyuk E.A., Pupyshv V.I., Zaitsevsky A.V., Stolyarov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. P. 1865.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419100200>
10. *Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M. et al.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 062520.
11. *Klincare I., Tamanis M., Ferber R. et al.* // J.Q.S.R.T. 2022. V. 292. P. 108351.
12. *Krumins V., Kruzins A., Tamanis M. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 114305.
13. *Krumins V., Tamanis M., Ferber R. et al.* // J.Q.S R.T. 2022. V. 283. P. 108124.
14. *Kowalczyk P., Jastrzebski W., Szczepkowski J. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 234308–9.
15. *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press, 2004.
16. *Yurchenko S.N., Lodi L., Tennyson J. et al.* // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 202. P. 262–275.
17. *Meshkov V.V., Pazyuk E.A., Zaitsevskii A. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 204307.
18. *Bormotova E.A., Stolyarov A.V., Skripnikov L.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 760. № 12. P. 137998.
19. *Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 445. [*Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.* // Opt. Spectrosc. 2018. V.125. P. 464.] <https://doi.org/10.1134/S0030400X18100119>
20. *Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ermilov A.Y. et al.* // J.Q.S.R.T. 2018. V. 217. P. 262.
21. *Abarenov A.V., Stolyarov A.V.* // J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 2419.
22. *Pupyshev V.I., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 4809.
23. *Meshkov V.V., Stolyarov A.V., LeRoy R.J.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 154108.