

Софийски Университет "Св. Климент Охридски"
Физически Факултет



Моделиране на пертурбирани електронни
състояния в двуатомни молекули чрез
свързани канали

Автореферат на дисертация за присъждане на ОКС „Доктор“

Илвие Хавальова

Научен Ръководител: Проф. Дфзн Асен Пашов

Юни 2023

Илвие Хавальова

Моделиране на пертурбирани електронни състояния в двуатомни молекули чрез свързани канали

Научен ръководител: Проф. Дфзн Асен Пашов

Софийски Университет "Св. Климент Охридски"

Физически Факултет

София, България

Юни 2023

Съдържание

1	Въведение	3
I	Двуатомна молекула: теория	5
2	Неадиабатно описание на електронно-ядрените връзки	7
2.1	Молекулен Хамилтониан за двуатомна система	7
2.2	Описание със свързани канали и разделяне на електронно-ядреното движение	10
3	Симетрии на молекуления Хамилтониан, симетрични означения и базиси	11
3.1	Концепции от теорията на ъгловия момент на двуатомна молекула	11
3.2	Случаи на свързване на ъглови моменти	12
4	Молекулни взаимодействия и молекулни спектри	13
4.1	Молекулни взаимодействия и свързващи оператори	13
II	Моделиране на енергетични нива и спектри на двуатомна молекула	17
5	Изчислителни методи	19
5.1	Методи за числено решаване на системата от свързани канали	19
5.2	Решаване на обратната задача. Методи за оптимизация	20
6	Софтуерна библиотека за пресмятане на енергетични нива и спектри на двуатомни молекули	21
6.1	Основна функционалност и структура	21
6.2	Пресмятане на собствените енергии и състояния	22
6.3	Пресмятане на честоти на линии, интензитети и други спектрални величини	24

III	Описание със свързани канали на пертурбирани електронни състояния в двуатомни молекули	29
7	Свързаната система от $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$ състояния в Rb_2	31
7.1	Обзор на молекулата Rb_2 и експериментални данни	31
7.2	Модел и изчислителна процедура	32
7.3	Резултати	35
8	Свързаната система от $X^2\Delta$, $2\Sigma^+$ и 2Π състояния в NiH	39
8.1	Обзор на молекулата NiH и експериментални данни	39
8.2	Модел и изчислителна процедура	40
8.3	Резултати	42
9	Заклучение	45
	Библиография	47

Списък на фигурите

6.1	Опростена диаграма, показваща основните стъпки в изчислителната процедура.	22
6.2	Начална версия на графичния интерфейс на разработваната програма.	23
6.3	Сходимост на собствените стойности, съответстващи на три вибрационни нива ($v = 0$, $v = 12$ и $v = 25$) на основното състояние на молекулата CO като функция на броя точки от мрежата. Числените пресмятания са извършени, използвайки колокационния sinc метод. Точните аналитични енергии са получени за потенциална функция на Морз. Абсолютната грешка е дефинирана като $ E^{\text{exact}} - E^{\text{sinc}} $.	24
6.4	Сравнение на времената необходими за конструиране и диагонализиране на матрицата на Хамилтониана, представено като функция на броя точки от мрежата и размера на матрицата за случаите на един канал (вляво) и два канала (вдясно). Тестовите за изпълнени върху компютър Intel Core i7-10700K CPU @ 3.80GHz, 8 cores, 32MB RAM.	25

6.5	Коефициенти на Айнщайн за спонтанно излъчване за вибрационно-ротационни преходи с различни вероятности за преход за вибрационни и ротационни квантови числа в диапазона: $v = 0 - 8$ и $J = 0 - 90$. Показано е сравнение между стойностите, изчислени с помощта на настоящата софтуерна програма и съответните стойности, взети от базата данни HITRAN (Gordon и др. 2017).	26
6.6	Нормираните интензитети на линиите на ротационно-вибрационни преходи за основното състояние на молекулата CO пресметнати със софтуерната библиотека и сравнени със съответните интензитети взети от базата данни HITRAN.	27
6.7	Разпределение на експерименталните и пресметнатите относителни интензитети за $E \rightarrow (a, X)$ ЛИФ прогресии, започващи от ниво $v' = 44, J' = 10$ на молекулата ^{39}KCs за P и R клонове. Показани са само преходи до нивата с преобладаващ $X^1\Sigma^+$ характер за смесената система $a^3\Sigma^+ \sim X^1\Sigma^+$. Вертикалните правоъгълници са експерименталните, а кръгчетата пресметнатите стойности. Стойностите са нормирани до R прехода $E \rightarrow X$ с $v_X = 86$. Виж Klincare и др. 2022 за повече детайли.	28
6.8	Подобно на изобразеното на Фигура 6.7, но с показани преходи само до нивата с преобладаващ $a^3\Sigma^+$ характер на системата $a^3\Sigma^+ \sim X^1\Sigma^+$. Червената звездичка маркира припокриващи се линии в спектрите. Черните звездички обозначават експериментални линии, които не могат да бъдат различени от нивото на шума.	28
7.1	Схематична илюстрация на абсорбционните преходи с пробния и на-помпващ лазерен лъч в експерименталната постановка за измерване на системите $5^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ и $5^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ of Rb_2 чрез поляризационна спектроскопия.	32
7.2	Разпределение на експерименталните термове от окончателния набор за $(5)^1\Sigma_u^+$ и $(5)^1\Pi$ състояния за e и f нива на основния изотополог $^{85}\text{Rb}_2$	33
7.3	Двете свързани електронни състояния $5^1\Sigma_u^+$ (плътна синя линия) и $5^1\Pi_u$ (прекъснатата червена линия), както и част от съседните състояния със същата симетрия. Кривите са от теоретичните пресмятания в Jastrzebski и др. 2015.	34
7.4	Оптимизираните потенциални криви и радиална функция $a(R)$ от свързващия матричен елемент за системата $5^1\Sigma_u^+ \sim 5^1\Pi_u$	36
7.5	Разлика между началните и оптимизираните потенциални криви.	36

7.6	Разликата между експерименталните и изчислените енергии за основния изотополог $^{85}\text{Rb}_2$. Изчисленията с първоначалния едноканален модел и оптимизирания двуканален модел, са показани съответно в горната и долната част на фигурата. Хоризонталните линии съответстват на диапазон, равен на два пъти експерименталната неопределеност.	37
7.7	Сравнение между експериментален и симулиран спектър в непертурбиран участък от спектър, съответстващ на преходи $5^1\Sigma_u^+(v_\Sigma, J' = J \pm 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v, J)$ and $5^1\Pi_u(v_\Pi, J', J' = J \pm 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v, J)$ от основното ниво ($v = 4, J = 85$).	38
7.8	Сравнение между експериментален и симулиран спектър в пертурбиран участък от спектър за същите преходи като на Фигура 7.7	38
8.1	Потенциални криви на ниско-лежащите и съседните възбудени състояния в NiH, получени чрез квантово-химични изчисления (Zou и Liu 2007).	40
8.2	Разпределение на експерименталните данни за ^{58}NiH със съответните вибрационни квантови числа. Енергетичните термове са пресметнати като $(T_{v,J} - 7.5J(J+1) \text{ cm}^{-1})$ спрямо $T = 0.0 \text{ cm}^{-1}$ за $J = 2.5, v = 0, ^2\Delta_{5/2}$. Отворените символи съответстват на e -нивата, а затворените на f -нивата.	41
8.3	Разлики между експериментални и пресметнати с оптимизираните моделни функции енергии ($E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}}$) за трите изотополога на NiH. Двете прекъснати хоризонтални линии означават границите на експерименталната неопределеност.	42
8.4	Разлика в енергиите ($E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}}$) за ^{58}NiH изчислени с оптимизираните потенциални функции, но с началните стойности за свързващите функции $\beta(R) = 1, \gamma(R) = 1, q(R) = 0; A(R)$ и $\alpha(R)$ са теоретичните функции, взети от Marian 1990 . Ясно се виждат големите систематични отклонения за силно свързаната спин-орбитална двойка състояния $^2\Sigma_{1/2}^+ - ^2\Pi_{1/2}$	43
8.5	Сравнение между оптимизираните потенциални криви, теоретичните потенциални криви от Zou и Liu 2007 (кръгче) и RKR кривите от Abbasi и др. 2018	44

Списък на таблиците

6.1	Пресметнат списък от линии за ротационни-вибрационни преходи от основното $^1\Sigma^+$ състояние на молекулата CO.	27
-----	--	----

7.1	Част от изходния списък от енергии за $^{85}\text{Rb}_2$	35
8.1	Част от пресметнатия списък с енергии за трите свързани състояния в NiH.	43

Съвременната спектроскопия на двуатомни молекули с висока разделителна способност позволява измервания с висока експериментална точност и в широк спектрален диапазон. Това поставя и високи изисквания към спектроскопските модели. Традиционното описание на двуатомни молекули е базирано на молекулни константи и полукалсически приближения, които имат редица недостатъци. Единствено пълното квантово-механично описание базирано на физичен модел може да даде резултати с точност близка до експерименталната. В този случай, за изолирано електронно състояние решаваме радиалното уравнение на Шрьодингер, което е валидно в рамките на приближението на Борн-Опенхаймер. Голяма част от молекулните състояния, обаче, не могат да бъдат описвани като изолирани. Като приблизително изолирани в литературата са описани предимно основните състояния на алкалните молекули и някои други молекули с по-проста електронна структура. В случая на възбудени състояния или в случая на молекули с по-сложна електронна структура, чийто основни състояния не са $^1\Sigma^+$, тогава достатъчно точно описание може да бъде получено само чрез квантово-механичен подход с решаване на система от свързани уравнения или канали. Това описание вече не може да бъде направено в рамките на приближението на Борн-Опенхаймер, тъй като трябва да бъдат отчетени взаимодействия между енергетично близко разположени състояния, които стандартно се пренебрегват в това приближение.

Основните цели на тази работа са две. Първата е да се разработи обща софтуерна програма, която да може да решава уравнението на Шрьодингер, описващо ядреното движение за произволна двуатомна молекула. Тя трябва да притежава разнообразна функционалност и да бъде приложима към произволен брой свързани състояния и връзки между тях. За тази цел трябва да бъде имплементиран метод за числено решаване на системата от свързани уравнения за получаване на набор от пресметнати енергии и съответните вълнови функции. За пълното моделиране на молекулните спектри, тя трябва още да може да пресмята честоти на преходи и интензитети на спектрални линии. Трябва да може да работи с експериментални данни и да решава обратната задача за оптимизиране на моделните функции. Втората цел е да се приложи така разработения софтуер към две системи от свързани състояния в молекулите Rb_2 и NiH .

Работата е описана в 3 части и 9 глави. Резултатите са представени в **Глава 6**, **Глава 7** и **Глава 8**.

Част I

Двуатомна молекула: теория

Неадиабатно описание на електронно-ядрените връзки

2

В тази глава е въведен пълния молекулен Хамилтониан на двуатомна система и са дискутирани няколко подхода за решаване на време-независещото уравнение на Шрьодингер. Представени са стъпките за достигане до уравнението на Шрьодингер за свързана система от електронни състояния в най-общ вид. Последователно са разгледани приближенията, позволяващи да бъде въведена кривата на потенциалната енергия за двуатомна система.

2.1 Молекулен Хамилтониан за двуатомна система

2.1.1 Нерелативистки Хамилтониан

Нека разгледаме молекула квантова система, която се състои от N взаимодействащи частици (N_e електрони и N_n ядра). Системата ще бъде описана спрямо лабораторна координатна система с начало, фиксирано в произволна точка в пространството. Пълният Кулонов Хамилтониан $\hat{H}_{\text{Coulomb}} = \hat{T} + \hat{V}$ за системата тогава може да бъде записан като

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{Coulomb}} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a<b}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

където първият и вторият член представляват операторите на ядрената и електронната кинетична енергия, а следващите три члена представляват потенциалната енергия на взаимодействие между ядрата, между електроните и ядрата и между електроните, съответно. M обозначава ядрената маса, а m масата на електрона, eZ_a и eZ_b са ядрените заряди. $R_{ab} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ е разстоянието между две ядра с индекси a и b с вектори \mathbf{R}_a и \mathbf{R}_b , измерени спрямо началото на системата. r_{ia} и r_{ij} са разстоянията между двойка електрон и ядро и съответно двойка електрони. ∇_a^2 и ∇_i^2 са операторите на Лаплас

$(\nabla^2 \equiv \Delta = \nabla \cdot \nabla)$ за ядра и електрони. Ще разглеждаме само системи, състоящи се от два неутрални атома, за които $N_n = 2$.

2.1.2 Формализъм на Борн-Хуанг

Решаването на време-независещото уравнение на Шрьодингер $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Coulomb}}\Psi = E\Psi$ за електронното и ядреното движение, отчитащо само Кулоновите взаимодействия чрез [Урв. \(2.1\)](#) без да се правят никакви приближения, се оказва изключително трудна задача. Преди да въведем типичните приближения, които се налагат, нека да разгледаме един максимално общ подход към решаване на този проблем, предложен от Борн и Хуанг ([Born и Huang 1956](#)), в рамките на който, точната молекулна вълнова функция се развива в ред върху пълнен и ортонормиран набор от известни функции ψ_k , които зависят от координатите на електрона \mathbf{r} като променлива и ядрените координати \mathbf{R} като параметър:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \chi_k(\mathbf{R})\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.2)$$

Коефициентите $\chi_k(\mathbf{R})$ в това развитие са неизвестни функции на ядрените координати, а ψ_k са решения на електронното уравнение на Шрьодингер:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{en}}\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_k(\mathbf{R})\psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

Ако заместим $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в пълното уравнение на Шрьодингер и след редица математически преобразувания достигаме до следната система от безкраен брой свързани уравнения, описваща движението на ядрата:

$$\left(\hat{T}_N + \varepsilon(\mathbf{R})\right)\chi_i(\mathbf{R}) + \sum_k W_{ik}(\mathbf{R})\chi_k(\mathbf{R}) = E\chi_k(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

2.1.3 Разделяне на транслационното движение

Решение на споменатия проблем е да се раздели кинетичната енергия на транслационното движение от относителното движение на молекулата чрез трансформация в нова координатна система с начало в центъра на масата на молекулата и оси успоредни на лабораторните оси. Въвеждат се нови променливи, \mathbf{R}_{CM} , \mathbf{R} , \mathbf{r}_i , координатата на центъра на масите, вектора на междуядреното разстояние и координатите на електроните. Пълният Хамилтониан се разделя на оператор на транслационната кинетична

енергия и вътрешен Хамилтониан: $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{\text{CM}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{int}}$. Операторът на кинетичната енергия тогава става (Brown и Carrington 2003):

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{CM}} + \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{T}_{\text{pol}} \quad (2.5)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{CM}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i,j=1}^n \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (2.6)$$

където $\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}$ е приведената ядрена маса, $M = M_n + N_e \times m = M_a + M_b + N_e \times m$ е пълната молекулна маса, а $M_n = M_a + M_b$ е пълната ядрена маса. \hat{T}_n and \hat{T}_e са операторите на ядрената и електронната кинетична енергия, пресметнати спрямо новата координатна система, а \hat{T}_{pol} е допълнителен член, който се появява изцяло вследствие от промяната в координатната система.

С цел да се улесни решаването на уравнението на Шрьодингер за двуатомна молекула чрез налагане на редица приближения, се въвеждат се следните координатни системи:

- Лабораторна система с начало в произволна точка в пространството.
- Пространствена система с начало в центъра на масата на молекулата (ЦММ) и оси успоредни на лабораторните оси.
- Пространствена система с начало в центъра на масите на ядрата (ЦМН) и оси успоредни на лабораторните оси.
- Молекулна система с начало в центъра на масите на ядрата, но въртяща се с молекулата.

2.1.4 Пълен Хамилтониан в въртящата се молекулна система

След извеждане на молекулярния Хамилтониан в пространствена система може да се покаже, че във въртящата се молекулна система той се записва като:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{T}}_n \quad (2.7)$$

където електронния Хамилтониан $\hat{\mathcal{H}}_e$ е:

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i,j} \nabla_i \cdot \nabla_j + \hat{V}(\mathbf{r}, R) + \hat{\mathcal{H}}_{es} + \hat{\mathcal{H}}_{hfs} \quad (2.8)$$

а операторът на ядрената кинетична енергия е:

$$\hat{\mathcal{T}}_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{S}})^2 \quad (2.9)$$

2.2 Описание със свързани канали и разделяне на електронно-ядреното движение

Използвайки Хамилтониана от Урв. (2.7) и чрез развитие на пълната вълнова функция върху набор от базисни функции по аналогия с Урв. (2.2) се достига до система от свързани уравнения, която в матричен вид се записва като:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \mathbf{I} + \mathbf{W}(R) - E\mathbf{I} \right] \mathbf{X} = 0 \quad (2.10)$$

където първият член е операторът на вибрационната кинетична енергия на ядрата, \mathbf{I} е единичната матрица, $\mathbf{W}(R)$ е матрица, която включва диагоналните и извъндиагоналните елементи на всички останали оператора, \mathbf{X} е вектора на т. нар. коефициенти на смесване.

Симетрии на молекулния Хамилтониан, симетрични означения и базиси

3.1 Концепции от теорията на ъгловия момент на двуатомна молекула

За изцяло ротационната задача пълният ъглов момент \mathbf{J}^2 комутира с проекциите върху пространствена \mathbf{J}_Z и молекулна система \mathbf{J}_z . \mathbf{J}^2 , \mathbf{J}_Z and \mathbf{J}_z взаимно комутират с оператора на Хамилтониана и техните общи собствени функции, както може да бъде показано (Bunker 1979; Bunker и Jensen 2005) се дават чрез собствените функции на сферично и симетрично твърдо тяло

$$|J\Omega M\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \mathcal{D}_{\Omega M}^J(\phi, \theta, \chi)^* \quad (3.1)$$

където $\mathcal{D}_{M\Omega}^J(\theta, \phi, \chi)$ матрицата на въртене на Вигнер.

Операторите за ъглов момент и свързаните с тях квантови числа, които най-често се срещат за двуатомни молекули са:

- електронния орбитален ъглов момент \mathbf{L} , неговата проекция \mathbf{L}_z върху междуядрената ос със съответното квантовото число Λ
- електронния спинов ъглов момент \mathbf{S} , неговата проекция върху междуядрената ос \mathbf{S}_z и квантовите числа, свързани с големината S и проекцията Σ
- ядреният ротационен ъглов момент $\mathcal{R} = \mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}$
- пълният ъглов момент без електронния и ядрения спин $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ и неговата проекция върху z , която съвпада с Λ
- ядреното въртене \mathbf{I} и квантовото число I , съответстващо на големината
- пълният ъглов момент без ядрения спин \mathbf{J} , неговите проекции \mathbf{J}_z и \mathbf{J}_Z и квантовите числа, съответстващи на големината J и проекциите Ω и M
- пълният ъглов момент \mathbf{F} и неговата проекция M_F върху оста Z

3.2 Случаи на свързване на ъглови моменти

Определянето и описанието на възможните случаи на свързване на ъглови моменти при двуатомните молекули (случаи по Хунд) наподобява подхода използван в теория на пертурбациите. Пълният Хамилтониан \hat{H} се разделя на две части: $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$. Първата част $\hat{H}^{(0)}$ се състои от набор от взаимно комутиращи оператори, чиито общи собствени функции осигуряват базис за пресмятане на матричните елементи на пертурбиращия Хамилтониан \hat{H}' , и чиито общи собствени стойности се използват за обозначаване на енергетичните нива на \hat{H} .

Случаите на свързване на ъглови моменти при двуатомните молекули наподобяват тези при атомите, но вместо 2 (LS и jj) са възможни 6 връзки, поради наличие на трети ъглов момент, свързан с въртенето на ядрата \mathcal{R} като за пълния ъглов момент $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathcal{R}$. Трите схеми на свързване съответстват на йерархична подредба от вида "силно-средно-слабо" на Хамилтонианите \hat{H}_e , \hat{H}_{so} and \hat{H}_{rot} .

Случай (а) В случай (а) по Хунд, електронния Хамилтониан \hat{H}_e , който е в резултат от електростатичното взаимодействие между всички частици в системата, е основния член, а пертурбацията включва главно \hat{H}_{so} , както и част от \hat{H}_{rot} . \hat{H}_e се приема, че комутира с ъгловите моменти L_z, S, S_z, J, J_z, J_z , а базисните функции се отбелязват със съответните квантови числа като $|\Lambda\Sigma J\Omega M\rangle$.

Случай (б) Основният член отново е електронния Хамилтониан, но в случай (б) пертурбационния член се определя основно от \hat{H}_{rot} , както и от \hat{H}_{so} в по-малка степен. Въвежда се междинен ъглов момент $\mathbf{N} = \mathcal{R} + \mathbf{L}$, а добри квантови числа са само Λ, S, J and N (Σ не е дефинирано).

Случай (с) Основното взаимодействие се определя от спин-орбиталния оператор, поради което Λ and Σ не са дефинирани, а добри квантови числа са само J и Ω .

4.1 Молекулни взаимодействия и свързващи оператори

4.1.1 Релативистични взаимодействия

Релативистичните взаимодействия са вследствие от наличието на собствен ъглов момент на електроните - техния спин. Магнитните взаимодействия, свързани със спиновия ъглов момент водят до фина структура на състояния, които иначе биха били $(2S + 1)$ -кратно изродени. Освен за разцепване, те също са отговорни и за смесването между отделните разцепени компоненти на същото или близко електронно състояние, което води до наблюдаването на забранени преходи между тези компоненти.

4.1.1.1 Спин-орбитално свързване

Спин-орбиталното взаимодействие обикновено е най-силното релативистично взаимодействие. Микроскопичната форма за спин-орбиталния Хамилтониан се дава чрез израза (Marian 2011):

$$\hat{\mathcal{H}}_{SO} = \sum_i a_i(R) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad a_i(R) \mathbf{l}_i = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Z_{\alpha}^{eff}}{r_{i\alpha}^3} \mathbf{l}_{i\alpha} \quad (4.1)$$

Тук \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i са орбиталният и спиновият ъглов момент за i -тия електрон. С цел да се опрости израза, се приема, че част от спин-орбиталното взаимодействие има екраниращ ефект за ядрата, които, като резултат, придобиват ефективен заряд Z^{eff} . $a_i(R)$ е спин-орбиталната константа, която всъщност е R -зависима функция. Разписан чрез сферични тензорни оператори, матричният елемент на спин-орбиталния оператор от Урв. (4.1) става:

$$\begin{aligned} \langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \eta \Lambda S \Sigma \rangle &= \sum_q (-1)^q (-1)^{S' - \Sigma'} \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -\Sigma' & q & \Sigma \end{pmatrix} \\ &\times \sum_i \langle \eta' \Lambda' | a_i T_{-q}^1(\mathbf{l}_i) | \eta \Lambda \rangle \langle S' || T^1(\mathbf{s}_i) || S \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

където $T^1(\mathbf{l}_i)$ и $T^1(\mathbf{s}_i)$ са сферични тензорни оператори от първи ранг, $q = 0, \pm 1$ е индексът за техните компоненти, третият множител е $3j$ -символ, а последният множител е приведеният матричен елемент по отношение на Σ и Σ' . Комбинациите от квантови числа, за които $3j$ -символа е ненулев определят правилата на подбор относно спина и проекцията му при спин-орбитални пертурбации: $\Delta S = 0, \pm 1$ и $\Delta \Sigma = 0, \pm 1$. В правоъгълни координати диагоналните матрични елементи често се записват като (Lefebvre-Brion и Field 2004):

$$\langle \eta \Lambda S \Sigma | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \eta \Lambda S \Sigma \rangle = A(R) \Lambda \Sigma \quad (4.3)$$

където (R) е диагоналната спин-орбитална константа, а недиагоналните матрични елементи се описват само чрез R -зависима функция:

$$\langle \eta \Lambda S \Sigma | \hat{\mathcal{H}}_{SO} | \eta \Lambda S \Sigma \rangle = \alpha(R) \quad (4.4)$$

4.1.1.2 Спин-спиново свързване

Спин-спиновият оператор може да се запише като скалярно произведение от два тензорни оператора от втори ранг, а за матричните му елементи чрез прилагане на теоремата на Вигнер-Екарт се получава израза:

$$\langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' | \hat{\mathcal{H}}_{SS} | \eta \Lambda S \Sigma \rangle = (-1)^{S' - \Sigma'} \begin{pmatrix} S' & 2 & S \\ -\Sigma' & q & \Sigma \end{pmatrix} \langle \eta' \Lambda' S' || \hat{\mathcal{H}}_{SS} || \eta \Lambda S \rangle \quad (4.5)$$

където последният множител е приведения по отношение на Σ и Σ' матричен елемент, а втория множител е $3j$ -символ. От (4.5) могат да се изведат част от подборните правила, които са: $\Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta \Sigma = 0, \pm 1, \pm 2$, $\Delta \Lambda = 0, \mp 1, \mp 2$, $\Delta \Omega = 0$, $\Delta J = 0$. В правоъгълни координати диагоналният матричен елемент обикновено се записва като (Lefebvre-Brion и Field 2004):

$$\langle S \Sigma | \hat{\mathcal{H}}_{SS} | S \Sigma \rangle = \frac{2}{3} \lambda [3\Sigma^2 - S(S+1)] \quad (4.6)$$

4.1.1.3 Спин-ротационно свързване

В случай (а) по Хунд спин-ротационният оператор (Lefebvre-Brion и Field 2004)

$$\hat{\mathcal{H}}_{SR}^a = \gamma \mathbf{R} \cdot \mathbf{S} = \gamma (\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S}) \cdot \mathbf{S} = \gamma \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} - \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (4.7)$$

има както диагонални

$$\langle \eta \Lambda S \Sigma \Omega | \hat{\mathcal{H}}_{SR}^a | \eta \Lambda S \Sigma \Omega \rangle = \gamma [\Sigma^2 - S(S+1)] \quad (4.8)$$

така и извън-диагонални матрични елементи

$$\begin{aligned} \langle \eta \Lambda S \Sigma \Omega | \hat{\mathcal{H}}_{SR}^a | \eta \Lambda S \Sigma \Omega \rangle &= \frac{\gamma(R)}{2} [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \\ &\times [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Подборните правила са: $\Delta\Omega = \Delta\Sigma = \pm 1$, $\Delta\Lambda = 0$, $\Delta S = 0$. В случай (b) по Хунд спин-ротационният оператор има изцяло диагонални матрични елементи.

4.1.2 Ротационни взаимодействия

4.1.2.1 Ротационен Хамилтониан

Ротационният Хамилтониан може да бъде записан като сума от произведения на тензори от първи ранг:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} = B [T_q^1(\mathbf{J}) \cdot T_q^1(\mathbf{J}) + T_q^1(\mathbf{S}) \cdot T_q^1(\mathbf{S}) + T_q^1(\mathbf{L}) \cdot T_q^1(\mathbf{L})] \quad (4.10)$$

$$- 2T_q^1(\mathbf{J}) \cdot T_q^1(\mathbf{S}) - 2T_q^1(\mathbf{J}) \cdot T_q^1(\mathbf{L}) + 2T_q^1(\mathbf{L}) \cdot T_q^1(\mathbf{S})] \quad (4.11)$$

където q е индекса на компонентите, а B е ротационната константа. За случая $q = 0$ $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}$ има изцяло диагонални матрични елементи:

$$\langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' J' \Omega' | \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^0 | \eta \Lambda S \Sigma J \Omega \rangle = \quad (4.12)$$

$$B [J(J+1) + S(S+1) - 2\Omega\Sigma - 2\Omega\Lambda + 2\Lambda\Sigma] \times \delta_{\eta\eta'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{\Sigma\Sigma'} \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{JJ'} \delta_{SS'}$$

За случая $q = \pm 1$ получаваме:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}}^{\pm 1} &= \sum_{q=\pm 1} - 2BT_q^1(\mathbf{J})T_q^1(\mathbf{S}) + (-1)^q BT_q^1(\mathbf{L})T_{-q}^1(\mathbf{L}) \\ &- 2BT_q^1(\mathbf{J})T_q^1(\mathbf{L}) + (-1)^q 2BT_q^1(\mathbf{L})T_{-q}^1(\mathbf{S}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

В членовете, съдържащи ротационния ъглов момент \mathbf{J} скаларното произведение между тензорните оператори не може да бъде директно развито, тъй като \mathbf{J} удовлетворява аномални комутационни съотношения в молекулно-фиксирана система. Вторият член $BT_q^1(\mathbf{L})T_{-q}^1(\mathbf{L})$ не може да бъде пресметнат и понякога се отчита ефективно в потенциалната крива.

4.1.2.2 Спин-развързващо взаимодействие

Изразът за спин-развързващия оператор \hat{H}_{SJ} се дава от първия член в Урв. (4.13), а неговите матрични елементи може да се покаже, че се дават от израза (Brown и Carrington 2003):

$$\begin{aligned} \langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' J' \Omega' | \hat{H}_{SJ} | \eta \Lambda S \Sigma J \Omega \rangle = & -2B \sum_{q=\pm 1} (-1)^{J+S-\Omega'-\Sigma'} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & q & \Sigma \end{pmatrix} \\ & \times [J(J+1)(2J+1)S(S+1)(2S+1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

откъдето следват и част от подборните правила $\Delta S = 0, \Delta \Omega = \Delta \Sigma = \pm 1, \Delta \Lambda = 0$.

4.1.2.3 Спин-електронно взаимодействие

Изразът за спин-електронния оператор \hat{H}_{SL} се дава от последния член в Урв. (4.13), а неговите матрични елементи може да се покаже, че се дават от израза:

$$\begin{aligned} \langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' J' \Omega' | \sum_{q=\pm 1} (-1)^q 2BT_q^1(\mathbf{L})T_{-q}^1(\mathbf{S}) | \eta \Lambda S \Sigma J \Omega \rangle = & \quad (4.15) \\ -2 \sum_{q=\pm 1} \langle \eta' \Lambda' | BT_q^1(\mathbf{L}) | \eta \Lambda \rangle (-1)^{S-\Sigma'} \begin{pmatrix} S & 1 & S \\ -\Sigma' & q & \Sigma \end{pmatrix} [S(S+1)(2S+1)]^{1/2} \end{aligned}$$

откъдето следват и част от подборните правила $\Delta S = 0, \Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1, \Delta \Omega = 0$.

4.1.2.4 L-развързващо взаимодействие

Изразът за L-развързващия оператор \hat{H}_{SL} се дава от третия член в Урв. (4.13), а неговите матрични елементи може да се покаже, че се дават от израза:

$$\begin{aligned} \langle \eta' \Lambda' S' \Sigma' J' \Omega' | -2B \sum_{q=\pm 1} T_q^1(\mathbf{J})T_q^1(\mathbf{L}) | \eta \Lambda S \Sigma J \Omega \rangle = & \quad (4.16) \\ -2 \sum_{q=\pm 1} \langle \eta' \Lambda' | BT_q^1(\mathbf{L}) | \eta \Lambda \rangle (-1)^{J-\Omega'} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} \times [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \times \delta_{\Sigma\Sigma'} \end{aligned}$$

откъдето следват и част от подборните правила $\Delta S = 0, \Delta \Omega = \Delta \Lambda = \pm 1, \Delta \Sigma = 0$.

Част II

Моделиране на енергетични нива
и спектри на двуатомна молекула

5.1 Методи за числено решаване на системата от свързани канали

Методът за числено решаване системата от свързани уравнения, които ще разгледаме е известен с различни имена в литературата, напр. Fourier Grid Hamiltonian, Fourier Grid Representation, DVR-sinc. От числена гледна точка той спада към класа на т.нар. ортогонални колокационни методи (Light и Carrington 2007; Tuvi и Band 1997; Kosloff 1996; Marston и Balint-Kurti 1989; Kokoouline 1999; Fattal 1996; Colbert и Miller 1992).

Основната идея на метода се състои в намиране на приблизително представяне на вълновата функция върху равномерна мрежа от N точки: $R_j = R_{\min} + (j - 1)\Delta R$, $j = 1, \dots, N$ and $\Delta R = L/N$, $L = R_{\max} - R_{\min}$. В едноканалния случай се показва, че вълновата функция се представя чрез стойностите си върху тази мрежа като вектор с размер N , а операторите се представят като матрици с размерност $N \times N$. Методът лесно се обобщава за случая на p свързани канала, където вълновата функция става вектор с размер pN , а операторите стават матрици с размерност $pN \times pN$. Може да се покаже, че операторът на потенциалната енергия е диагонален, като диагоналните матрични елементи са просто стойностите на потенциала върху мрежата

$$V_{ij} = V(R_i)\delta_{ij}. \quad (5.1)$$

Операторът на кинетичната енергия се представя чрез недиагонална матрица, чийто матрични елементи могат да бъдат пресметнати чрез сравнително прости аналитични формули. Например

$$T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{(-1)^{i-j}}{\Delta R^2} \begin{cases} \frac{\pi^2}{3}, & i = j \\ \frac{2}{(i-j)^2}, & i \neq j \end{cases} \quad (5.2)$$

Видът на формулата е в зависимост от вида на базисните функции, които са използвани в приблизителното представяне на вълновата функция. Най-често се използват Фурие (Marston и Balint-Kurti 1989) или sinc (Colbert и Miller 1992) базисни функции. Този метод има редица предимства. Друг използван числен метод за решаване на системата от свързани уравнения е методът на крайните разлики чрез 5-точкова схема.

5.2 Решаване на обратната задача. Методи за оптимизация

Системата от свързани уравнения е система спрямо енергиите на нивата и смесените радиални вълнови функции, но неизвестни в тази система са също всички потенциални криви и радиални свързващи функции от модела. Следователно, поради многото неизвестни в тази система, тя не може да бъде решавана директно. Нужна е допълнителна информация, която идва от експеримента. Чрез измерване на честотите на преходите и обозначаване на съответните квантови числа върху спектралните линии на записаните спектри, от експеримента могат да бъдат извлечени енергиите на нивата. Следователно ние можем да използваме тази информация и да подходим към решаването на тази система по обратен път. Ако имаме n експериментални енергии $\mathcal{E} = [\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \dots, \mathcal{E}_n]^T$, а моделните функции са представени чрез набор от m параметъра $\theta = [\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m]^T$, то условието за минимум между експериментални и пресметнати енергии, може да се сведе до решаване на система от линейни уравнения по метода на най-малките квадрати:

$$\sum_{j=1}^m \frac{\partial E_i(\theta)}{\partial \theta_j} \bigg|_{\theta'_j} \Delta \theta_j = E_i(\theta) - E_i(\theta') \quad \text{или} \quad \mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (5.3)$$

като крайната цел е да се минимизира целевата функция:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{E_i(\theta) - \mathcal{E}_i}{\sigma_i} \right]^2 \quad (5.4)$$

където σ_i са експерименталните неопределености. Тъй като зависимостта на пресметнатите енергии от неизвестните параметри на модела е силно нелинейна, задачата се решава итеративно: на всяка итерация се генерират нови по-добри поправки $\Delta \theta_j$ към текущите параметри θ' , докато се постигне приемливо съгласие с експеримента.

Системата [Урв. \(5.3\)](#) в нашия случай се решава чрез метода на разлагане по сингулярни стойности (SVD), при който матрицата \mathbf{A} се разлага на три матрици с хубави свойства: една диагонална и две ортогонални ([Press 2007](#); [Strang 2019](#)):

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T \quad (5.5)$$

Предимство на метода е, че е приложим за всякакви матрици, независимо от тяхната размерност и това дали и колко сигнулярни са, т.е. винаги може да намери решение.

Софтуерна библиотека за пресмятане на енергетични нива и спектри на двуатомни молекули

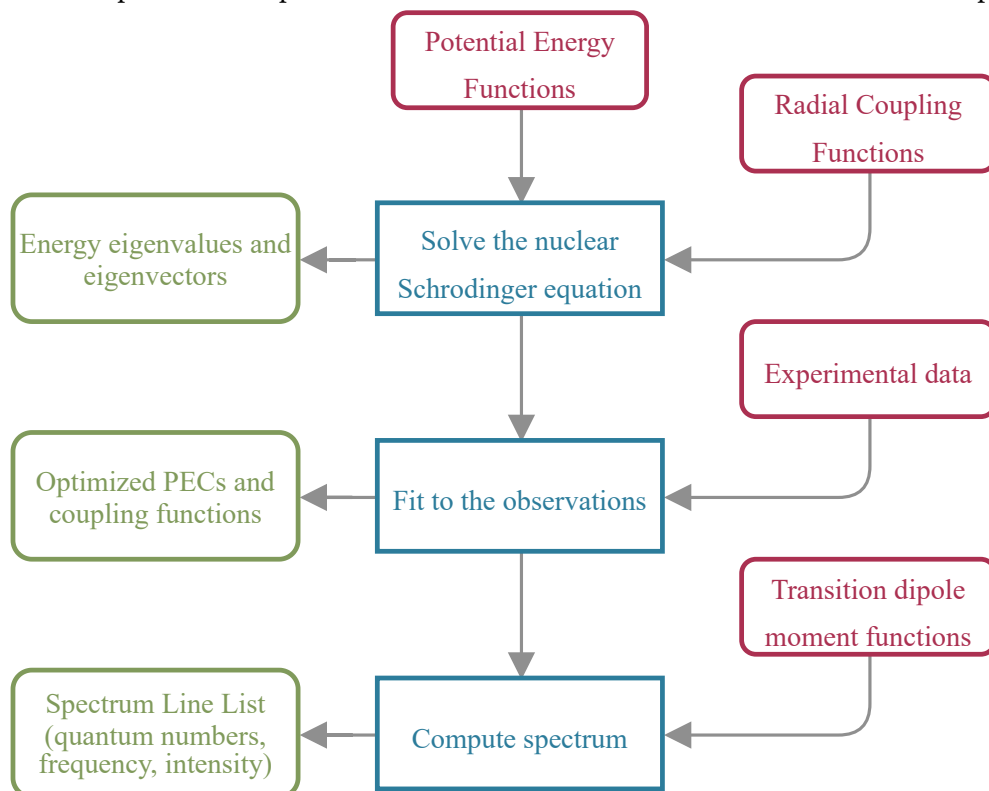
В тази глава ще бъде представена обща компютърна програма за пресмятане на енергетични нива и моделиране на спектри на произволна двуатомна молекула.

6.1 Основна функционалност и структура

Програмата е структурирана, използвайки обектно-ориентиран подход и предоставя лесна за използване функционалност с опростен и гъвкав интерфейс. Основната функционалност включва:

- *Решаване на задачата за движението на ядрата.* Решава се свързана система от радиални уравнения за произволен брой криви на електронната потенциална енергия и оператори на свързване. В резултат на това се получават енергиите и вълновите функции на свързаните нива.
- *Фит към експериментални енергии.* Ако е предоставен набор от експериментални енергии, може да бъде приложена нелинейна процедура за оптимизиране по метода на най-малките квадрати на потенциалните криви и радиалните функции на свързващите оператори.
- *Пресмятане и фит на честотите на преходи и интензитетите на линиите.* Използвайки вече изчислените енергии може да бъде пресметнати и фитвани набор от честоти на преходи между нива от съответните електронни състояния. Ако е налична функция за диполния момент на прехода, също могат да бъдат изчислени и фитвани към измерените интензитетите на линиите и други спектрални величини. Накрая се създава списък от линии, който съхранява цялата съществена информация като енергии, квантови числа, честоти и интензитети.

Фигура 6.1: Опростена диаграма, показваща основните стъпки в изчислителната процедура.



Основните стъпки от изчислителната процедура са показани на [Фигура 6.1](#). Крайният списък от линии може да бъде комбиниран с други параметри като температура, налягане и т.н., за да се симулира пълният молекулен спектър. Програмата има частично паралелизирана версия, както и графичен интерфейс ([Фигура 6.2](#)).

6.2 Пресмятане на собствените енергии и състояния

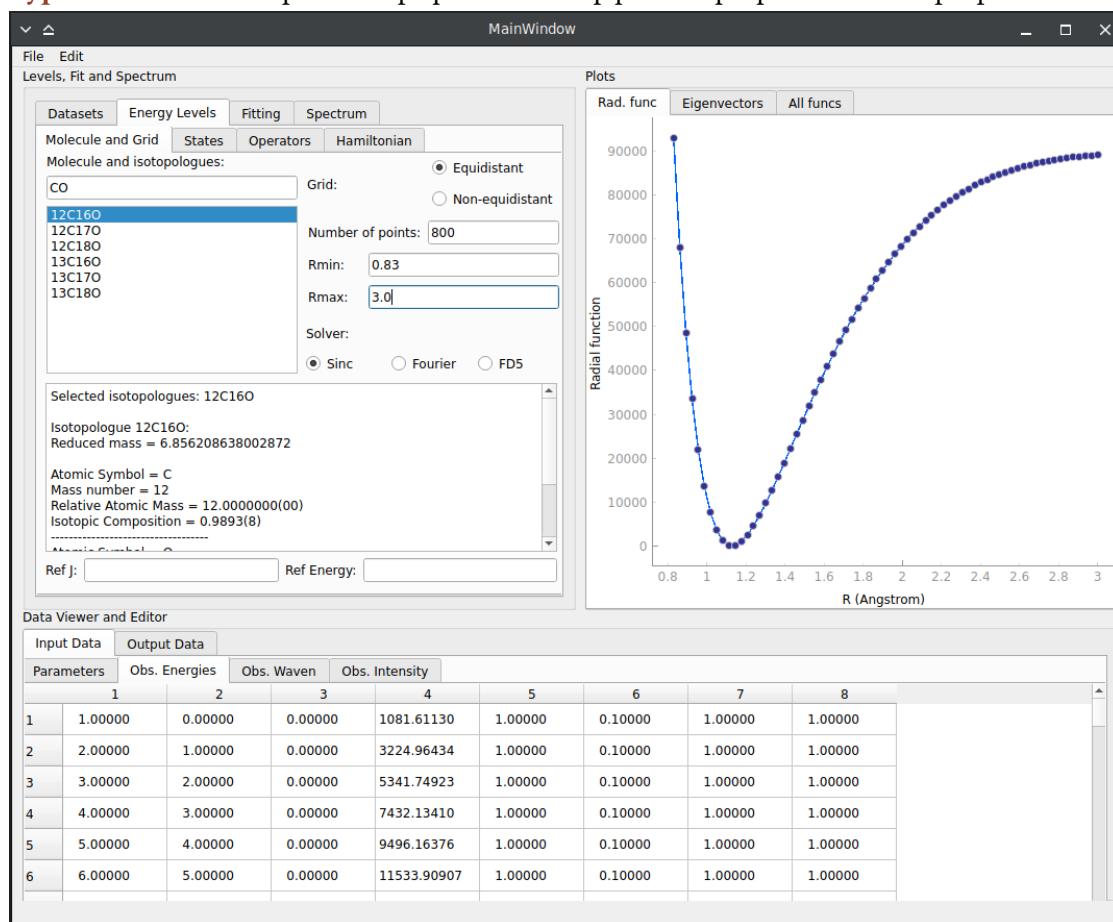
Енергиите на нивата се определят чрез решаване на многоканалното уравнение на Шрьодингер за k свързани състояния:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_i}{dR^2} = \sum_j [W_{ij}(R) + E\delta_{ij}] \chi_j \quad (6.1)$$

където E е енергията на нивата, δ_{ij} е делта символа на Кронекер. W_{ij} включва потенциалната енергия и всички свързващи матрични елементи; състоянията са свързани чрез ненулевите извъндиагонални елементи W_{ij} за $i \neq j$. Системата може да бъде записана в матричен вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} \mathbf{X} = [\mathbf{W}(R) + E\mathbf{I}] \mathbf{X} \quad (6.2)$$

Фигура 6.2: Начална версия на графичния интерфейс на разработваната програма.



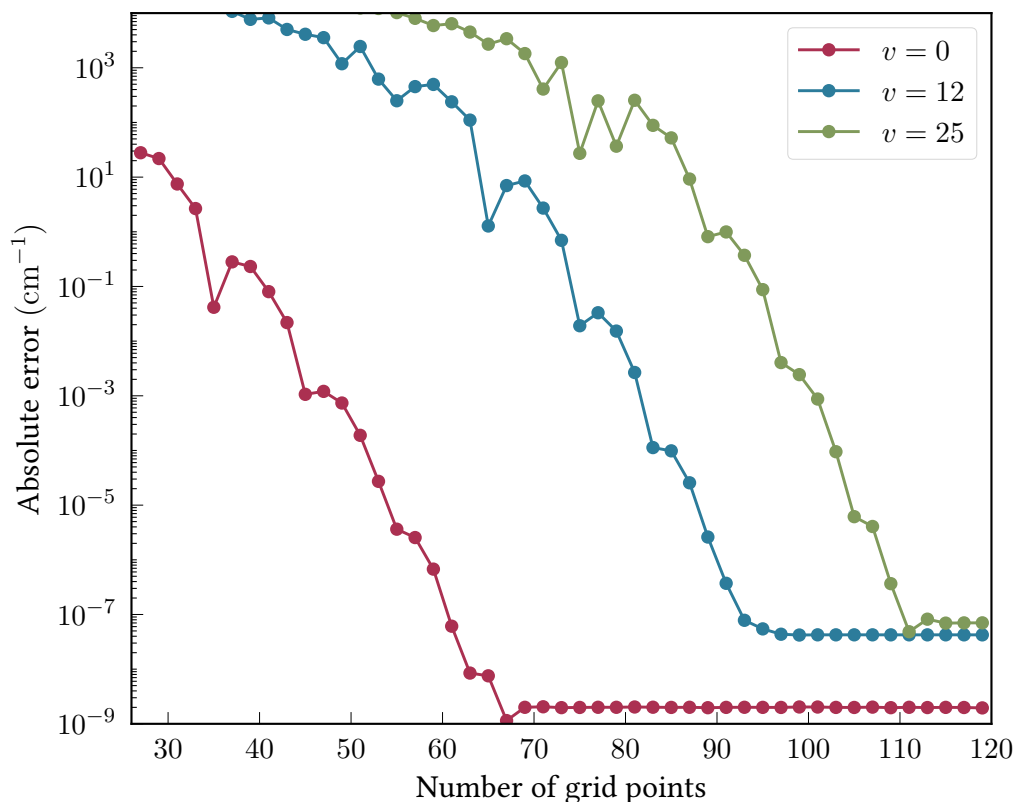
Тук първият член представлява матрицата на кинетичната енергия, \mathbf{I} е единичната матрица с размери $k \times k$, $\mathbf{W}(R)$ е свързващата матрица с размери $k \times k$, а \mathbf{X} е вектор с k елемента

$$\mathbf{X} = [\chi_1 \quad \chi_2 \quad \dots \quad \chi_k]^T \quad (6.3)$$

съдържащ компонентите на R -зависимата смесена (вибрационна) вълнова функция. Броят на свързаните уравнения в Урв. (6.2) е равен на броя на свързаните състояния или подсъстояния (Ω -компоненти) като всеки канал се дефинира като $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$ състояние.

Получените от изчисленията собствени стойности и вектори бяха проверени многократно. На Фигура 6.3 е показана сходимостта на собствените стойности с броя точки от мрежата за три вибрационни нива от основното състояние на молекулата CO. Потенциалът е представен чрез функция на Морз, уравнението на Шрьодингер е решено чрез колокационния sinc метод, а мрежата е равномерна от $R_{\min} = 0.75 \text{ \AA}$ до $R_{\max} = 2.5 \text{ \AA}$.

Фигура 6.3: Сходимость на собствените стойности, съответстващи на три вибрационни нива ($v = 0$, $v = 12$ и $v = 25$) на основното състояние на молекулата CO като функция на броя точки от мрежата. Числените пресмятания са извършени, използвайки колокационния sinc метод. Точните аналитични енергии са получени за потенциална функция на Морз. Абсолютната грешка е дефинирана като $|E^{\text{exact}} - E^{\text{sinc}}|$.



Най-бавната част от изчисленията е самата диагонализация на матрицата на Хамилтоняна¹ като времената за пресмятане на всички матрични елементи (конструирани) и диагонализация на матрицата са сравнени на [Фигура 6.4](#) за един и два канала. И в двата случая диагонализацията е от един до няколко порядъка по-бавна.

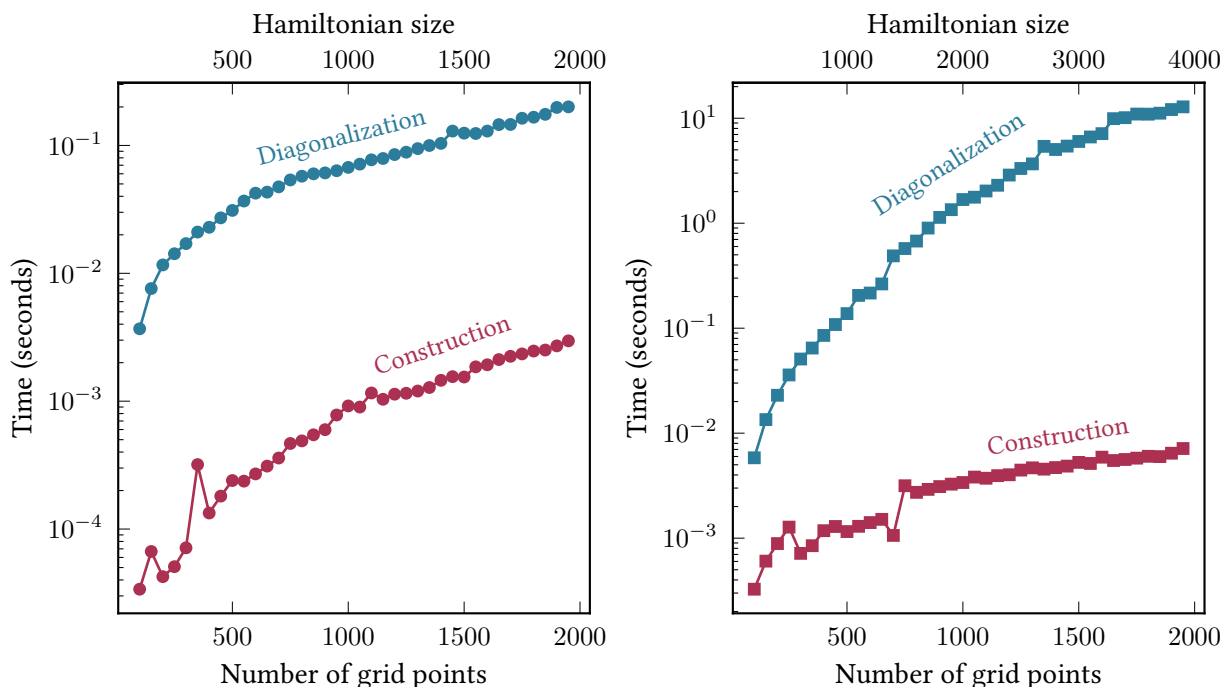
6.3 Пресмятане на честоти на линии, интензитети и други спектрални величини

Освен енергетичните нива, програмата позволява да бъдат изчислени честотите на преходи, интензитетите и други спектрални величини (като коефициенти на Айнщайн, времена на живот, сила на линията и др.) за ротационни, ротационно-вибрационни и електронни спектри.

Примери за пресметнати коефициенти на спонтанно излъчване на Айнщайн за някои вибрационни преходи на основното състояние на молекулата на CO са показани

¹Диагонализацията е алгоритъм със сложност $O(N^3)$.

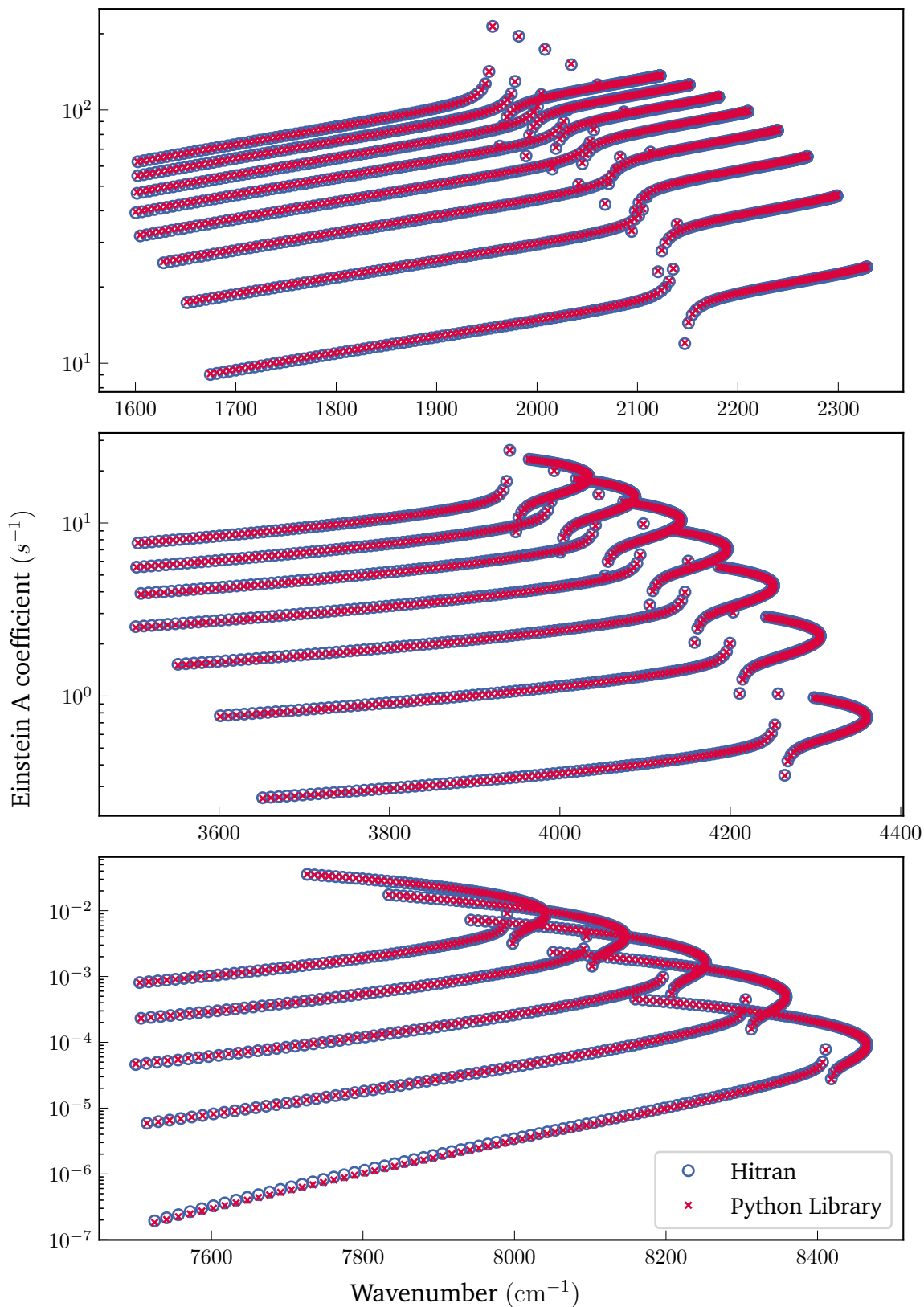
Фигура 6.4: Сравнение на времената необходими за конструиране и диагонализиране на матрицата на Хамилтониана, представено като функция на броя точки от мрежата и размера на матрицата за случаите на един канал (вляво) и два канала (вдясно). Тестовите за изпълнени върху компютър Intel Core i7-10700K CPU @ 3.80GHz, 8 cores, 32MB RAM.



на [Фигура 6.5](#) и са сравнени със стойностите от базата HITRAN ([Gordon и др. 2017](#)). Част от пресметнатия списък от линии е даден в [Таблица 6.1](#). Относителните интензитети за такива преходи са показани на [Фигура 6.6](#) и отново са сравнени със съответните стойности от HITRAN.

Пример, който демонстрира приложимостта на разработената библиотека към пресмятане на интензитети на свързани системи е показан на [Фигура 6.7](#) и [Фигура 6.8](#), където са сравнени пресметнатите с експерименталните интензитети от лазерно-индуцирана флуоресценция за молекулата KCS. Изчисленията са базирани на модел, който отчита неадиабатните ефекти, които влияят на интензитетите на оптичните преходи между възбуденото състояние $E(4) \ ^1\Sigma^+$ към свързаната система от основното състояние $X \ ^1\Sigma^+$ и най-ниското възбудено триплетно $a \ ^3\Sigma^+$ състояние от компоненти на тяхната свръхфина структура. Резултатите бяха публикувани в [Klincare и др. 2022](#) и повече информация относно процедурата за измерване на спектрите и спектралния анализ, основния неадиабатен модел за свръхфината структура на свързаните $X \ ^1\Sigma^+$ и $a \ ^3\Sigma^+$ състояния и обяснение на модела на относителните интензитети $E \rightarrow (a, X)$ могат да бъдат намерени в текста на публикацията.

Фигура 6.5: Коефициенти на Айнщайн за спонтанно излъчване за вибрационно-ротационни преходи с различни вероятности за преход за вибрационни и ротационни квантови числа в диапазона: $v = 0 - 8$ и $J = 0 - 90$. Показано е сравнение между стойностите, изчислени с помощта на настоящата софтуерна програма и съответните стойности, взети от базата данни HITRAN (Gordon и др. 2017).



Фигура 6.6: Нормираните интензитети на линиите на ротационно-вибрационни преходи за основното състояние на молекулата CO пресметнати със софтуерната библиотека и сравнени със съответните интензитети взети от базата данни HITRAN.

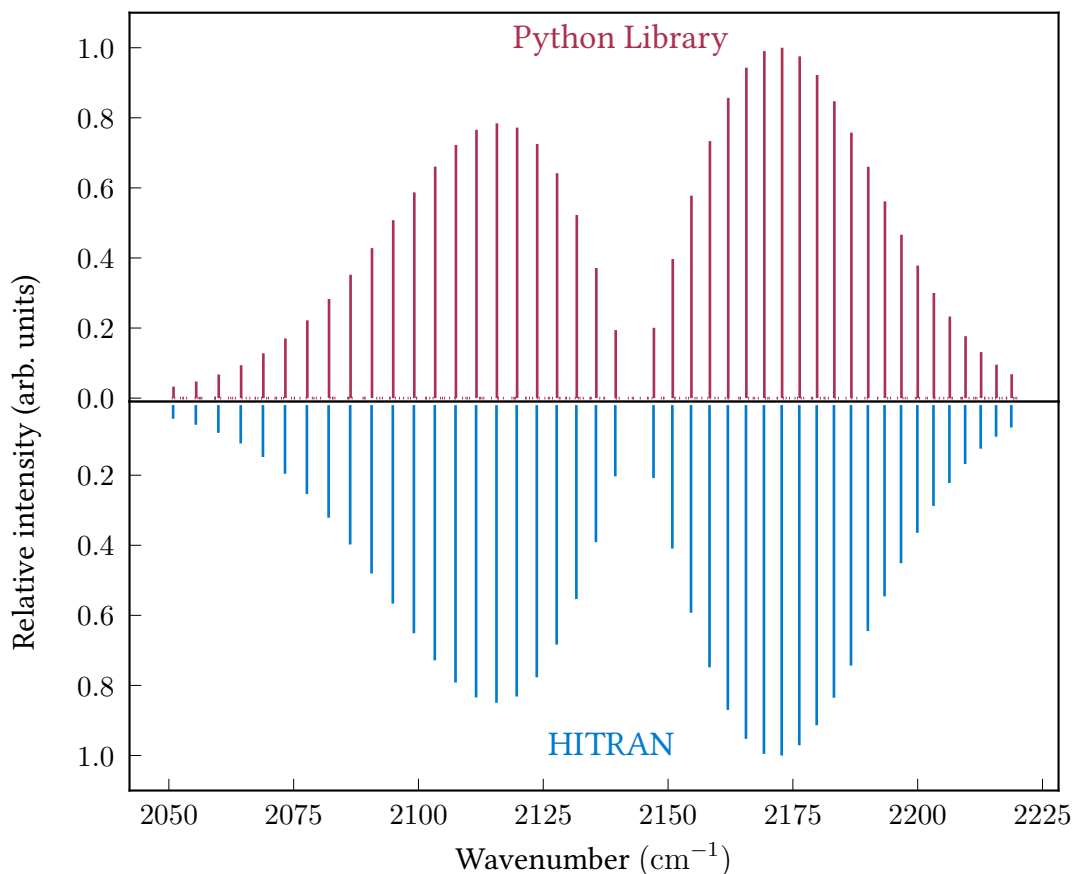
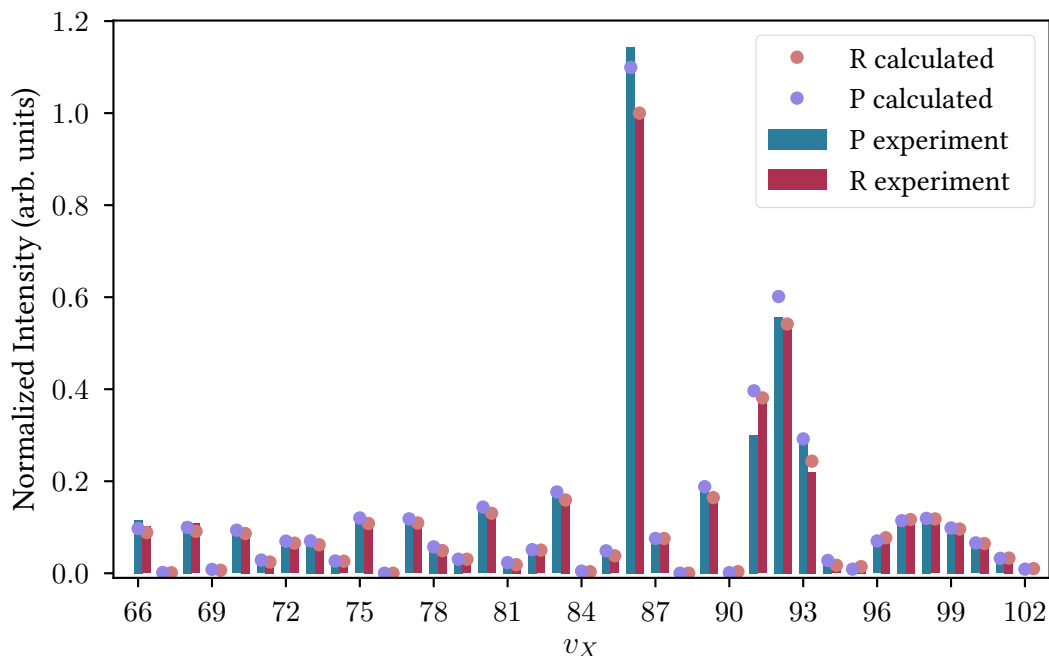


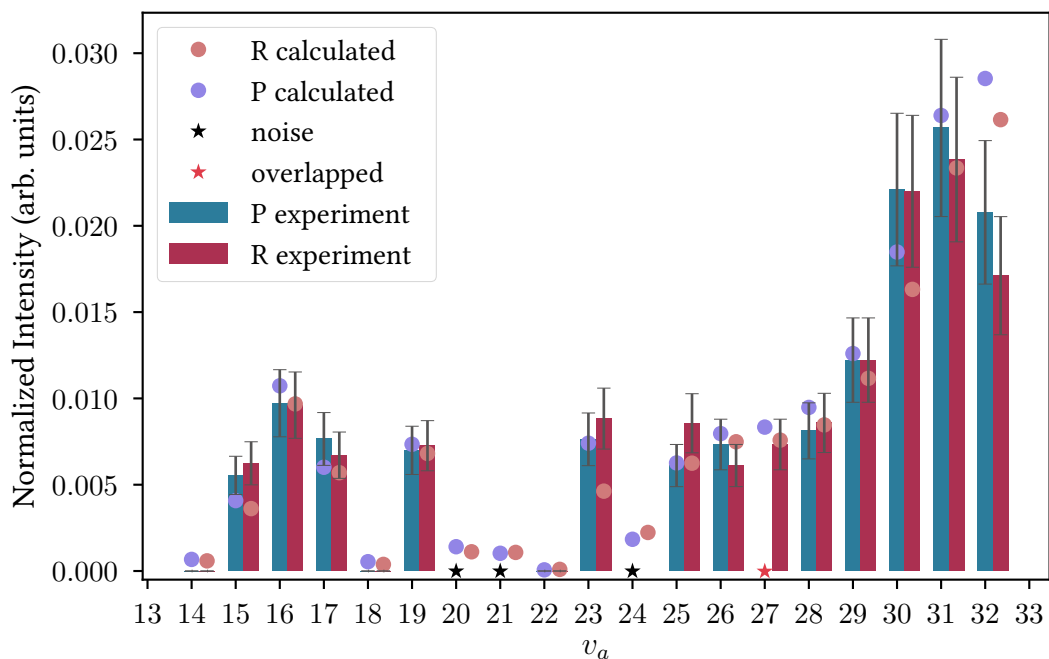
Таблица 6.1: Пресметнат списък от линии за ротационни-вибрационни преходи от основното $^1\Sigma^+$ състояние на молекулата CO.

v'	J'	sym'	st'	E'	Λ'	Ω'	v	J	sym	st	E	Λ	Ω	ν, cm^{-1}	A, s^{-1}
1	0.0	0	1	3224.96434	0	0.0	0	1.0	0	1	1085.45633	0	0.0	2139.50801	3.56852e+01
2	0.0	0	1	5341.74923	0	0.0	0	1.0	0	1	1085.45633	0	0.0	4256.29289	1.02583e+00
2	0.0	0	1	5341.74923	0	0.0	1	1.0	0	1	3228.77437	0	0.0	2112.97486	6.86453e+01
3	0.0	0	1	7432.13410	0	0.0	0	1.0	0	1	1085.45633	0	0.0	6346.67777	1.36091e-02
3	0.0	0	1	7432.13410	0	0.0	1	1.0	0	1	3228.77437	0	0.0	4203.35973	3.03840e+00
3	0.0	0	1	7432.13410	0	0.0	2	1.0	0	1	5345.52425	0	0.0	2086.60985	9.89656e+01
4	0.0	0	1	9496.16376	0	0.0	0	1.0	0	1	1085.45633	0	0.0	8410.70742	7.68916e-05
4	0.0	0	1	9496.16376	0	0.0	1	1.0	0	1	3228.77437	0	0.0	6267.38939	5.59531e-02
4	0.0	0	1	9496.16376	0	0.0	2	1.0	0	1	5345.52425	0	0.0	4150.63951	5.99536e+00
4	0.0	0	1	9496.16376	0	0.0	3	1.0	0	1	7435.87412	0	0.0	2060.28964	1.26718e+02

Фигура 6.7: Разпределение на експерименталните и пресметнатите относителни интензитети за $E \rightarrow (a, X)$ ЛИФ прогресии, започващи от ниво $v' = 44$, $J' = 10$ на молекулата ^{39}KCs за P и R клонове. Показани са само преходи до нивата с преобладаващ $X^1\Sigma^+$ характер за смесената система $a^3\Sigma^+ \sim X^1\Sigma^+$. Вертикалните правоъгълници са експерименталните, а кръгчетата пресметнатите стойности. Стойностите са нормирани до R прехода $E \rightarrow X$ с $v_X = 86$. Виж [Klincare и др. 2022](#) за повече детайли.



Фигура 6.8: Подобно на изобразеното на [Фигура 6.7](#), но с показани преходи само до нивата с преобладаващ $a^3\Sigma^+$ характер на системата $a^3\Sigma^+ \sim X^1\Sigma^+$. Червената звездичка маркира припокриващи се линии в спектрите. Черните звездички обозначават експериментални линии, които не могат да бъдат различени от нивото на шума.



Част III

Описание със свързани канали на
пертурбирани електронни
състояния в двуатомни молекули

Свързаната система от $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$ състояния в Rb_2

В настоящата глава ще разгледаме взаимодействието между две високо възбудени синглетни електронни състояния $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$, които са наблюдавани за пръв път в молекулата Rb_2 и ще представим двуканален пълен квантово-механичен депертурбационен модел.

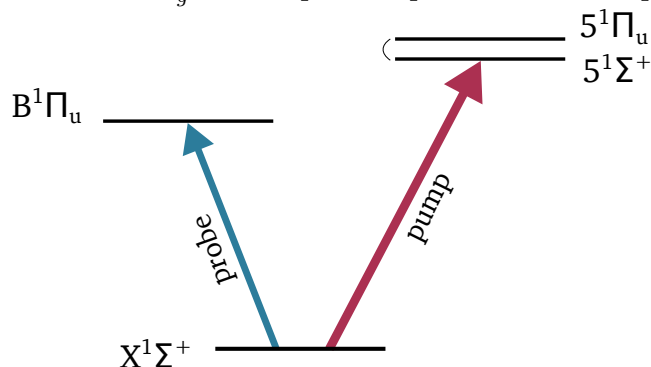
7.1 Обзор на молекулата Rb_2 и експериментални данни

Rb_2 е една от експериментално най-добре изучените алкални молекули поради интереса към тази молекула в областта на физиката на студените атоми и молекули. Налично е огромно количество експериментална информация за много от електронните състояния, включително и за много високо възбудени състояния. Прецизна потенциална крива за основното $X^1\Sigma_g^+$ състояние е предложена от [Seto и др. 2000](#), а най-ниските възбудени синглетни и триплетни състояния са били изучавани многократно през годините като депертурбационен анализ със свързани канали е прилаган в редки случаи ([Salami и др. 2009](#); [Drozdova и др. 2013](#)).

През последните години няколко експериментални групи работят върху изследвания с висока разделителна способност на високо възбудени електронни състояния като $5^1\Sigma_u^+$, $5^1\Pi_u$, $7^1\Pi_u$, $7^1\Sigma_u^+$, $8^1\Sigma_u^+$, $9^1\Sigma_u^+$, $8^1\Pi_u$ ([Jastrzebski и др. 2015](#); [Carollo и др. 2017](#); [Jastrzebski и др. 2018](#); [Jastrzebski и др. 2020](#); [Arndt и др. 2019](#)). Такива състояния представляват интерес от гледна точка на изследване на цялостната енергетична структура на молекулата.

Използваната експериментална техника е поляризационна спектроскопия, която значително опростява молекулните спектри. Основната идея е да се наблюдава промяна в поляризацията на слаб пробен лазерен лъч, причинена от анизотропията относно ориентацията на пълния ъглов момент на молекулата, поради взаимодействие с друг интензивен напompващ лазерен лъч. В случая на Rb_2 , пробния лазерен лъч маркира ротационно-вибрационните нива на основното $X^1\Sigma_g^+$ състояние с резонансна честота, съответстваща на известен преход от системата $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Преходите $5^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ и $5^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ са записани чрез сканиране на напompващия лазерен

Фигура 7.1: Схематична илюстрация на абсорбционните преходи с пробния и напompващ лазерен лъч в експерименталната постановка за измерване на системите $5^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ и $5^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ of Rb_2 чрез поляризационна спектроскопия.



сноп в интервала $25600 - 27500 \text{ cm}^{-1}$, където енергетично се намират двете състояния от пертурбираната система $5^1\Sigma_u^+ \sim 5^1\Pi_u$ (Фигура 7.1).

Пълния експеримент, измерените спектри и началния набор от експериментални данни, върху който е базирано настоящото изследване са описани в [Jastrzebski и др. 2015](#). Разпределението на експерименталните термове като функция на ротационното квантово число е показано на [Фигура 7.2](#) за $^{85}\text{Rb}^{85}\text{Rb}$. Вибрационното и ротационното квантово число са в интервала $v = 0 - 24$ и $J = 12 - 147$, а енергиите са в областта от 26100 cm^{-1} до 27200 cm^{-1} . $5^1\Sigma_u^+$ има само нива с e симетрия, докато $5^1\Pi_u$ има както e -така и f -нива. Експерименталната неопределеност е оценена на 0.1 cm^{-1} .

7.2 Модел и изчислителна процедура

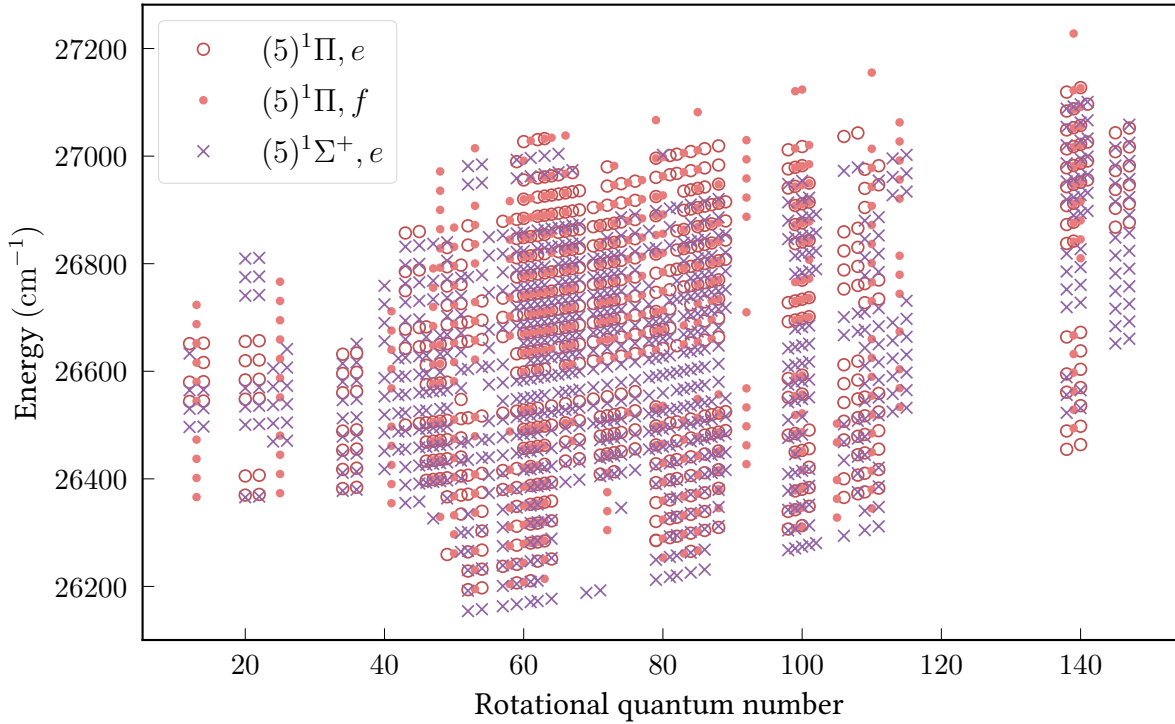
Потенциалните криви на двете състояния са показани на [Фигура 7.3](#). Първоначалният анализ с едноканален модел показва, че за e -нивата с вибрационно квантово число $v = 0 - 6$ и от двете състояния се наблюдават отклонения от няколко cm^{-1} за спектралните линии и неочаквана промяна в интензитетите.

За описание на пертурбираната система $5^1\Sigma_u^+ \sim 5^1\Pi_u$ тук предлагаме пълен квантово-механичен модел, който включва потенциалните криви за $5^1\Sigma_u^+$ и $5^1\Pi_u$ и единствения ненулев свързващ матричен елемент от оператора на L -развързващото взаимодействие. Потенциалните криви са представени като точки свързани с кубичен сплайн. Матричните елементи на свързващия оператор съдържат R -зависима функция $a(R)$ параметризирана аналитично. Моделът също включва две ефективни поправки от втори порядък q_e и q_f , добавени към e - и f -нивата на $5^1\Pi_u$ състоянието.

Хамилтонианът за системата се записва като:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(r) + \mathbf{T}_N(R) + \mathbf{H}_{\text{rot}}(R, \theta, \varphi) + \mathbf{V}(R, r), \quad (7.1)$$

Фигура 7.2: Разпределение на експерименталните термове от окончателния набор за $(5)^1\Sigma_u^+$ и $(5)^1\Pi$ състояния за e и f нива на основния изотополог $^{85}\text{Rb}_2$.



където $\mathbf{T}_e(r)$ е операторът на електронната кинетична енергия, $\mathbf{T}_N(R)$ и $\mathbf{H}_{\text{rot}}(R, \theta, \varphi)$ са вибрационната и ротационната кинетична енергия на ядрата, а $\mathbf{V}(R, r)$ пълната потенциална енергия. Единственият ненулев извъндиагонал член на \mathbf{H}_{rot} , който свързва двете синглетни състояния е L -развързващият оператор. За пресмятане на матричните елементи на \mathbf{H} използваме симетризирани базисни функции от случай (а) по Хунд: $|^1\Sigma^+, J, e\rangle$ и $|^1\Pi, J, e/f\rangle$. Матричните елементи на оператора $\mathbf{H}_{LJ} = -B(R)(\mathbf{J}_+\mathbf{L}_- + \mathbf{J}_-\mathbf{L}_+)$, който е част от \mathbf{H}_{rot} стават

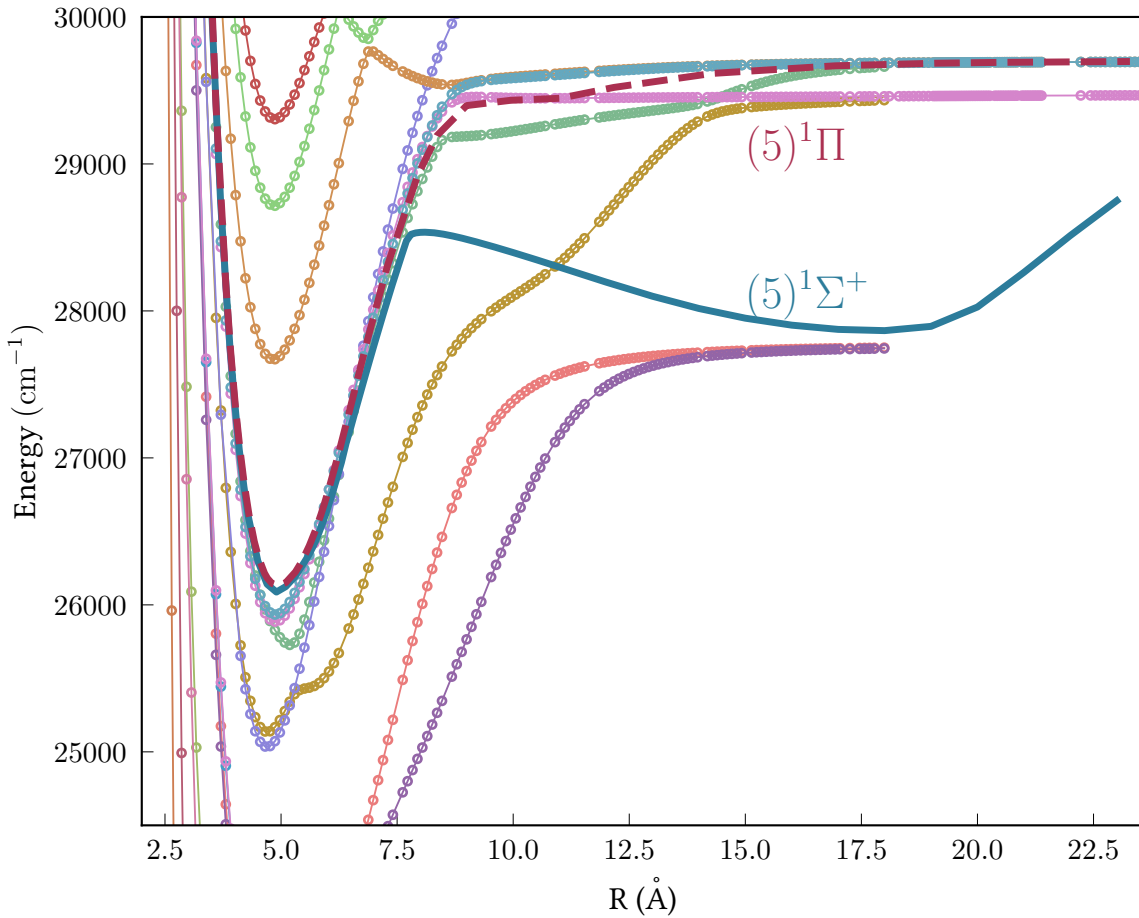
$$\langle ^1\Sigma^+, J | \mathbf{H}_{LJ} | ^1\Pi, J \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} a(R) \sqrt{J(J+1)} \quad (7.2)$$

Неизвестната радиална функция $a(R)$ беше представена през аналитична функция с 4 параметъра $c_1 - c_4$ от вида:

$$a(R) = c_1 [1 - \exp(-c_2(R - c_3))] (R + c_4)^2 \quad (7.3)$$

Получената система от свързани уравнения се решава числено с метода описан в [Раздел 5.1](#). Матрицата на Хамилтониана се конструира върху равномерна мрежа от $N = 155$ точки в интервала от $R_{\text{min}} = 2 \text{ \AA}$ до $R_{\text{max}} = 10 \text{ \AA}$. След диагонализиране на тази матрица се получават набор от пресметнати енергетични нива и дву-компонентния вектор на смесената вибрационна вълнова функция за всяка енергия. Всяко изчисление

Фигура 7.3: Двете свързани електронни състояния $5^1\Sigma_u^+$ (плътна синя линия) и $5^1\Pi_u$ (прекъснатата червена линия), както и част от съседните състояния със същата симетрия. Кривите са от теоретичните пресмятания в [Jastrzebski и др. 2015](#).



на нивата се състои в съставяне на приблизително $J_{\max} = 147$ матрици с размерност $pN \times pN = 310 \times 310$ за e -нивата и с размерност $pN \times pN = 155 \times 155$ за f -нивата.

В оптимизращата процедура са включени точките за потенциалите $U_\Sigma(R)$ и $U_\Pi(R)$, функцията $a(R)$ и поправките от втори порядък. Като начално приближение за $U_\Sigma(R)$ и $U_\Pi(R)$ са взети RKR или IPA кривите от ([Jastrzebski и др. 2015](#)), които бяха фитвани в интервала от междуядрени разстояния $4.1 \text{\AA} < R < 5.9 \text{\AA}$. Бяха варирани общо 28 параметри: по 11 параметри от $U_\Sigma(R)$ и $U_\Pi(R)$, 4-те параметри от $a(R)$ и двете константи q_e и q_f . Постепенно в процеса на фитване с помощта на вече оптимизирания модел бяха означавани нови спектрални линии, съответстващи на преходи до най-ниските пертурбирани нива и от двете състояния. По този начин началният набор от честоти и енергии беше постепенно разширяван и допълван с нови спектрални линии, а някои означения за други линии бяха коригирани.

Таблица 7.1: Част от изходния списък от енергии за $^{85}\text{Rb}_2$.

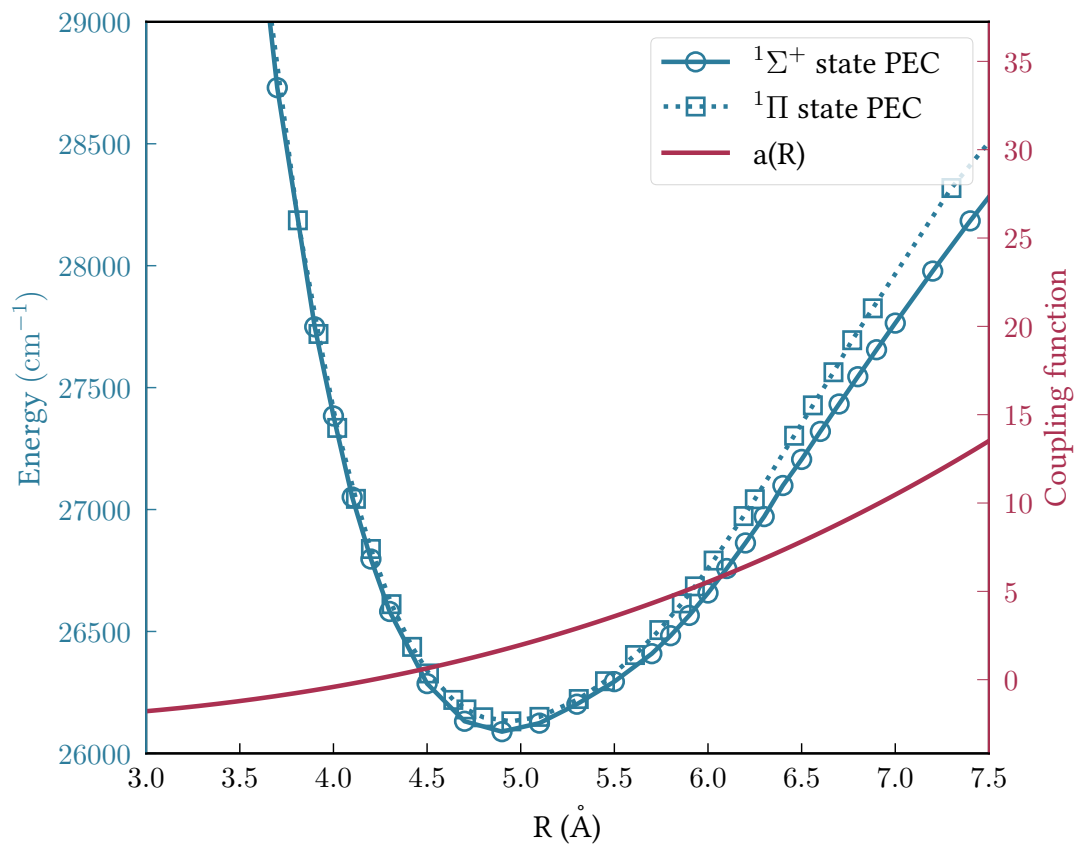
#	v	J	Ω	Σ	Λ	sym	E_{cal}	E_{obs}	ΔE	σ	C_{Σ}	C_{Π}	state
1	0	84.0	0.0	0.0	0	1	26225.76193	26225.7480	0.013931	0.100	0.996	0.004	1
2	1	84.0	0.0	0.0	0	1	26262.92864	26262.8310	0.097636	0.100	0.724	0.276	1
3	0	84.0	1.0	0.0	1	1	26265.07118	26265.2080	-0.136823	0.100	0.275	0.725	2
4	1	84.0	1.0	0.0	1	1	26298.79181	26298.9780	-0.186190	0.100	0.352	0.648	2
5	2	84.0	0.0	0.0	0	1	26300.95211	26301.2180	-0.265891	0.100	0.647	0.353	1
6	2	84.0	1.0	0.0	1	1	26334.00105	26333.9860	0.015052	0.330	0.335	0.665	2
7	3	84.0	0.0	0.0	0	1	26336.51132	26336.6100	-0.098677	0.100	0.665	0.335	1
8	3	84.0	1.0	0.0	1	1	26368.83112	26368.6310	0.200123	0.100	0.486	0.514	2
9	4	84.0	0.0	0.0	0	1	26371.29437	26371.4280	-0.133632	0.100	0.514	0.486	1
10	5	84.0	0.0	0.0	0	1	26402.87049	26402.8510	0.019487	0.100	0.746	0.254	1
11	4	84.0	1.0	0.0	1	1	26406.08713	26406.1140	-0.026870	0.100	0.254	0.746	2
12	6	84.0	0.0	0.0	0	1	26436.47254	26436.4160	0.056542	0.100	0.909	0.091	1
13	5	84.0	1.0	0.0	1	1	26440.94841	26440.9860	-0.037592	0.100	0.091	0.909	2
14	7	84.0	0.0	0.0	0	1	26469.70440	26469.7780	-0.073603	0.330	0.966	0.034	1
15	6	84.0	1.0	0.0	1	1	26476.07479	26476.0660	0.008787	0.100	0.035	0.965	2
16	8	84.0	0.0	0.0	0	1	26502.89729	26502.8780	0.019291	0.100	0.984	0.016	1

7.3 Резултати

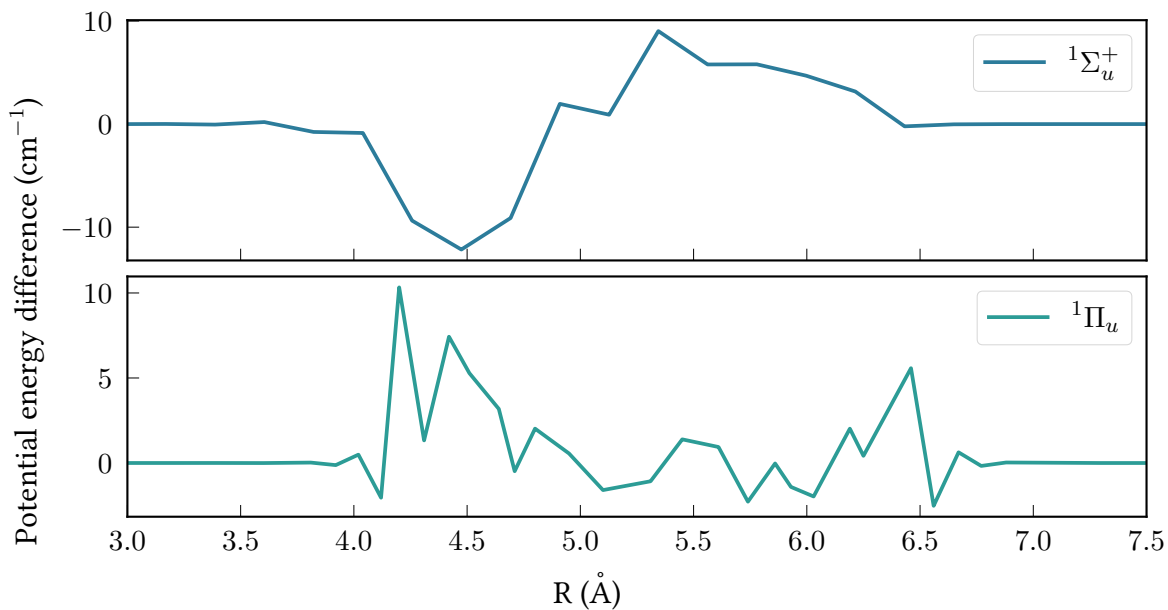
Оптимизираните потенциални криви са показани на [Фигура 7.4](#), заедно с радиалната функция, а на [Фигура 7.5](#) са показани разликите между началните и оптимизираните потенциални криви. Разликите между пресметнати и експериментални енергии са показани на [Фигура 7.6](#) за основния изотополог. Горната част на фигурата показва разликите в енергиите, изчислени чрез началните потенциални криви, с отклонения до около 3 cm^{-1} . В долната част са показани разликите, получени чрез оптимизирания модел. Малка част от окончателния списък от енергии е даден в [Таблица 7.1](#). С помощта на модела, описан в [Раздел 7.2](#) бяха означени около 600 нови спектрални линии, предимно от пертурбираните области в спектрите, а началният набор от експериментални данни беше разширен с нови 500 енергетични терма. Останалата част от данните също бяха проверени. Процесът на постепенно разширяване и повторно анализиране на данните се повтори неколкосткратно, като при всяка итерация актуализираният набор се използваше за оптимизиране на потенциалните криви на синглетните състояния и на R -зависимия матричен елемент. Окончателният набор от експериментални данни, публикуван в [Navalyova и др. 2017](#), съдържа повече от 3000 енергетични терма от двете състояния и от двата изотополога: $^{85}\text{Rb}_2$ (1853 нива) и $^{85}\text{Rb}^{87}\text{Rb}$ (1175 нива).

Теоретични пресметяни за диполните криви съществуват ([Allouche 2017](#); [Tomza 2017](#)) и бяха използвани за моделиране на интензитетите на линиите. На [Фигура 7.7](#) и [Фигура 7.8](#) са сравнени симулирани и експериментални малки части от такива спектри, без и с наличие на пертурбации, съответно.

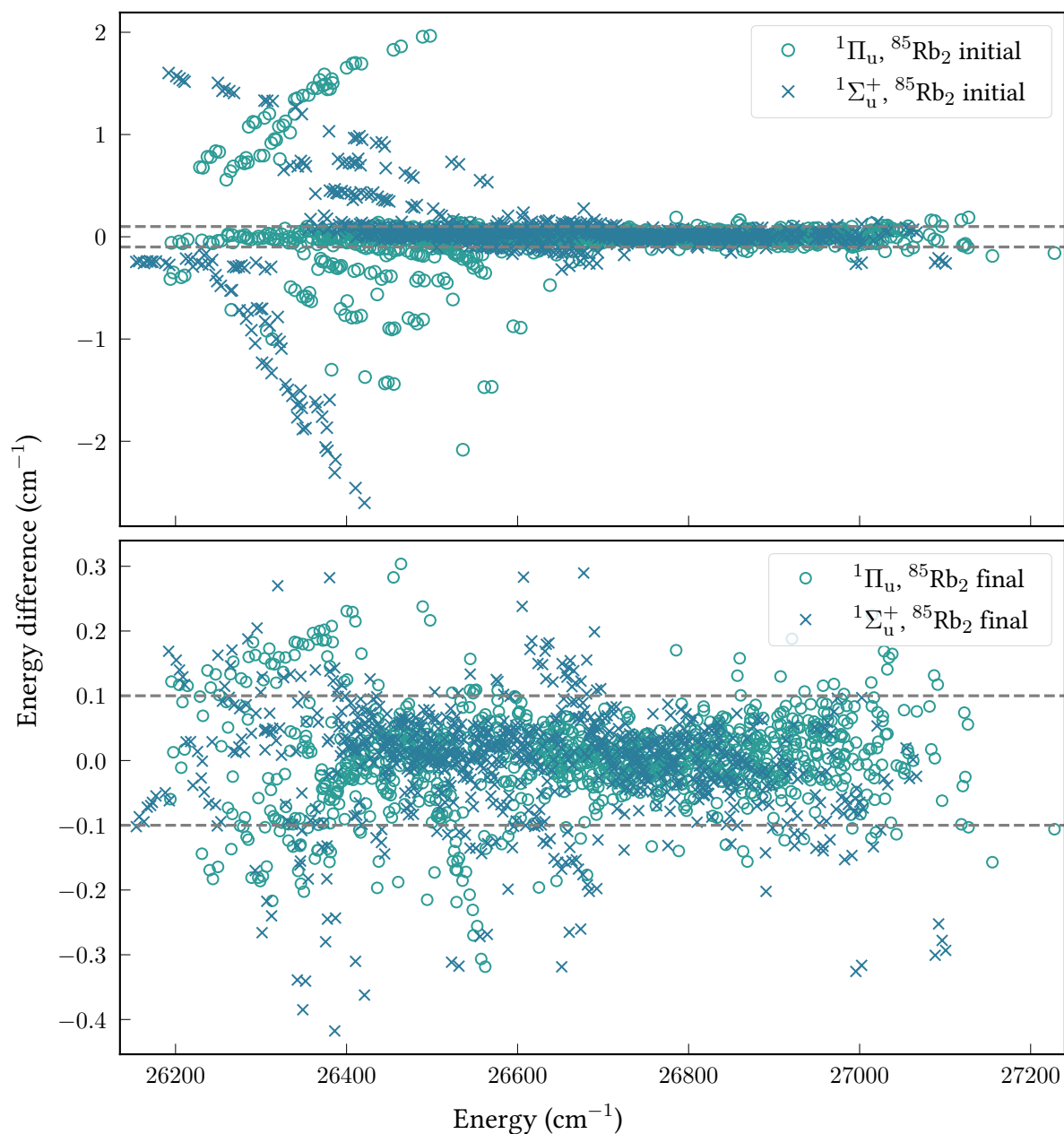
Фигура 7.4: Оптимизираните потенциални криви и радиална функция $a(R)$ от свързващия матричен елемент за системата $5^1\Sigma_u^+ \sim 5^1\Pi_u$.



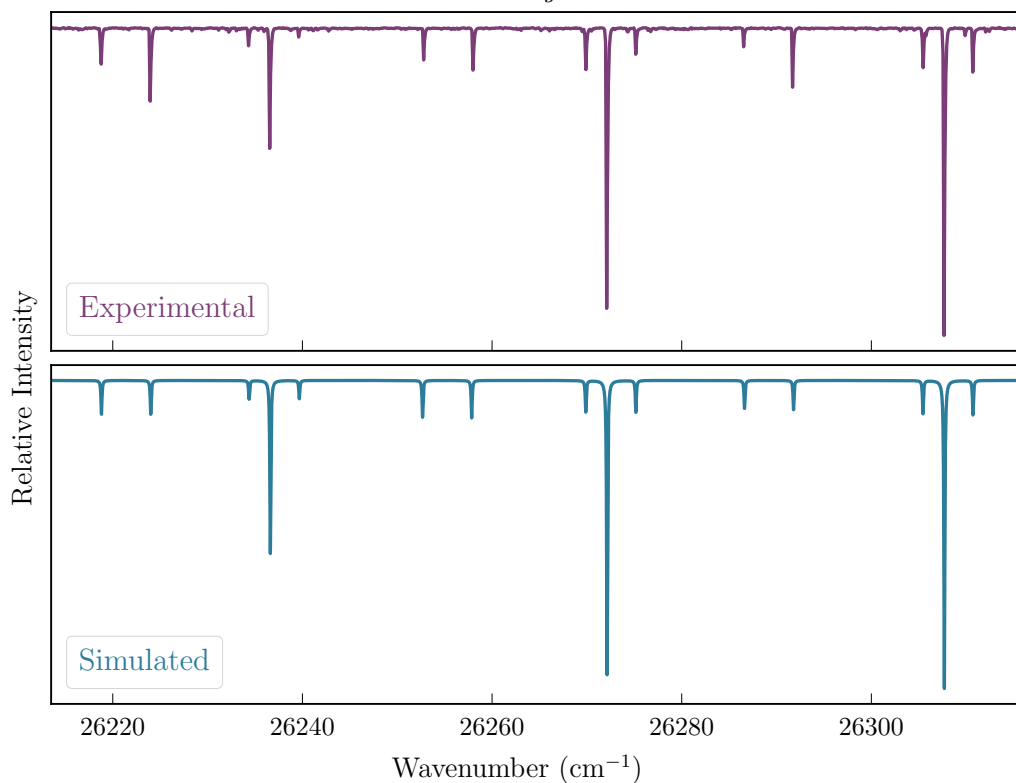
Фигура 7.5: Разлика между началните и оптимизираните потенциални криви.



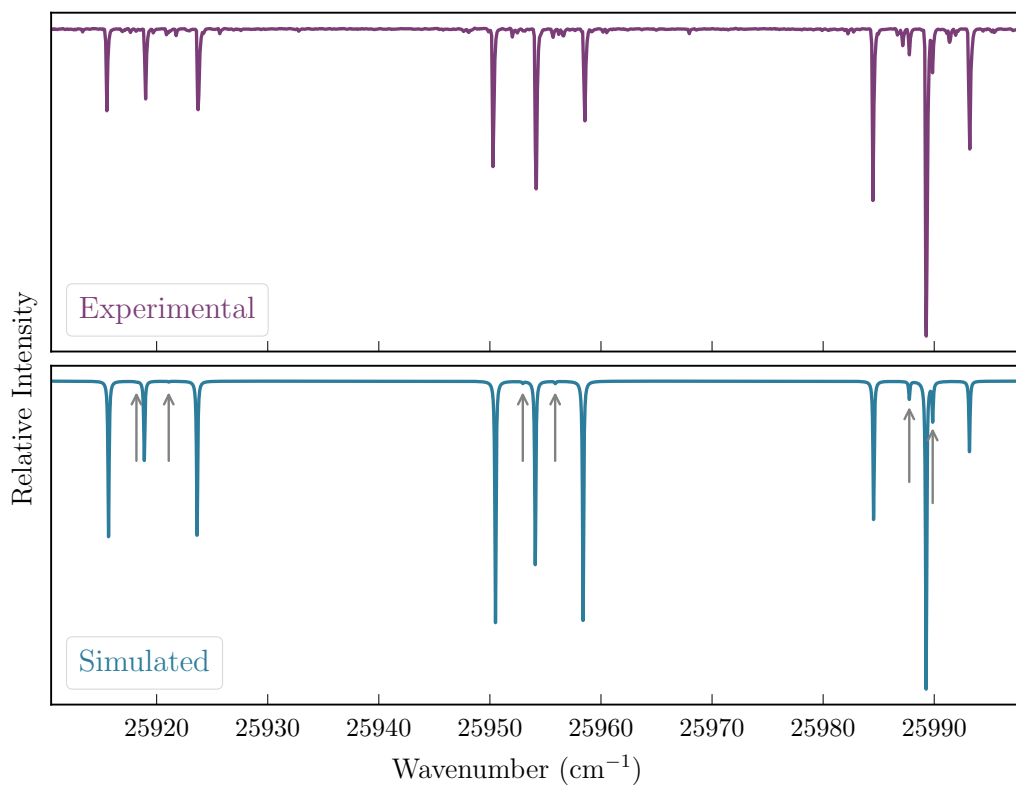
Фигура 7.6: Разликата между експерименталните и изчислените енергии за основния изотополог $^{85}\text{Rb}_2$. Изчисленията с първоначалния едноканален модел и оптимизирания двуканален модел, са показани съответно в горната и долната част на фигурата. Горизонталните линии съответстват на диапазон, равен на два пъти експерименталната неопределеност.



Фигура 7.7: Сравнение между експериментален и симулиран спектър в непертурбиран участък от спектър, съответстващ на преходи $5^1\Sigma_u^+(v_\Sigma, J' = J \pm 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v, J)$ and $5^1\Pi_u(v_\Pi, J', J' = J \pm 1) \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v, J)$ от основното ниво ($v = 4, J = 85$).



Фигура 7.8: Сравнение между експериментален и симулиран спектър в пертурбиран участък от спектър за същите преходи като на Фигура 7.7.



Свързаната система от $X^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ състояния в NiH

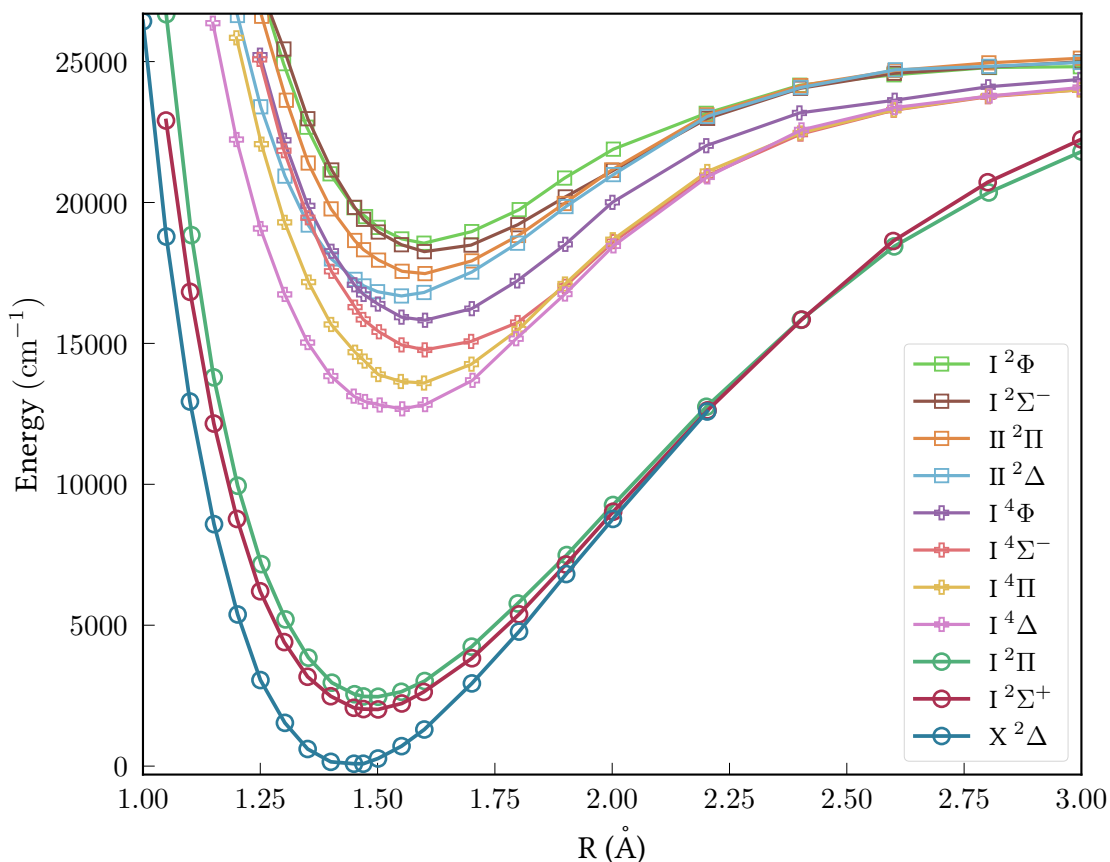
В настоящата глава ще разгледаме взаимодействието между трите най-ниско лежащи електронни състояния $X^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ в молекулата NiH, които са силно смесени чрез различни спин-орбитални и ротационни взаимодействия.

8.1 Обзор на молекулата NiH и експериментални данни

Системата от три смесени дублетни състояния в NiH е била многократно изучавана през годините, както експериментално (напр. O'Brien и O'Brien 2005; Vallon и др. 2009; Ross и др. 2012), така и теоретично (напр. Zou и Liu 2007; Marian 1995). Съществуват също и модели на база на ефективни Хамилтониани (напр. Gray и др. 1991; Abbasi и др. 2018). Потенциалните криви, пресметнати чрез квантово-химични методи за трите най-ниски и част от възбудените състояния са показани на [Фигура 8.1](#).

Почти всички данни, върху които е базирано моделирането на тази система идват от регистрирането на електронни спектри чрез лазерно-индуцирана флуоресценция (Ross и др. 2012; Vallon и др. 2009). Данните са за три изотополога: ^{58}NiH , ^{60}NiH и ^{62}NiH . Началният набор от експериментални данни (списъци от спектрални честоти и списъци от енергетични термове) беше постепенно разширен, обновен и коригиран с помощта на модела описан в [Раздел 8.2](#), така че списъка да е максимално самосъгласуван. Окончателният списък съдържа 358 енергетични терма получени от 2862 спектрални линии за ^{58}NiH , 257 енергетични терма получени от 834 спектрални линии за ^{60}NiH и 120 енергетични терма получени от 348 спектрални линии за ^{62}NiH . Разпределението на данните за ^{58}NiH е показано на [Фигура 8.2](#). Окончателната експериментална неопределеност за всички нива и всички изотополози беше оценена на 0.01 cm^{-1} .

Фигура 8.1: Потенциални криви на ниско-лежащите и съседните възбудени състояния в NiH, получени чрез квантово-химични изчисления (Zou и Liu 2007).



8.2 Модел и изчислителна процедура

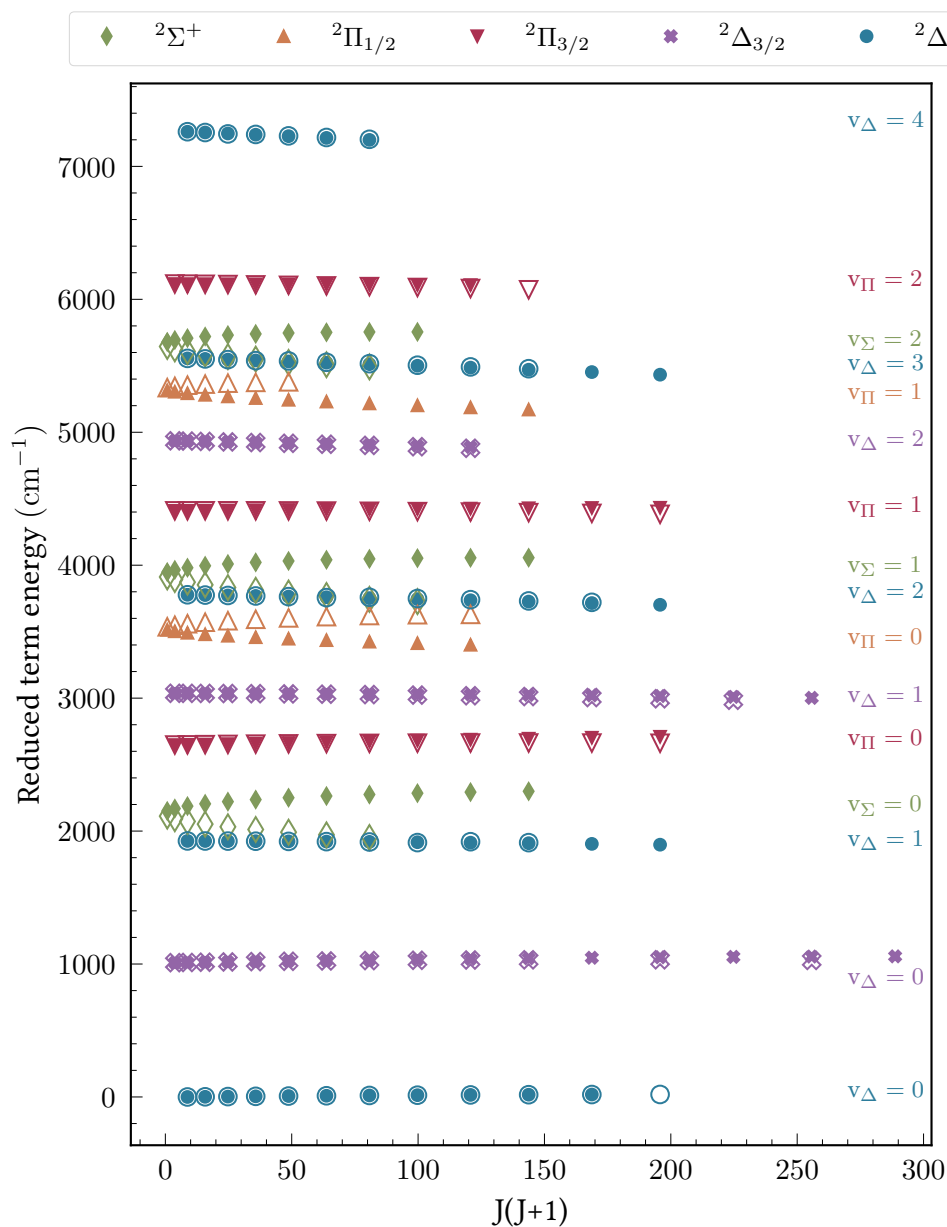
Пълният Хамилтониан за трите взаимодействащи състояния се записва като сума от няколко оператора:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e(r) + \mathbf{T}_N(R) + \mathbf{H}_{\text{rot}}(R, \theta, \varphi) + \mathbf{V}(R, r) + \mathbf{H}_{\text{SO}} + \mathbf{H}_{\text{sr}}. \quad (8.1)$$

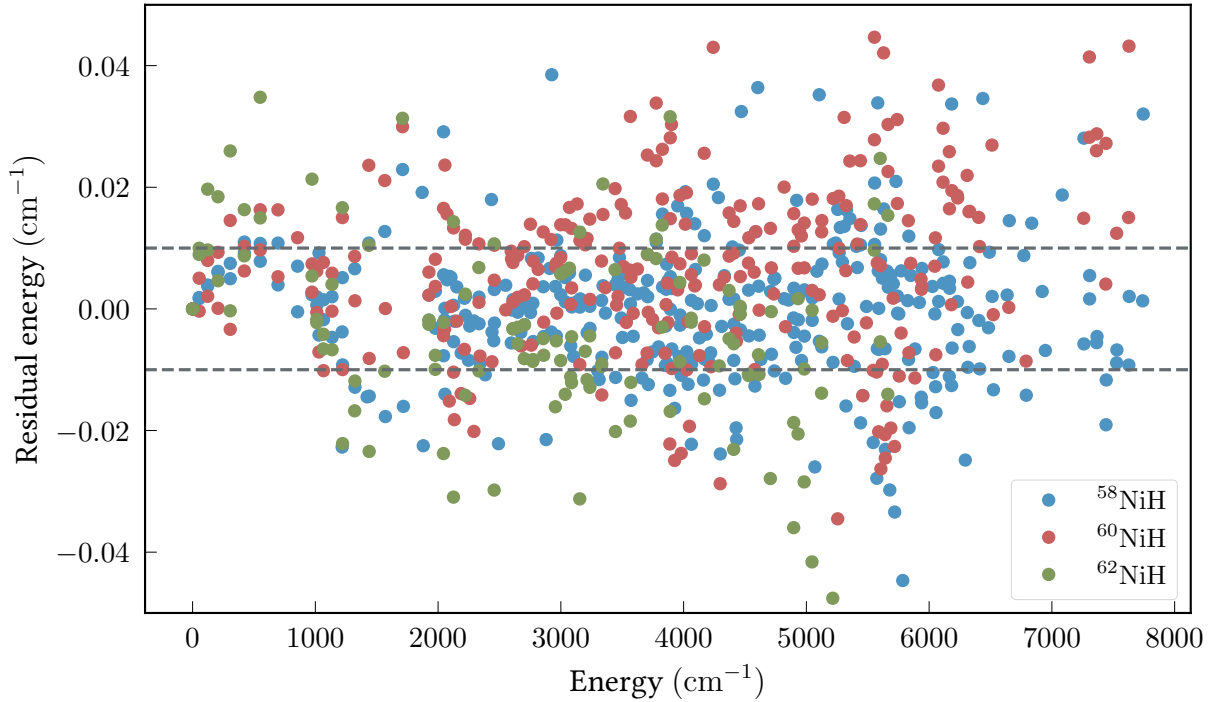
където $\mathbf{T}_e(r)$ оператора на електронната кинетична енергия, $\mathbf{T}_N(R)$ и $\mathbf{H}_{\text{rot}}(R, \theta, \varphi)$ са вибрационната и ротационната част на ядрената кинетична енергия, $\mathbf{V}(R, r)$ е пълната потенциална енергия, \mathbf{H}_{SO} и \mathbf{H}_{sr} представляват релативистични оператори свързани с наличието на електронен спин.

Базисните функции, които ще използваме за пресмятане на матричните елементи на всички оператори, участващи в Хамилтониана от Урв. (8.1), са симетризирани функции от случай (а) по Хунд $|\Lambda, S, \Sigma, \Omega, J, M, e/f\rangle$. В случая използваме 5 такива базисни функции съответстващи на 5-те Ω -компоненти ${}^2\Sigma_{1/2}^+$, ${}^2\Pi_{1/2}$, ${}^2\Pi_{3/2}$, ${}^2\Delta_{3/2}$, ${}^2\Delta_{5/2}$. Подробно описание на пълния модел е дадено в Глава 8 от дисертацията.

Фигура 8.2: Разпределение на експерименталните данни за ^{58}NiH със съответните вибрационни квантови числа. Енергетичните термове са пресметнати като $(T_{v,J} - 7.5J(J+1) \text{ cm}^{-1})$ спрямо $T = 0.0 \text{ cm}^{-1}$ за $J = 2.5, v = 0, ^2\Delta_{5/2}$. Отворените символи съответстват на e -нивата, а затворените на f -нивата.



Фигура 8.3: Разлики между експериментални и пресметнати с оптимизираните моделни функции енергии ($E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}}$) за трите изотополога на NiH. Двете прекъснати хоризонтални линии означават границите на експерименталната неопределеност.



За да се моделират експерименталните данни, беше използвана нелинейна процедура по метода на най-малките квадрати. Моделните функции, които бяха оптимизирани, са: трите криви на потенциалната енергия, две диагонални $A(R)$ и две недиагонални $\alpha(R)$ функции за спин-орбитално взаимодействие, функции $\beta(R)$ и $\gamma(R)$, свързани с ротационните взаимодействия, функциите $q_{e/f}(R)$ от втори порядък. Фита беше базиран предимно върху данните от основния изотополог.

8.3 Резултати

Общо 752 нива, принадлежащи към трите изотопа на Ni (358 от ^{58}NiH , 275 от ^{60}NiH , 120 от ^{62}NiH) бяха възпроизведени с средно квадратично отклонение от 0,014 cm^{-1} . **Фигура 8.3** показва разликите между изчислените и експерименталните енергии за трите изотополога, получени чрез оптимизираните функции от модела. Средното квадратично отклонение за ^{58}NiH е 0,011 cm^{-1} , за ^{60}NiH – 0,015 cm^{-1} и за ^{62}NiH – 0,015 cm^{-1} . В **Фигура 8.4** за сравнение е показано разпределението на същите разлики, изчислени с първоначалните моделни функции.

На **Фигура 8.5** оптимизираните потенциални криви получени тук са сравнени с теоретичните потенциални криви от (Zou и Liu 2007) и RKR кривите от (Abbasi и др. 2018). В **Таблица 8.1** е даден част от пресметнатия списък с енергии.

Фигура 8.4: Разлика в енергиите ($E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}}$) за ^{58}NiH изчислени с оптимизираните потенциални функции, но с началните стойности за свързващите функции $\beta(R) = 1$, $\gamma(R) = 1$, $q(R) = 0$; $A(R)$ и $\alpha(R)$ са теоретичните функции, взети от [Marian 1990](#). Ясно се виждат големите систематични отклонения за силно свързаната спин-орбитална двойка състояния $^2\Sigma_{1/2}^+ - ^2\Pi_{1/2}$.

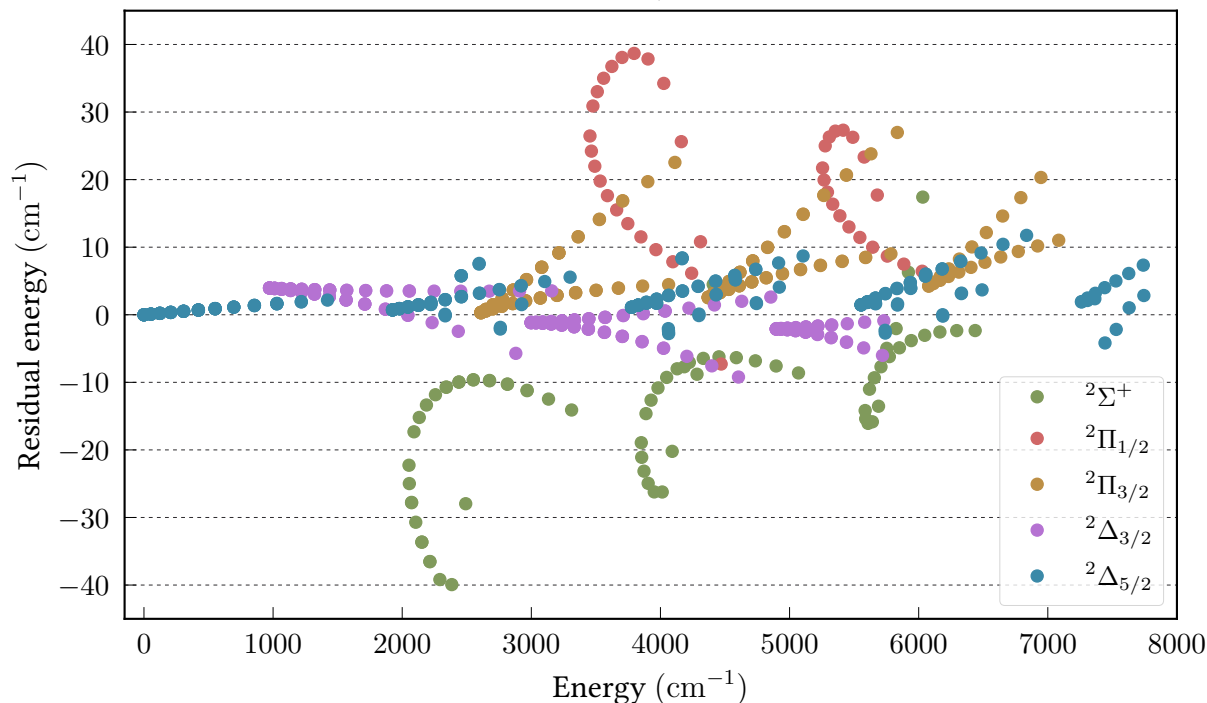
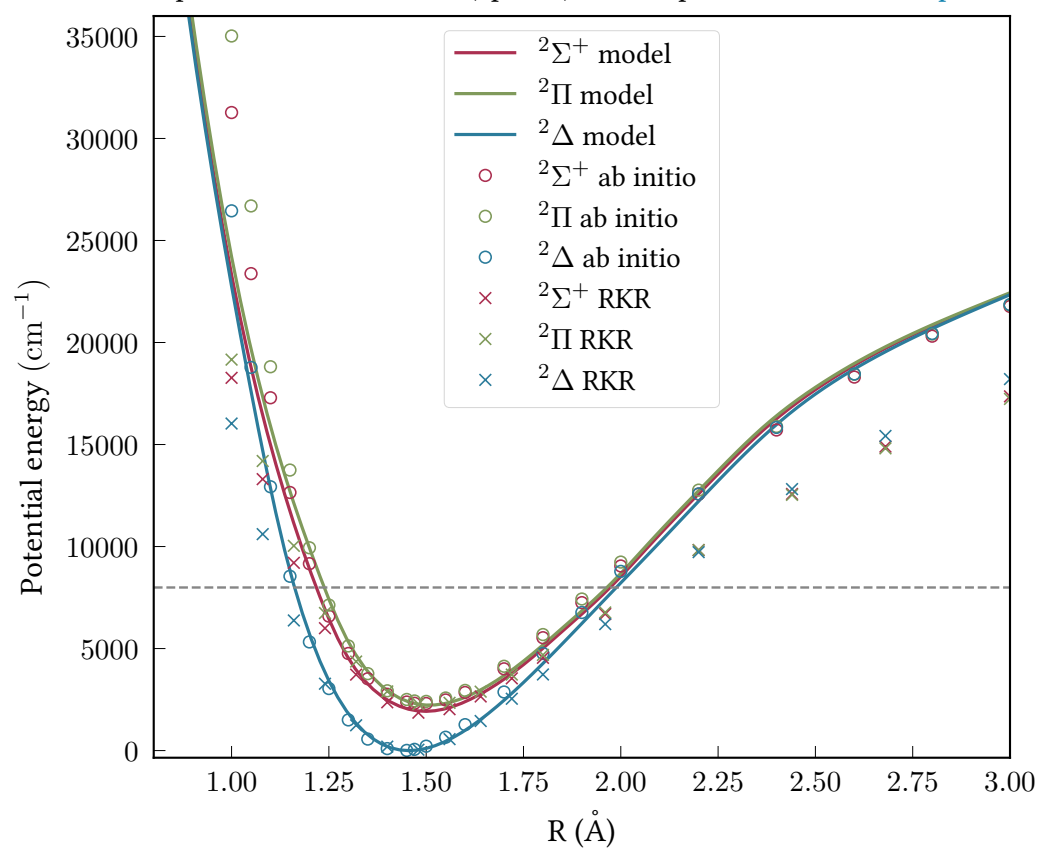


Таблица 8.1: Част от пресметнатия списък с енергии за трите свързани състояния в NiH.

n	v	J	Ω	Σ	Λ	sym	mar	E_{calc}	E_{obs}	ΔE	unc	state
1	0	1.5	1.5	-0.5	2	0	7	972.888111	972.885800	0.002311	0.01	4
2	0	2.5	1.5	-0.5	2	0	7	1011.826940	1011.826300	0.000640	0.01	4
3	0	2.5	1.5	-0.5	2	1	7	1011.676380	1011.674400	0.001980	0.01	4
4	0	3.5	1.5	-0.5	2	0	7	1066.324328	1066.326100	-0.001772	0.01	4
5	0	3.5	1.5	-0.5	2	1	7	1065.946491	1065.945000	0.001491	0.01	4
6	0	4.5	1.5	-0.5	2	0	7	1136.348721	1136.353400	-0.004679	0.01	4
7	0	4.5	1.5	-0.5	2	1	7	1135.589500	1135.587500	0.002000	0.01	4
8	0	3.5	2.5	0.5	2	0	7	53.828571	53.826700	0.001871	0.01	5
9	0	3.5	2.5	0.5	2	1	7	53.828297	53.826600	0.001697	0.01	5
10	0	4.5	2.5	0.5	2	0	7	122.966126	122.962200	0.003926	0.01	5
11	0	4.5	2.5	0.5	2	1	7	122.965031	122.961300	0.003731	0.01	5
12	0	5.5	2.5	0.5	2	0	7	207.359882	207.353900	0.005982	0.01	5
13	0	5.5	2.5	0.5	2	1	7	207.356875	207.350700	0.006175	0.01	5
14	0	0.5	0.5	0.5	0	0	7	2091.142652	2091.137300	0.005352	0.01	1
15	0	0.5	0.5	0.5	0	1	7	2052.517179	2052.519000	-0.001821	0.01	1
16	0	1.5	0.5	0.5	0	0	7	2132.268882	2132.270900	-0.002018	0.01	1

Фигура 8.5: Сравнение между оптимизираните потенциални криви, теоретичните потенциални криви от [Zou и Liu 2007](#) (кръгче) и RKR кривите от [Abbasi и др. 2018](#).



Работата в тази дисертация беше фокусирана основно върху три задачи. Първата задача доведе до създаването на универсален и съвременен научен софтуер, чрез който могат да се изчисляват енергии на нива, позиции на спектрални линии и съответните интензитети за произволна двуатомна молекула, всички нейни изотополози с произволен брой свързани състояния и взаимодействия между тях. Описанието е дадено в **Глава 6**. Въз основа на този софтуер бяха описани системи от свързани състояния в две двуатомни молекули Rb_2 и NiH с точност близка до експерименталната. Съответните резултати са представени в **Глава 7** и **Глава 8**.

Приноси

- Разработка на универсален и съвременен научен софтуер за моделиране на свързани системи в двуатомни молекули с произволен брой електронни състояния и свързващи оператори.
- Изцяло квантово-механично моделиране на свързаната система от $(5)^1\Sigma_u^+$ и $(5)^1\Pi_u$ електронни състояния в Rb_2 .
- Изцяло квантово-механично моделиране на свързаната система от $X^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ и $^2\Pi$ електронни състояния в NiH .

Публикации

1. I. Navalyova, A. Pashov, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski and W. Jastrzebski, "The coupled system of $(5)^1\Sigma_u^+$ and $(5)^1\Pi_u$ electronic states in Rb_2 ", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 202, 328-34 (2017).
2. I. Navalyova, A. Pashov, "Modeling spectra of diatomic molecules", AIP Conference Proceedings, 2075, 050006 (2019).
3. I. Navalyova, I. Bozhinova, A. Pashov, A.J. Ross, P. Crozet, "A coupled-channels model describing the low-lying $X^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ and $^2\Pi$ electronic states of nickel monohydride with experimental accuracy", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 272, 107800 (2021).

4. I. Klincare, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, I. Havalayova, A. Pashov "Intensities of $KCs E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow (a^3\Sigma^+, X^1\Sigma^+)$ band system up to dissociation threshold: an interplay between spin-orbit, hyperfine and rovibronic coupling effects", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 292, 108351 (2022) (допълнителна публикация, която не е включена в дисертацията).

Конференции

- I. Havalayova, I. Bozhinova, A. J. Ross, P. Crozet, A. Pashov, "A global approach for deperturbation of NiH lowest lying electronic states": HRMS, Bilbao, Spain, 2018.
- I. Havalayova, A. Pashov, "Modeling Spectra of Diatomic Molecules", 10th Jubilee Conference of the Balkan-Physical-Union (BPU), Sofia, Bulgaria, 2019.
- I. Havalayova, I. Bozhinova, A. J. Ross, P. Crozet, A. Pashov, "A global approach for deperturbation of NiH lowest lying electronic states", The XIXth Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus-2019), Nizhny Novgorod, Russia, 2019.
- I. Havalayova, P. Crozet, A.J. Ross, A. Pashov, I. Bozhinova, "A Coupled-channels potential fit describing the low-lying $X^2\Delta$, $^2\Pi$ and $^2\Sigma^+$ states of NiH to experimental accuracy", International Symposium on Molecular Spectroscopy, Illinois, USA, 2021 (Virtual).

Библиография

- Gordon I., Rothman L., Hill C. и др. (2017). „The HITRAN2016 molecular spectroscopic database“. В: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203, с. 3–69. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2017.06.038](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038) (цит. на с. vi, 25, 26).
- Zou W. и Liu W. (2007). „Theoretical study on the low-lying electronic states of NiH and NiAt“. В: *J. Comput. Chem.* 28.14, с. 2286–2298. DOI: [10.1002/jcc.20742](https://doi.org/10.1002/jcc.20742) (цит. на с. vii, 39, 40, 42, 44).
- Born M. и Huang K. (1956). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press (цит. на с. 8).
- Brown J. и Carrington A. (2003). *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*. Cambridge University Press (цит. на с. 9, 16).
- Bunker P. (1979). *Molecular symmetry and spectroscopy*. Academic Press (цит. на с. 11).
- Bunker P. и Jensen P. (2005). *Fundamentals of molecular symmetry*. IoP Institute of Physics Publishing (цит. на с. 11).
- Marian C. M. (2011). „Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules“. В: *WIREs Comput Mol Sci* 2.2, с. 187–203. DOI: [10.1002/wcms.83](https://doi.org/10.1002/wcms.83) (цит. на с. 13).
- Lefebvre-Brion H. и Field R. (2004). *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*. Academic Press (цит. на с. 14).
- Light J. C. и Carrington T. (2007). „Discrete-Variable Representations and their Utilization“. В: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., с. 263–310. DOI: [10.1002/9780470141731.ch4](https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4) (цит. на с. 19).
- Tuvi I. и Band Y. B. (1997). „Hermiticity of the Hamiltonian matrix in a discrete variable representation“. В: *The Journal of Chemical Physics* 107.21, с. 9079–9084. DOI: [10.1063/1.475198](https://doi.org/10.1063/1.475198) (цит. на с. 19).
- Kosloff R. (1996). „Quantum Molecular Dynamics on Grids“. В: *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*. Под ред. на R. E. Wyatt и J. Z. Zhang. Marcel Dekker, New York, с. 185–230 (цит. на с. 19).
- Marston C. C. и Balint-Kurti G. G. (1989). „The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions“. В: *The Journal of Chemical Physics* 91.6, с. 3571–3576. DOI: [10.1063/1.456888](https://doi.org/10.1063/1.456888) (цит. на с. 19).

- Kokoouline V. (1999). „Theoretical approach to cold molecules: development of numerical methods“. Докт. . . . дис. Orsay, France (цит. на с. 19).
- Fattal E. (1996). „The Mapped Fourier Grid Method in Electron-Nuclear Quantum Dynamics“. Докт. . . . дис. Hebrew University (цит. на с. 19).
- Colbert D. T. и Miller W. H. (1992). „A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix Kohn method“. В: *The Journal of Chemical Physics* 96.3, с. 1982–1991. DOI: [10.1063/1.462100](https://doi.org/10.1063/1.462100) (цит. на с. 19).
- Press W. H. (2007). *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. 3rd. Cambridge University Press (цит. на с. 20).
- Strang G. (2019). *Linear Algebra and Learning from Data*. Wellesley-Cambridge Press (цит. на с. 20).
- Klincare I., Tamanis M., Ferber R., Pazyuk E., Stolyarov A., Havaljova I. и Pashov A. (2022). „Intensities of KCs $E(4)^1\Sigma^+ \rightarrow (a^3\Sigma^+, X^1\Sigma^+)$ band system up to dissociation threshold: an interplay between spin-orbit, hyperfine and rovibronic coupling effects“. В: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 292, с. 108351. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2022.108351](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2022.108351) (цит. на с. 25, 28).
- Seto J. Y., LeRoy R. J., Vergès J. и Amiot C. (2000). „Direct potential fit analysis of the $X^1\Sigma_g^+$ state of Rb_2 : Nothing else will do!“ В: *The Journal of Chemical Physics* 113.8, с. 3067–3076. DOI: [10.1063/1.1286979](https://doi.org/10.1063/1.1286979) (цит. на с. 31).
- Salami H., Bergeman T., Beser B. и др. (2009). „Spectroscopic observations, spin-orbit functions, and coupled-channel deperturbation analysis of data on the $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of Rb_2 “. В: *Physical Review A* 80.2. DOI: [10.1103/physreva.80.022515](https://doi.org/10.1103/physreva.80.022515) (цит. на с. 31).
- Drozdova A. N., Stolyarov A. V., Tamanis M., Ferber R., Crozet P. и Ross A. J. (2013). „Fourier transform spectroscopy and extended deperturbation treatment of the spin-orbit-coupled $A^1\Sigma_u^+$ and $b^3\Pi_u$ states of the Rb_2 molecule“. В: *Phys. Rev. A* 88.2. DOI: [10.1103/physreva.88.022504](https://doi.org/10.1103/physreva.88.022504) (цит. на с. 31).
- Jastrzebski W., Kowalczyk P., Szczepkowski J., Allouche A.-R., Crozet P. и Ross A. J. (2015). „High-lying electronic states of the rubidium dimer – *Ab initio* predictions and experimental observation of the $5^1\Sigma_u^+$ and $5^1\Pi$ states of Rb_2 by polarization labelling spectroscopy“. В: *The Journal of Chemical Physics* 143.4, с. 044308. DOI: [10.1063/1.4927225](https://doi.org/10.1063/1.4927225) (цит. на с. 31, 32, 34).
- Carollo R. A., Carini J. L., Eyler E. E., Gould P. L. и Stwalley W. C. (2017). „High-resolution spectroscopy of Rydberg molecular states of $^{85}\text{Rb}_2$ near the $5s + 7p$ asymptote“. В: *Physical Review A* 95.4. DOI: [10.1103/physreva.95.042516](https://doi.org/10.1103/physreva.95.042516) (цит. на с. 31).
- Jastrzebski W., Grochola A., Olkowska K., Szczepkowski J. и Kowalczyk P. (2018). „Spectroscopic study of the $7^1\Pi_u$ and $7^1\Sigma_u^+$ states of Rb_2 molecule“. В: *Journal of Molecular Spectroscopy* 354, с. 60–64. DOI: [10.1016/j.jms.2018.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jms.2018.11.001) (цит. на с. 31).

- Jastrzebski W., Grochola A., Szczepkowski J. и Kowalczyk P. (2020). „Polarisation labelling spectroscopy of rubidium dimer: Highly excited $8^1\Sigma_u^+$, $9^1\Sigma_u^+$ and $8^1\Pi_u$ states“. В: *Journal of Molecular Structure* 1208, с. 127858. DOI: [10.1016/j.molstruc.2020.127858](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127858) (цит. на с. 31).
- Arndt P. T., Sovkov V. B., Ma J., Pan X., Beecher D. S., Tsai J. Y., Guan Y., Lyu A. M. и Ahmed E. H. (2019). „Experimental study of the $6^1\Sigma_g^+$ state of the rubidium dimer“. В: *Physical Review A* 99.5. DOI: [10.1103/physreva.99.052511](https://doi.org/10.1103/physreva.99.052511) (цит. на с. 31).
- Havalyova I., Pashov A., Kowalczyk P., Szczepkowski J. и Jastrzebski W. (2017). „The coupled system of $(5)^1\Sigma_u^+$ and $(5)^1\Pi_u$ electronic states in Rb_2 “. В: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 202, с. 328–334. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2017.08.011](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.08.011) (цит. на с. 35).
- Allouche R. (2017). private communication (цит. на с. 35).
- Tomza M. (2017). private communication (цит. на с. 35).
- O’Brien L. C. и O’Brien J. J. (2005). „Laboratory Measurements of NiH by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy“. В: *ApJ* 621.1, с. 554–556. DOI: [10.1086/427279](https://doi.org/10.1086/427279) (цит. на с. 39).
- Vallon R., Richard C., Crozet P., Wannous G. и Ross A. (2009). „Laboratory Measurements of NiH by Fourier Transform Dispersed Fluorescence“. В: *ApJ* 696.1, с. 172–175. DOI: [10.1088/0004-637x/696/1/172](https://doi.org/10.1088/0004-637x/696/1/172) (цит. на с. 39).
- Ross A. J., Crozet P., Richard C., Harker H., Ashworth S. H. и Tokaryk D. W. (2012). „Resolved fluorescence spectra of NiH. Electronic structure, electronic energy transfer, and the Zeeman effect in low-lying states“. В: *Molecular Physics* 110.17, с. 2019–2033. DOI: [10.1080/00268976.2012.655336](https://doi.org/10.1080/00268976.2012.655336) (цит. на с. 39).
- Marian C. M. (1995). „An Approach to the Calculation of Ω -splittings in diatomic molecules with strongly coupled electronic states and its application to NiH and NiD“. В: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 99.3, с. 254–264. DOI: [10.1002/bbpc.19950990305](https://doi.org/10.1002/bbpc.19950990305) (цит. на с. 39).
- Gray J. A., Li M., Nelis T. и Field R. W. (1991). „The electronic structure of NiH: the $Ni^+ 3d^9 2D$ supermultiplet“. В: *The Journal of Chemical Physics* 95.10, с. 7164–7178. DOI: [10.1063/1.461393](https://doi.org/10.1063/1.461393) (цит. на с. 39).
- Abbasi M., Shayesteh A., Crozet P. и Ross A. J. (2018). „Observation of low-lying electronic states of NiD with multi-isotope analysis“. В: *Journal of Molecular Spectroscopy* 349, с. 49–59. DOI: [10.1016/j.jms.2018.03.007](https://doi.org/10.1016/j.jms.2018.03.007) (цит. на с. 39, 42, 44).
- Marian C. M. (1990). „Quasirelativistic calculation of the vibronic spectra of NiH and NiD“. В: *The Journal of Chemical Physics* 93.2, с. 1176–1186. DOI: [10.1063/1.459181](https://doi.org/10.1063/1.459181) (цит. на с. 43).