

01 Неэмпирические расчёты электронной структуры дублетных и квартетных состояний тримера рубидия

© Е.А. Бормотова, А.С. Лихарев, А.В. Столяров

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

e-mail: bormotova.e.a@gmail.com, avstol@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2023 г.

В окончательной редакции 13.09.2023 г.

Принята к публикации 13.09.2023 г.

Для основного и ряда низколежащих электронно-возбужденных дублетных и квартетных состояний молекулы тримера рубидия проведены систематические квантово-химические расчёты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП), которые могут пригодиться для оптимизации путей лазерного синтеза, охлаждения и манипулирования устойчивых ансамблей молекул Rb_3 , находящихся при сверхнизких температурах. Неэмпирические расчёты электронной структуры гомоядерной молекулы Rb_3 , заданной в линейной геометрии, а также равнобедренного и равностороннего треугольников, были выполнены многоференсным методом конфигурационного взаимодействия с учётом однократных и двукратных возбуждений (MR-CISD) и с явной динамической корреляцией только трех валентных электронов. Структура каждого атома аппроксимировалась девятиэлектронным эффективным остоновым потенциалом (ECP28MDF), а молекулярные орбитали (МО) оптимизировались усредненным по дублетным и квартетным состояниям многоконfigurационным методом самосогласованного поля (SA-CASSCF). Остовно-валентные корреляции между двадцатью четырьмя субвалентными электронами, расположенными на дважды занятых МО, и тремя валентными электронами учитывались неявным образом с помощью одноэлектронного не зависящего от углового момента остоно-поляризованного потенциала (CPP), заданного в форме Мёллера-Майера. В результате исследования топологии рассчитанных в более чем 35000 точках двухмерных функций ППЭ, СОВ и ДМЭП, найдены геометрические параметры Rb_3 , при которых ожидаются наиболее интенсивные вертикальные переходы и максимальное влияние СОВ.

Ключевые слова: ультрахолодные молекулы, электронная структура молекул, возбуждённые состояния, спин-орбитальное взаимодействие, вероятности электронных переходов, атом рубидия.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56601.5353-23

Введение

За прошедшую пару десятилетий стало очевидным, что атомы и молекулы щелочных металлов имеют особую практическую значимость как модельные объекты для систематического изучения фундаментальных физико-химических процессов, происходящих при ультранизких поступательных и внутренних температурах, когда квантовые свойства изолированной частицы (атома или молекулы) начинают доминировать в коллективном поведении ультрахолодного атомно-молекулярного ансамбля, состоящего из этих частиц. В связи с резким увеличением количества внутренних степеней свободы и плотности дискретных уровней энергии молекул по сравнению с атомными лазерный синтез, последующее охлаждение и манипулирование молекулами при сверхнизких температурах до сих пор остается весьма нетривиальной экспериментальной задачей [1–4]. Для поиска оптимальных путей лазерной сборки и охлаждения многоатомных молекул (как и в случае их двухатомных аналогов [5]) нужны, очевидно, прецизионные (на уровне спектральной точности) данные об энергетических и

радиационных свойствах этих молекул в очень широком диапазоне их электронно-колебательно-вращательного возбуждения [6].

В устойчивом ансамбле ультрахолодных молекул, образованных путём лазерно-индуцированной фотоассоциации ультрахолодных атомов (а это на данный момент один из наиболее эффективных методов синтеза двухатомных молекул при сверхнизких температурах [7]), пространственная плотность частиц достаточно высока, чтобы атомно-молекулярные столкновения были важны для учета процессов внутримолекулярной релаксации и протекания бинарных химических реакций [8]. Поэтому в заметной части теоретических работ, посвященных оптимизации виртуального синтеза трехатомных молекул, рассматриваются пространственные геометрии частиц, которые соответствуют столкновению атома с образующимся димером [9–13]. Важно напомнить, что трёхатомные молекулы — это последние (по количеству атомов) молекулы, для которых имеет еще смысл рассчитывать прецизионные 3D поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в широком диапазоне изменений геометрических параметров молекулы, так как при дальнейшем добав-

лении атомов в квантово-механическое рассмотрение размерность соответствующей колебательно-вращательной и столкновительной задачи становится настолько высокой, что вычислительные затраты на ее решение и на предварительное детальное сканирование ($3N-6$ -мерной (где $N > 3$ — число атомов в молекуле) поверхности потенциальной энергии становятся практически невыполнимыми.

В серии экспериментальных работ [1,2,14–17] были спектроскопически изучены электронные состояния молекулы Rb_3 , которые удалось изолировать внутри гелиевых капель. В частности, наблюдались разрешенные по спину оптические переходы $(2)^4E' \leftarrow (1)^4A'_2$, $(3)^4E' \leftarrow (1)^4A'_2$, $(2)^4E'' \leftarrow (1)^4A'_2$, $(1)^4A'_{1,2} \leftarrow (1)^4A''_2$ и $(1)^2E'' \leftarrow (1)^2E'$. При этом уже на этапе спектрального отнесения рассматривались только высокосимметричные геометрии молекулы Rb_3 , принадлежащие к точечной группе D_{3h} .

В силу потенциально возможной высокой пространственной симметрии гомоядерный тример Rb_3 является удобной модельной системой для теоретического исследования эффекта Яна-Теллера (ЯТ, Jahn-Teller effect) [18], который проявляется в понижении точечной группы симметрии возбужденных электронных состояний молекулы с D_{3h} до C_{2v} и ниже. Так, например, в работах [15,19] рассматриваются подробно два низших по энергии дублетных состояния $(1)^2B_2$ и $(1)^2A_1$, первое из которых является основным состоянием молекулы Rb_3 , поскольку при переходе от C_{2v} к более высокой симметрии D_{3h} они вырождаются в состояние симметрии $(1)^2E'$.

Наиболее полно на сегодняшний день энергетическая схема дублетных и квартетных электронно-возбужденных состояний молекулы Rb_3 была изучена в работе [13]. Однако до сих пор почти полностью отсутствуют данные по дипольным моментам электронных переходов (ДМЭП) и спин-орбитальном взаимодействии (СОВ) в этой молекуле, несмотря на то, что именно эти данные критически важны для оптимизации многократных циклов оптической сборки, охлаждения и манипулирования ансамблей ультрахолодных молекул Rb_3 . Восполнение данного информационного ущерба представляется основной целью настоящей работы.

С точки зрения квантово-химических расчётов электронной структуры водородоподобные атомы щелочных металлов примечательны наличием всего одного валентного электрона. Это означает, что молекулы и даже кластеры, целиком состоящие из этих атомов, можно с хорошей точностью описать, учтя в явном виде корреляцию только между валентными электронами молекулы, а остаточную остожно-валентную корреляцию неявно учесть с помощью модельного остожно-поляризационного потенциала (core-polarization potential, CPP) [20,21]. Кроме того, для всех электронов, которые лежат глубже последней субвалентной оболочки, можно использовать эффективный остожный

потенциал (effective core potential, ECP), учитывающий, по крайней мере, скалярный релятивистский эффект. Тогда молекулярные хартри-фокковские орбитали (МО) оптимизируются с явным учётом статической корреляции валентных и субвалентных электронов многоконфигурационным вариантом метода самосогласованного поля (SA-CASSCF), после чего все субвалентные электроны молекулы распределяются по дважды занятым оптимизированным МО, а остаточная динамическая корреляция учитывается многореференсным методом конфигурационного взаимодействия с учётом однократных и двукратных возбуждений (MR-CISD) только для N валентных электронов. Такой подход позволяет получить довольно точные результаты при значительной экономии расчётных ресурсов, что продемонстрировало его многократное использование [14,21–28] в случае гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул щелочных металлов.

Детали расчета электронной структуры

Подавляющее число квантово-химических расчетов электронной структуры молекулы тримера рубидия были выполнены в так называемой T-образной пространственной геометрии, в которой три атома рубидия составляют равнобедренный треугольник. Эта геометрия описывает процесс столкновения атома рубидия с молекулой димера рубидия (с межъядерным расстоянием R_1) вдоль оси, перпендикулярной межатомной оси димера, при этом оставаясь на одинаковом расстоянии (R_2) от каждого из атомов димера (рис. 1). Таким образом, в основном рассматривалась молекула Rb_3 , принадлежащая группе симметрии C_{2v} , однако расчёты включали и геометрию линейной молекулы Rb_3 с одинаковым расстоянием между центральным и двумя крайними атомами, а также высокосимметричную геометрию равнобедренного треугольника. Сканировались межъядерные расстояния от 2 до 10 Å по обоим координатам, за исключением физически нереализуемых геометрий типа $R_1 > 2R_2$. Первичное грубое сканирование ППЭ проводилось с шагом 0.1 Å для обеих радиальных координат R_1, R_2 , после чего для наиболее сложных и интересных областей ППЭ шаг сетки уменьшался до 0.001 Å. В результате были получены *ab initio* данные более чем для 35000 точек двумерной поверхности $U(R_1, R_2)$.

Электронная структура всех трёх атомов рубидия была описана с использованием библиотечного базиса ECP28MDF [29], реализованного в рамках пакета Molpro [30]. Данный базис состоит из неконтрактированного гауссова набора [13s9p5d3f1g] и включает в себя эффективный остожный потенциал (effective core potential, ECP), аппроксимирующий все, кроме единственного валентного и восьми субвалентных электронов атома Rb с учетом скалярного релятивистского эффекта. Остаточный эффект остожно-валентной корреляции был учтен с помощью модельного поляризации

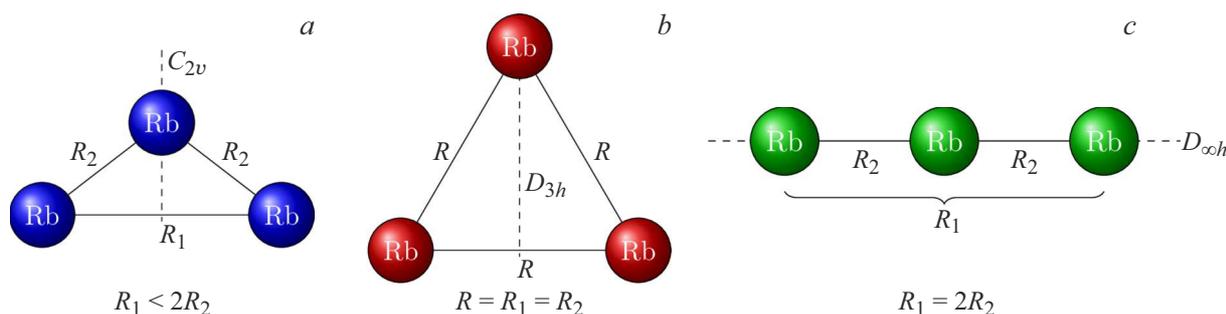


Рис. 1. Пространственная C_{2v} геометрия молекулы Rb_3 , в основном рассматриваемая в настоящей работе (а). Исследовались все комбинации межатомных расстояний $R_1 \leq 2R_2$, включая и высокосимметричные геометрии молекулы, принадлежащие точечным группам (b) D_{3h} и (c) $D_{\infty h}$.

онного остоного потенциала (core-polarization potential, CPP) типа Мёллера-Майера [20] с параметром статической дипольной поляризуемости иона рубидия α_{Rb^+} в 9.096 а.е. [31] и радиусом отсечения r_c в 0.35 а.е., подобранного так, чтобы воспроизвести экспериментальную энергию атомарного перехода $Rb(5s) \rightarrow Rb(5p)$ 12737.34 cm^{-1} [32].

Хартри-фоковские молекулярные орбитали (МО) были оптимизированы методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), в котором все электроны, находящиеся на субвалентных оболочках оставались на дважды занятых МО. В данном случае 24 субвалентных электрона молекулы Rb_3 были расположены на 12 дважды занятых МО с симметриями $a_1/b_1/b_2/a_2$ (далее всегда подразумевается такой порядок следования орбиталей), к которым относятся 5/2/4/1 из этих оболочек соответственно. Оставшиеся три валентные электрона располагались на валентных МО, отнесённых к симметриям 2/0/1/0, и во время оптимизации они свободно располагались на 20 активных виртуальных орбиталях 8/5/5/2. При этом минимизация суммарной энергии проводилась для всех дублетных и кватерных состояний, изначально включенных в процедуру SA-CASSCF.

Оптимизированные в SA-CASSCF волновые функции служили в качестве ссылочного пространства для дальнейшего учета динамической корреляции методом *ic*-MR-CISD (внутренне контрактированным многоференсным методом конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений), в котором все субвалентные электроны располагались на дважды занятых орбиталях. В результате были получены ППЭ для первых 7/4/5/2 дублетных состояний соответствующей симметрии, и первых 5/3/4/2 кватерных состояний. В результате многоференсных электронных волновые функции использовались для расчёта всех возможных ненулевых матричных элементов (МЭ) ДМЭП и СОВ в квазирелятивистском приближении. Важно, что из-за использования ЕСП-потенциалов для описания тонкой структуры атомов рубидия соответствующие МЭ СОВ рассчитывались в рамках прибли-

жения эффективной матрицы Фока (effective Fock-matrix approximation). Все расчёты были выполнены с помощью пакета квантово-химических программ Molpro [30].

Обсуждение результатов

В результате проведенных квантово-химических расчётов электронной структуры были построены двумерные ППЭ для 32 низколежащих дублетных и кватерных состояний молекулы Rb_3 , находящейся в Т-образной геометрии равнобедренного треугольника. Для всех рассчитанных ППЭ были найдены стационарные точки, т.е. положения локальных и глобальных минимумов энергии (табл. 1), а также их глубина относительно седловой точки (табл. 2). Кроме того, были рассчитаны разрешённые по спину электронные МЭ дипольного момента электронного перехода (всего 278) и все возможные (согласно правилам отбора) МЭ спин-орбитального взаимодействия (всего 367).

Поверхности потенциальной энергии

Предварительный (визуальный) анализ топологии полученных 2D-поверхностей потенциальной энергии, ДМЭП и СОВ позволил нам сделать следующие выводы.

Половина стационарных точек находится в ограниченном диапазоне межатомных расстояний $R_1 \in [4.367, 5.415](\text{Å})$ и $R_2 \in [4.561, 5.127](\text{Å})$. Следует напомнить, что для триплетного и синглетного состояний молекулы димера рубидия равновесные расстояния равны 6.188 Å [3] и 4.209 Å [33] соответственно. Большинство стационарных точек рассчитанных 2D-ППЭ, очевидно, укладываются в этот диапазон [34], поэтому 1D-сечения ППЭ Rb_3 не должны кардинально отличаться от кривых потенциальной энергии Rb_2 .

У многих низколежащих электронных термов тримера рубидия четко наблюдаются две стационарные точки (табл. 1,2). Так, например, ППЭ состояния $(2)^2A_1$ имеет два минимума, один расположен в точке $R_1 = 6.08 \text{ Å}$, $R_2 = 4.384 \text{ Å}$, а второй в точке

Таблица 1. Положения локальных минимумов низколежащих дублетных и квартетных состояний T-образного тримера Rb₃. Здесь R_1 — межатомное расстояние в димере рубидия, R_2 — расстояние от налетающего атома до атомов димера, E_{\min} — энергия в минимуме потенциальной ямы относительно минимума основного состояния $(1)^2B_2$. Отметка "НР" обозначает результаты, полученные в настоящей работе

Состояние	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	E_{\min}, cm^{-1}	Источник	Состояние	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	E_{\min}, cm^{-1}	Источник
$(1)^2B_2$	5.424	4.339	0	НР	$(1)^4B_2$	5.311	5.311	4 830	НР
	5.393	4.379	0	[13]		5.311	5.311	4 773	[13]
$(1)^2A_1$	4.188	4.850	147	НР	$(1)^4A_2$	5.731	4.345	9 441	НР
$(1)^2B_1$	4.267	4.267	4 687	НР	$(1)^4B_1$	5.700	4.368	9 414	[13]
	4.285	4.276	4 789	[13]		4.140	4.896	9 681	НР
$(2)^2A_1$	6.080	4.384	6 344	НР	$(2)^4B_2$	8.343	4.417	9 982	НР
	4.199	5.164	6 814	НР		8.179	4.442	9 979	[13]
	6.073	4.398	6 246	[13]	$(1)^4A_1$	4.139	6.791	11 078	НР
$(3)^2A_1$	4.562	4.561	8 081	НР	8.215	4.992	12 873	НР	
	4.557	4.557	7 915	[13]	8.076	4.993	12 783	[13]	
$(2)^2B_2$	4.815	4.815	7 261	НР	$(2)^4A_1$	5.346	5.344	13 817	НР
$(1)^2A_2$	5.119	4.316	10 319	НР	5.325	5.325	13 739	[13]	
	5.132	4.337	10 303	[13]	$(3)^4B_2$	5.088	5.088	14 030	НР
$(2)^2B_1$	4.178	4.730	10 410	НР	5.084	5.084	13 886	[13]	
$(4)^2A_1$	4.334	5.127	11 527	НР	$(2)^4B_1$	6.227	4.426	15 636	НР
	5.415	4.582	11 527	НР		4.197	5.466	16 403	НР
$(3)^2B_2$	4.883	4.892	12 177	НР	6.217	4.443	15 507	[13]	
$(5)^2A_1$	4.889	4.887	12 178	НР	$(4)^4B_2$	5.371	5.291	16 389	НР
$(4)^2B_2$	5.226	5.226	13 234	НР	5.337	5.283	16 308	[13]	
	8.009	4.917	13 453	НР	$(3)^4A_1$	5.277	5.329	16 390	НР
$(6)^2A_1$	4.466	4.466	13 571	НР	7.314	4.714	17 979	НР	
$(5)^2B_2$	4.786	4.621	13 856	НР	7.226	4.687	17 801	[13]	
$(7)^2A_1$	4.583	4.703	13 858	НР	$(2)^4A_2$	4.884	4.924	17 426	НР
$(2)^2A_2$	5.240	4.463	14 751	НР	$(3)^4B_1$	4.619	4.618	17 734	НР
$(3)^2B_1$	4.366	4.367	14 705	НР	$(4)^4A_1$	4.432	6.320	19 000	НР
	4.259	4.850	14 754	НР	6.178	4.876	19 035	НР	
$(4)^2B_1$	4.385	4.616	14 942	НР	$(5)^4A_1$	4.367	5.506	19 477	НР
$(6)^2B_2$	4.730	4.731	15 494	НР	6.451	5.032	20 729	НР	
$(8)^2A_1$	4.684	4.952	15 723	НР					

$R_1 = 4.199 \text{ Å}$, $R_2 = 5.164 \text{ Å}$. При этом первый минимум расположен примерно на 447 cm^{-1} ниже, чем второй, а седловая точка расположена между ними примерно на 917 cm^{-1} выше первого минимума, причём она соответствует геометрии равностороннего треугольника с межъядерными расстояниями в 4.82 Å . Два минимума также наблюдаются у термина $(4)^2A_1$ соответственно в точках $R_1 = 4.334 \text{ Å}$, $R_2 = 5.127 \text{ Å}$ и $R_1 = 5.415 \text{ Å}$, $R_2 = 4.582 \text{ Å}$. Оба минимума располагаются приблизительно на одной глубине (точнее на 11500 cm^{-1} выше минимума основного состояния $(1)^2B_2$, принятого за начало отсчета), а седловая точка $R_1 = R_2 = 4.68 \text{ Å}$ расположена на 390 cm^{-1} выше.

Важно отметить, что основной дублетный терм $(1)^2B_2$ образует ЯТ пару с состоянием $(1)^2A_1$. Это означает, что при расчёте в более высокой симметрии D_{3h} , когда молекула образует равносторонний треугольник, данные состояния вырождаются и формируют основное дублетное состояние полностью симметричной молекулы Rb₃: $(1)^2E'$. Это хорошо видно, например, на рис. 2, на котором показаны проекции ППЭ, а также проекции

разности этих ППЭ (т.е. энергетического зазора между ними). Белые треугольники в нижнем правом углу соответствуют физически невозможным геометриям с $R_1 > 2R_2$. Видно, что линия пересечения ППЭ состояний $(1)^2B_2$ и $(1)^2A_1$ совпадает с линией $R_1 = R_2$, т.е. с геометрией D_{3h} . Минимум ППЭ для этой линии попадает на $R_1 = R_2 = 4.53 \text{ Å}$ с энергией на 526 cm^{-1} выше минимума состояния $(1)^2B_2$. При рассмотрении в более низкой симметрии C_{2v} оказывается, что минимум состояния $(1)^2B_2$ в точке $R_1 = 5.424 \text{ Å}$, $R_2 = 5.433 \text{ Å}$ лежит на 147 cm^{-1} ниже минимума состояния $(1)^2A_1$, расположенного в точке $R_1 = 4.188 \text{ Å}$, $R_2 = 4.850 \text{ Å}$.

В табл. 1 приведены также координаты глобальных минимумов ППЭ, рассчитанных в работе [13]. Для удобства сравнения результаты [13] для состояний с симметрией B_1 и B_2 , приведены сразу под результатами настоящей работы для состояний с симметрией B_2 и B_1 соответственно. В целом, наблюдается хорошее согласие положений и энергий стационарных точек со средним отклонением по R_1 , R_2 , и энергией в 0.030 Å , 0.015 Å и 90 cm^{-1} соответственно. Важно отметить,

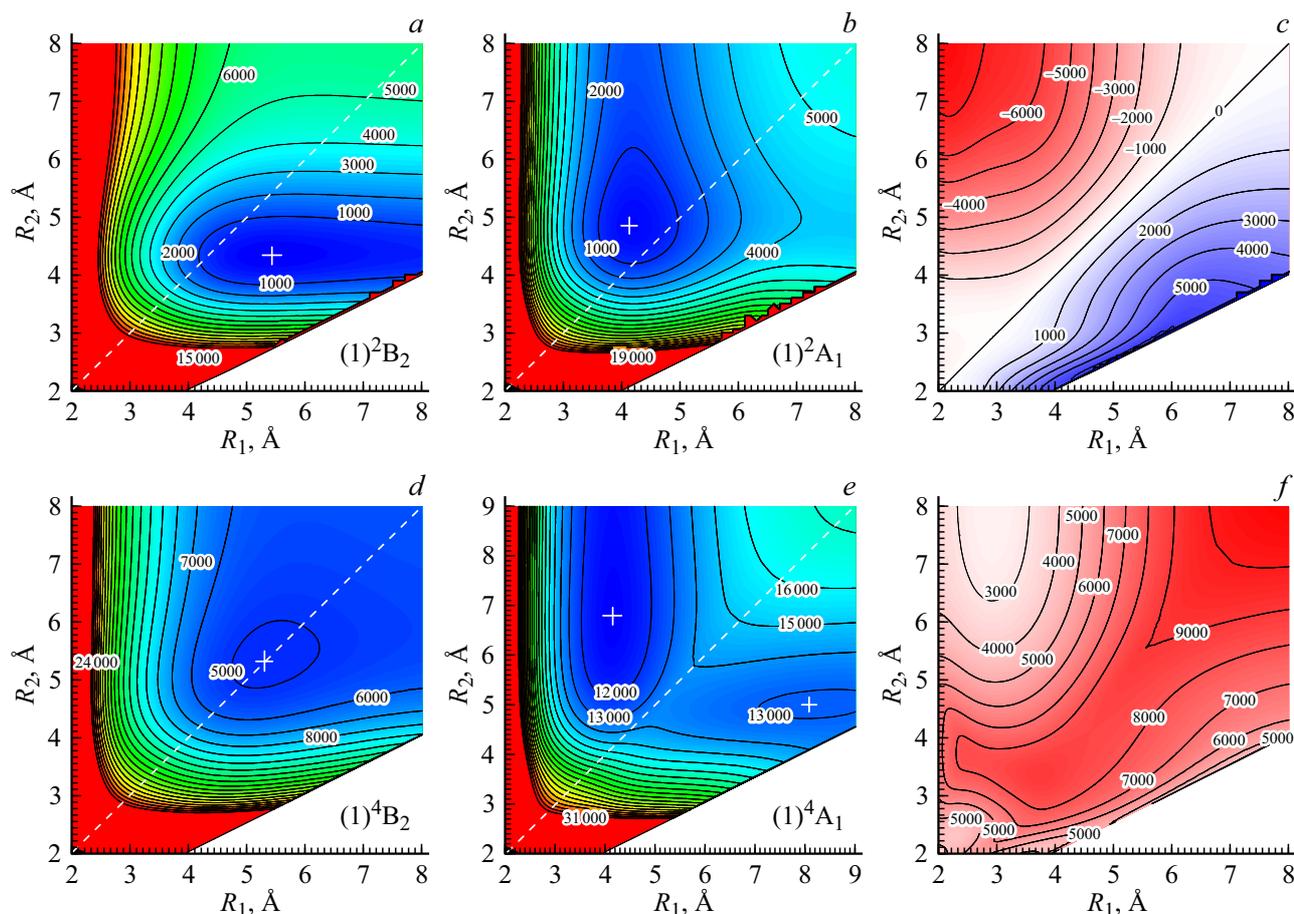


Рис. 2. 2D-проекции поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), рассчитанные для низколежащих дублетных и квартетных состояний молекулы Rb_3 в T-образной геометрии (точечная группа симметрии C_{2v}) (*a, b, d, e*), а также разности соответствующих ППЭ $\Delta E = E_{(1)^2A_1} - E_{(1)^2B_2}$ (*c*) и $\Delta E = E_{(1)^4A_1} - E_{(1)^4B_2}$ (*f*). Здесь R_1 — межъядерное расстояние димера рубидия Rb_2 , а R_2 — расстояние от перпендикулярно налетающего атома Rb до атомов димера. Энергии указаны в обратных сантиметрах относительно минимума основного электронного состояния, которым оказался дублетный терм $(1)^2B_2$. Шаг контура по энергии 1000 cm^{-1} . Белые крестики отмечают положения локальных минимумов, а штриховая линия отмечает геометрии равностороннего треугольника (точечная группа симметрии D_{3h}).

что в настоящей работе, также как и в работе [13], для состояний $(1)^4A_1$ и $(3)^4A_1$ наблюдается разногласие в том, который из двух минимумов является глобальным, несмотря на то, что для этих двух состояний величины локального и глобального минимумов существенно отличаются, составляя 1795 и 1589 cm^{-1} соответственно. При этом нельзя сказать, что это разногласие возникло из-за недостаточного сканирования ППЭ в работе [13], поскольку они нашли минимумы на весьма удаленных геометриях, $R_1 = 8.076 \text{ \AA}$, $R_2 = 4.993 \text{ \AA}$ и $R_1 = 7.226 \text{ \AA}$, $R_2 = 4.687 \text{ \AA}$ для состояний $(1)^4A_1$ и $(3)^4A_1$ соответственно. Но при этом не смогли найти минимумы, наиболее близкие к геометрии равностороннего треугольника, найденные в настоящей работе при $R_1 = 4.139 \text{ \AA}$, $R_2 = 6.791 \text{ \AA}$ и при $R_1 = 5.277 \text{ \AA}$, $R_2 = 5.329 \text{ \AA}$ соответственно. Вторые (локальные) минимумы наблюдаются также у термов $(4)^2B_2$, $(3)^2B_1$, $(4)^4A_1$ и $(5)^4A_1$.

Для грубой оценки точности рассчитанных энергий электронных переходов могут служить фактические зна-

чения разности ППЭ, полученные на больших межъядерных расстояниях (в идеале на диссоциационном пределе). Так, подавляющее большинство ППЭ, полученных при $R = R_{1,2} \rightarrow \infty$, сходятся к диссоциационному пределу, соответствующему двум атомам рубидия в основном состоянии и одному атому рубидия, находящемуся в первом возбужденном состоянии. Соответственно был проведен тестовый расчёт при геометрии $R_1 = R_2 = 24.8 \text{ \AA}$ для первых 7 состояний симметрии A_1 . Низшее состояние из них сходится к основному пределу атома рубидия, а 6 возбужденных к пределу, соответствующему $2\text{Rb}(5s) + \text{Rb}(5p)$. Их энергии относительно основного состояния оказались равны 12583 , 12592 , 12596 , 12656 , 12660 и 12697 cm^{-1} . Отметим, что разброс рассчитанных энергий уместается в интервал 115 cm^{-1} . В качестве проверки схождения ППЭ были также проведены расчеты при $R = 21, 23, 24 \text{ \AA}$, для которых этот разброс составил 162 , 142 и 126 cm^{-1} соответственно. Расчёты с большими межъядерными

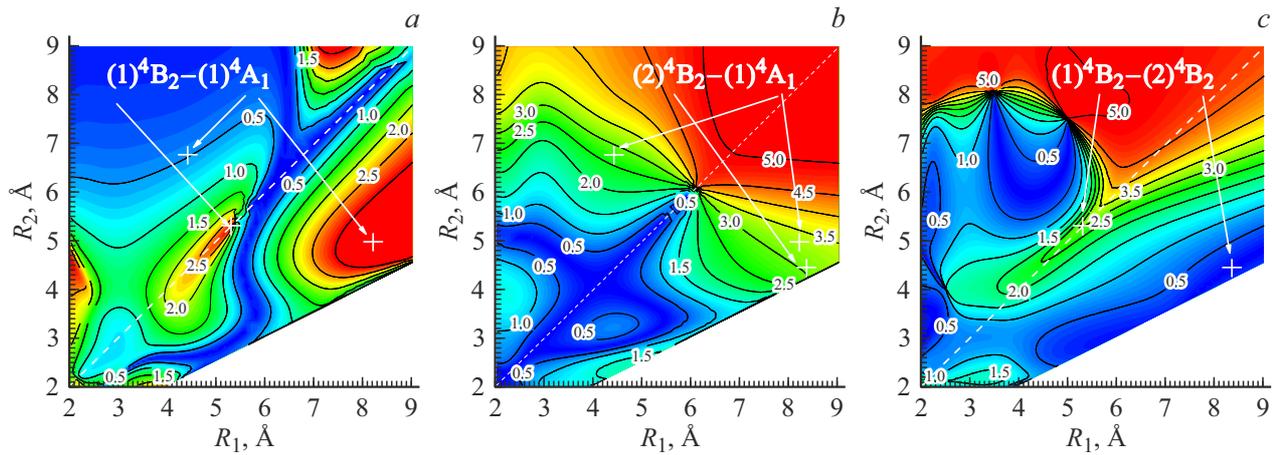


Рис. 3. 2D-проекции поверхностей разрешенных по спину электронных матричных элементов дипольного момента электронного перехода между основным кваттетным состоянием $(1)^4B_2$ T-образной молекулы Rb_3 и возбужденными состояниями, образующими ян-теллеровскую пару $(1)^4A_1 \sim (2)^4B_2$. Линия контура обозначает абсолютные значения матричного элемента с шагом в 0.5 а.е. Белыми крестиками отмечены положения локальных минимумов энергии на поверхностях потенциальной энергии комбинирующих состояний. Штриховая линия соответствует геометрии равностороннего треугольника.

Таблица 2. Положения седловых точек (в ангстремах) для дублетных и кваттетных состояний молекулы Rb_3 в T-образной геометрии, для которых характерно наличие двух относительно глубоких минимумов энергии на ППЭ. E — энергия в седловой точке относительно минимума основного состояния $(1)^2B_2$, ΔE_g и ΔE_l — глубины глобального и локального минимумов соответственно (в обратных сантиметрах)

Состояние	R_1	R_2	E	ΔE_g	ΔE_l
$(2)^2A_1$	4.82	4.82	7 261	917	447
$(4)^2A_1$	4.68	4.68	11 917	390	390
$(4)^2B_2$	7.13	4.97	13 649	415	196
$(3)^2B_1$	4.23	4.63	14 778	73	24
$(1)^4A_1$	5.20	4.98	13 683	2605	810
$(2)^4B_1$	4.89	4.89	17 427	1791	1024
$(3)^4A_1$	6.30	4.85	18 549	2159	570
$(4)^4A_1$	5.24	5.15	19 844	844	809
$(5)^4A_1$	5.60	5.06	20 968	1491	239

расстояниями не проводились из-за проблем со сходимостью метода SA-CASSCF. Таким образом, можно утверждать, что разности ППЭ сходятся приблизительно к энергии в 12630 cm^{-1} , что только на 105 cm^{-1} (около 1%) меньше экспериментального значения энергии атомного возбуждения.

Функции дипольных моментов электронных переходов

Как и следовало ожидать, найденные для тримера Rb_3 абсолютные значения ДМЭП в основном попадают в интервал аналогичных параметров, наблюдаемых как в двухатомной молекуле Rb_2 , так и в изолированном

атоме рубидия. Напомним, что в случае изолированного атома Rb экспериментальное значение ДМЭП для основного электронного перехода $5^2S - 5^2P$ равно 3.16 а.е. [32]. Для 85% полученных поверхностей ДМЭП Rb_3 медианное значение не превышает 1.0 а.е., тогда как среди оставшихся 15% подавляющее большинство достигают максимального атомарного значения. Наивысшие значения ДМЭП наблюдаются для переходов между термами $(3)^2A_1$ и $(1)^2B_1$, для которых максимальное значение достигает 5.36 а.е., а медианное 3.70 а.е.

Наиболее интересными с точки зрения их дальнейшего применения для оптимизации циклов лазерного охлаждения и манипулирования ультрахолодным ансамблем молекул Rb_3 представляются величины ДМЭП для вертикальных переходов между основными и возбужденными состояниями исследуемого тримера. В табл. 3 представлены абсолютные значения МЭ ДМЭП, полученные для пространственных геометрий, соответствующих минимумам на ППЭ для основных термов (напомним, что это ян-теллеровская пара $(1)^4A_1 \sim (2)^4B_2$, а также основное кваттетное состояние $(1)^4B_2$). Там же приведены энергетические разности между соответствующими ППЭ для тех же самых геометрий. Прочерком обозначены пары состояний, для которых ДМЭП имеет нулевое значение как следствие запрета по спину комбинирующих состояний или их симметрии.

Состояние, наиболее близкое по энергии к основному кваттетному, для которого существует ненулевая компонента оператора ДМЭП — состояние $(1)^4A_2$, дипольный момент перехода на которое мал не только при равновесной геометрии состояния $(1)^4B_2$, но и фактически во всей связанной области молекулы Rb_3 . Функция ДМЭП для этого перехода начинает превышать значение в 0.5 а.е. только в диапазоне $R_2 > 8 \text{ \AA}$ и $R_1 \in (2, 7) \text{ \AA}$. Этот диапазон геометрий соответствует атому Rb, на-

Таблица 3. Абсолютные значения дипольного момента электронного перехода (ДМЭП) и спин-орбитального взаимодействия (COB), между нижним (1) и верхним (2) термами молекулы Rb₃, взятые в точке положения равновесия нижнего состояния (1). ΔE – энергетический зазор между ними в точке минимума ППЭ первого состояния

Переход (1) (2)	ДМЭП, а.у.	COB, cm ⁻¹	ΔE, cm ⁻¹	Переход (1) (2)	ДМЭП, а.у.	COB, cm ⁻¹	ΔE, cm ⁻¹	Переход (1) (2)	ДМЭП, а.у.	COB, cm ⁻¹	ΔE, cm ⁻¹
(1) ² B ₂ – (1) ² A ₁	0.609	15.413	2 471	(1) ² A ₁ – (2) ² A ₁	1.239	–	6 806	(1) ⁴ B ₂ – (1) ² A ₁	–	0.328	-3 019
– (2) ² A ₁	0.731	2.921	6 576	– (3) ² A ₁	1.962	–	8 933	– (2) ² A ₁	–	0.240	2 922
– (3) ² A ₁	0.775	4.671	9 867	– (4) ² A ₁	4.550	–	11 507	– (3) ² A ₁	–	4.627	4 573
– (4) ² A ₁	0.840	14.099	11 704	– (5) ² A ₁	1.080	–	12 974	– (4) ² A ₁	–	0.481	7 611
– (5) ² A ₁	1.163	6.711	13 685	– (6) ² A ₁	1.005	–	13 903	– (5) ² A ₁	–	5.367	7 782
– (6) ² A ₁	1.958	4.754	14 596	– (7) ² A ₁	0.106	–	14 029	– (6) ² A ₁	–	0.146	9 922
– (7) ² A ₁	3.063	0.078	14 741	– (8) ² A ₁	0.562	–	15 976	– (7) ² A ₁	–	1.784	10 752
– (8) ² A ₁	3.644	0.941	16 462	(1) ² A ₁ – (1) ² B ₁	0.055	30.404	5 352	– (8) ² A ₁	–	0.166	11 368
(1) ² B ₂ – (1) ² B ₁	–	27.959	5 925	– (2) ² B ₁	0.926	8.654	10 283	(1) ⁴ B ₂ – (1) ² B ₁	–	0.230	2 980
– (2) ² B ₁	–	11.386	1 2435	– (3) ² B ₁	2.079	7.910	14 615	– (2) ² B ₁	–	0.304	7 366
– (3) ² B ₁	–	6.579	1 5435	– (4) ² B ₁	1.837	4.354	15 101	– (3) ² B ₁	–	1.478	11 120
– (4) ² B ₁	–	4.838	1 6634	(1) ² A ₁ – (1) ² B ₂	0.385	15.932	1 485	– (4) ² B ₁	–	0.059	12 211
(1) ² B ₂ – (2) ² B ₂	0.574	–	7 971	– (2) ² B ₂	0.400	3.525	7 563	(1) ⁴ B ₂ – (1) ² B ₂	–	–	-3 013
– (3) ² B ₂	3.889	–	12 836	– (3) ² B ₂	2.625	13.025	12 518	– (2) ² B ₂	–	–	2 922
– (4) ² B ₂	1.968	–	14 041	– (4) ² B ₂	3.655	2.190	13 965	– (3) ² B ₂	–	–	7 610
– (5) ² B ₂	2.087	–	14 435	– (5) ² B ₂	1.660	5.600	14 122	– (4) ² B ₂	–	–	8 412
– (6) ² B ₂	0.681	–	16 302	– (6) ² B ₂	1.236	2.922	15 793	– (5) ² B ₂	–	–	9 924
(1) ² B ₂ – (1) ² A ₂	1.227	7.434	10 343	(1) ² A ₁ – (1) ² A ₂	–	8.804	11 521	– (6) ² B ₂	–	–	11 314
– (2) ² A ₂	1.156	7.644	14 814	– (2) ² A ₂	–	6.295	15 790	(1) ⁴ B ₂ – (1) ² A ₂	–	2.672	7 372
(1) ² B ₂ – (1) ⁴ A ₁	–	0.377	14 171	(1) ² A ₁ – (1) ⁴ A ₁	–	–	12 496	– (2) ² A ₂	–	3.071	11 125
– (2) ⁴ A ₁	–	0.706	16 134	– (2) ⁴ A ₁	–	–	15 111	(1) ⁴ B ₂ – (1) ⁴ A ₁	3.038	0.093	8 908
– (3) ⁴ A ₁	–	2.891	18 808	– (3) ⁴ A ₁	–	–	17 575	– (2) ⁴ A ₁	0.869	4.835	8 988
– (4) ⁴ A ₁	–	5.142	19 814	– (4) ⁴ A ₁	–	–	19 369	– (3) ⁴ A ₁	0.518	0.002	11 563
– (5) ⁴ A ₁	–	10.745	21 913	– (5) ⁴ A ₁	–	–	20 100	– (4) ⁴ A ₁	0.689	0.037	15 029
(1) ² B ₂ – (1) ⁴ B ₁	–	4.351	12 447	(1) ² A ₁ – (1) ⁴ B ₁	–	3.200	9 541	– (5) ⁴ A ₁	0.076	0.037	15 801
– (2) ⁴ B ₁	–	16.755	16 235	– (2) ⁴ B ₁	–	15.705	16 666	(1) ⁴ B ₂ – (1) ⁴ B ₁	–	17.857	6 727
– (3) ⁴ B ₁	–	7.800	19 289	– (3) ⁴ B ₁	–	8.828	18 755	– (2) ⁴ B ₁	–	12.247	12 850
(1) ² B ₂ – (1) ⁴ B ₂	–	–	5 982	(1) ² A ₁ – (1) ⁴ B ₂	–	2.466	5 611	– (3) ⁴ B ₁	–	0.061	13 713
– (2) ⁴ B ₂	–	–	11 953	– (2) ⁴ B ₂	–	2.712	14 081	(1) ⁴ B ₂ – (2) ⁴ B ₂	3.042	–	8 917
– (3) ⁴ B ₂	–	–	15 557	– (3) ⁴ B ₂	–	1.113	15 396	– (3) ⁴ B ₂	0.018	–	9 303
– (4) ⁴ B ₂	–	–	17 980	– (4) ⁴ B ₂	–	1.730	17 661	– (4) ⁴ B ₂	4.664	–	11 564
(1) ² B ₂ – (1) ⁴ A ₂	–	2.987	9 463	(1) ² A ₁ – (1) ⁴ A ₂	–	0.291	11 263	(1) ⁴ B ₂ – (1) ⁴ A ₂	0.001	10.273	6 736
– (2) ⁴ A ₂	–	12.194	18 041	– (2) ⁴ A ₂	–	19.505	17 725	– (2) ⁴ A ₂	0.006	7.078	12 849

летающему перпендикулярно на молекулу Rb₂. Однако для следующего по энергии состояния, (1)⁴A₁, ДМЭП оказался уже весьма существенной величиной, и при равновесной геометрии основного кватерного состояния составляет 3.038 а.у. Однако этот переход невозможно рассматривать в изоляции от остальных, поскольку ППЭ состояний (1)⁴A₁, (2)⁴A₁ и (2)⁴B₂ взаимно пересекаются при этих геометриях. На рис. 3 показаны проекции ДМЭП между основным кватерным состоянием (1)⁴B₂ и состояниями (1)⁴A₁ и (2)⁴B₂, для которых ДМЭП с основным кватерным состоянием несколько выше, чем с (2)⁴A₁ (табл. 3). Отметим, что у состояний (1)⁴A₁ и (2)⁴B₂ наблюдаются близко лежащие стационарные точки (локальный минимум для (1)⁴A₁ и глобальный для (2)⁴B₂), причём величина ДМЭП в окрестности общей ППЭ составляет более 3 а.у. На рис. 3 также хорошо видно, что ДМЭП внутри этой

пары состояний остаётся низким как при равновесной геометрии основного состояния, так и при меньших межъядерных расстояниях, резко возрастают, когда R₁ или R₂ превышают примерно 6 Å. Величина ДМЭП также мала вблизи положения глобального минимума состояния (1)⁴A₁, оставаясь ниже 0.5 а.у., в отличие от локального минимума, где ДМЭП составляет более 3 а.у.

Функции спин-орбитального взаимодействия

В заключение рассмотрим некоторые особенности результатов расчёта МЭ спин-орбитального взаимодействия в Rb₃. Как и в случае с ДМЭП, абсолютная величина COB в Rb₃ остаётся сопоставимой с величиной COB, наблюдаемой в изолированном атоме и в димере Rb₂. Напомним, что для атома рубидия величина COB

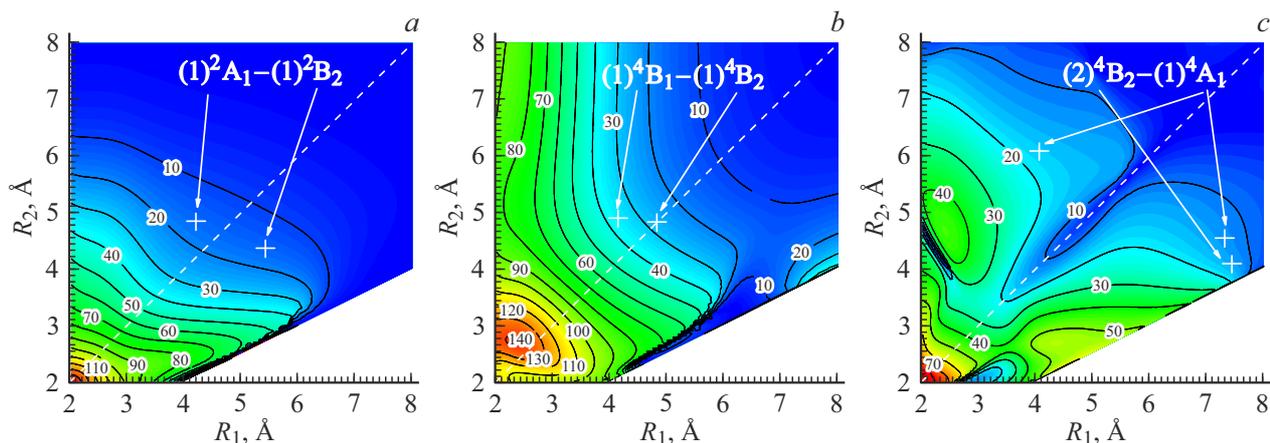


Рис. 4. 2D-проекции поверхности электронных матричных элементов спин-орбитального взаимодействия, полученные для низколежащих дублетных и квартетных пар взаимодействующих состояний молекулы Rb_3 . Шаг контура равен 10 cm^{-1} . Белыми крестиками отмечены положения минимумов на ППЭ взаимодействующих состояний, а штриховая линия соответствует геометрии равностороннего треугольника.

составляет $\xi_{\text{Rb}}^{\text{so}} = [E_{5^2P_{3/2}} - E_{5^2P_{1/2}}]/3 = 79 \text{ cm}^{-1}$ [32]. В соответствии с этим матричные элементы СОВ в связанной области димера Rb_2 без учёта самосогласованных коэффициентов для воспроизведения спин-орбитального расщепления на диссоциационном пределе (подробнее про коэффициенты [35]) по абсолютному значению обычно находятся в диапазоне от 30 до 80 cm^{-1} [26]. В тримере рубидия наблюдается несколько другая картина. Несмотря на то, что есть несколько пар состояний, для которых матричные элементы молекулярного СОВ достигают значений выше 100 cm^{-1} , существуют много пар состояний с матричными элементами СОВ, которые не превышают 20 cm^{-1} в большей части рассматриваемых геометрий. Соответственно из табл. 3 видно, что при равновесной геометрии основных состояний всего 15 пар имеют СОВ более чем 10 cm^{-1} и всего 2 состояния взаимодействуют с энергией более чем в 20 cm^{-1} . Поверхности СОВ для последних представлены на рис. 4, *a, b*. При этом на рис. 4, *a* представлено СОВ в дублетной ЯТ паре. Поверхность СОВ для квартетной ЯТ пары $(1)^4\text{B}_1-(1)^4\text{A}_2$ примерно повторяет поверхность для дублетной ЯТ пары, но сжатую с коэффициентом примерно $2/3$, таким образом достигая более низкого значения примерно в 100 cm^{-1} (вместо 150 cm^{-1}) при сближении всех трёх атомов до 2 \AA . Так, в положениях минимума состояний $(1)^4\text{A}_2$ и $(1)^4\text{B}_1$ СОВ между ними составляет приблизительно 7 cm^{-1} . По рис. 4 хорошо видно, что в целом значения СОВ в 80 cm^{-1} и более достигаются только при экстремальных геометриях, где атомы очень сильно сближаются. При рассмотрении соответствующих ППЭ, представленных на рис. 2, видно, что сжатие тримера до межъядерных расстояний менее 3 \AA потребовало бы колоссальных энергетических затрат. Так, можно считать, что в молекуле Rb_3 средняя величина СОВ составляет порядка 15 cm^{-1} для большинства состояний и геометрий,

поднимаясь выше 30 cm^{-1} только для отдельных пар взаимодействующих состояний, как, например, $(1)^4\text{B}_1-(1)^4\text{B}_2$. Для пары пересекающихся состояний $(1)^4\text{A}_1-(2)^4\text{B}_2$, 2D-сечения поверхностей СОВ которых изображены на рис. 4, *c*, отчетливо видна область пониженного СОВ, особенно вблизи геометрии равностороннего треугольника в диапазоне изменения межъядерных расстояний от $R_1 = R_2 = 3.5 \text{ \AA}$ до примерно $R_1 = R_2 = 6.5 \text{ \AA}$.

Заключение

В результате обширных квантово-химических расчётов электронной структуры были получены поверхности потенциальной энергии, матричные элементы дипольного момента электронного перехода и спин-орбитального взаимодействия для ряда низколежащих дублетных и квартетных состояний гомоядерного тримера рубидия. Проведён первичный анализ ППЭ — были установлены стационарные точки (положения локальных и глобальных минимумов), а также положения седловых точек. Молекула Rb_3 показала себя как интересная модельная система для исследования эффекта Яна-Теллера, который для данной молекулы наблюдается для основного дублетного состояния и для первого возбуждённого квартетного состояния. В результате исследования топологии рассчитанных в более чем 35000 точках двухмерных функций ППЭ, ДМЭП и СОВ найдены геометрические параметры Rb_3 , при которых ожидаются наиболее интенсивные вертикальные переходы и максимальное проявление спин-орбитального эффекта. Полученные *ab initio* данные могут в дальнейшем оказаться полезными при поиске оптимальных путей лазерного синтеза, охлаждения и манипулирования устойчивых ансамблей молекул Rb_3 , находящихся при сверхнизких температурах.

В заключение следует подчеркнуть, что точность построения ППЭ для основного дублетного и квартетного состояния U^{ground} может быть в дальнейшем значительно улучшена в рамках альтернативных многореференсных и/или однореференсных кластерных расчётов типа MR-AQCC и CCSD(T) соответственно, а также при помощи учёта суперпозиционной ошибки используемого базиса (BSSE) и его конечности путем экстраполяции результатов к бесконечному базисному набору (CBS). В этом случае соответствующие ППЭ возбужденных состояний U^{exc} могут быть также значительно улучшены в рамках *a posteriori* методики [36], основанной на предполагаемой компенсации основной части систематической ошибки квантово-химического расчёта в так называемом “разностном потенциале” $\Delta U = U_{\text{CISD}}^{\text{exc}} - U_{\text{CISD}}^{\text{ground}}$:

$$U_{\text{corr}}^{\text{exc}} = U_{\text{CCSD(T)/BSSE/CBS}}^{\text{ground}} + \Delta U.$$

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00095, <https://rscf.ru/project/22-73-00095/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Giese, F. Stienkemeier, M. Mudrich, A.W. Hauser, W.E. Ernst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (42), 18769–18780 (2011). DOI: 10.1039/c1cp21191a
- [2] A.W. Hauser, W.E. Ernst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (42), 18762–18768 (2011). DOI: 10.1039/c1cp21163c
- [3] P. Soldan. *J. Chem. Phys.*, **132** (23), 234–308 (2010). DOI: 10.1063/1.3455710
- [4] A.W. Hauser, J.V. Pototschnig, W.E. Ernst. *Chem. Phys.*, **460**, 2–13 (2015). DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.07.027
- [5] E.A. Pazyuk, A.V. Zaitsevskii, A.V. Stolyarov, M. Tamanis, R. Ferber. *Russian Chemical Reviews*, **84** (10), 1001 (2015). DOI: 10.1070/RCR4534
- [6] I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Tamanis, R. Ferber, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *Phys. Rev. A*, **85**, 062520 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevA.85.062520
- [7] A. Stolyarov. *Laser Synthesis of Ultra-Cold Molecules: From Design to Production* (Springer International Publishing, 2017), pp. 169177. DOI: 10.1007/978-3-319-52431-3_16
- [8] A.A. Buchachenko, A.V. Stolyarov, M.M. Szczesniak, G. Challasinski. *J. Chem. Phys.*, **137** (11), 114305 (2012). DOI: 10.1063/1.4752740
- [9] M. Tomza, K.W. Madison, R. Moszynski, R.V. Krems. *Phys. Rev. A*, **88**, 050701(R) (2013). DOI: 10.1103/PhysRevA.88.050701
- [10] P. Jasik, J. Kozicki, T. Kilich, J.E. Sienkiewicz, N.E. Henriksen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (27), 18663–18670 (2018). DOI: 10.1039/c8cp02551g
- [11] M.D. Frye, J.M. Hutson. *New J. Phys.*, **23** (12), 125008 (2021). DOI: 10.1088/1367-2630/ac38
- [12] P.D. Gregory, M.D. Frye, J.A. Blackmore, E.M. Bridge, R. Sawant, J.M. Hutson, S.L. Cornish. *Nat. Commun.*, **10** (1), 3104 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-11033-y
- [13] J. Schnabel, T. Kampschulte, S. Rupp, J.H. Denschlag, A. Kohn. *Phys. Rev. A*, **103** (2), 022820 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevA.103.022820
- [14] G. Aubock, J. Nagl, C. Callegari, W.E. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **129** (11), 1–10 (2008). DOI: 10.1063/1.2976765
- [15] A.W. Hauser, G. Aubock, C. Callegari, W.E. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **132** (16), 164310 (2010). DOI: 10.1063/1.3394015
- [16] J. Nagl, G. Aubock, A.W. Hauser, O. Allard, C. Callegari, W.E. Ernst. *J. Chem. Phys.*, **128** (15), 1–9 (2008). DOI: 10.1063/1.2906120
- [17] J. Nagl, G. Aubock, A.W. Hauser, O. Allard, C. Callegari, W.E. Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (6), 1–4 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.063001
- [18] I.B. Bersuker. *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Modern Inorganic Chemistry* (Plenum Press, New York, 1984), p. 371. DOI: 10.1007/978-1-4613-2653-3
- [19] A.W. Hauser, C. Callegari, P. Soldan, W.E. Ernst. *Chem. Phys.*, **375** (1), 73–84 (2010). DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.07.025
- [20] W. Muller, J. Flesch, W. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3297 (1984). DOI: 10.1063/1.447083
- [21] E.A. Bormotova, S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (3), 1889–1896 (2018). DOI: 10.1039/C7CP05548J
- [22] S.V. Kozlov, E.A. Bormotova, A.A. Medvedev, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, A. Zaitsevskii. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 2295–2306 (2020). DOI: 10.1039/C9CP06421D
- [23] E.A. Bormotova, S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, I. Majewska, R. Moszynski. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (9), 5187–5198 (2021). DOI: 10.1039/D0CP06487D
- [24] E.A. Bormotova, S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, W. Skomorowski, I. Majewska, R. Moszynski. *Phys. Rev. A*, **99** (1), 12507 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevA.99.012507
- [25] E.A. Pazyuk, E. Revina, A.V. Stolyarov. *JQSRT*, **177**, 283–290 (2016). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.01.004
- [26] E.A. Pazyuk, E.I. Revina, A.V. Stolyarov. *Chem. Phys.*, **462**, 51–56 (2015). DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.07.018
- [27] V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, V.V. Meshkov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, A. Pashov. *J. Chem. Phys.*, **156** (11), 114305 (2022). DOI: 10.1063/5.0082309
- [28] V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *JQSRT*, **256**, 107291 (2020). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107291
- [29] I.S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll. *J. Chem. Phys.*, **122** (10), 104103 (2005). DOI: 10.1063/1.1856451
- [30] H. Werner, P. Knowles, G. Knizia, F. Manby, M. Schutz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, et al. *Molpro*, version 2010.1, a package of ab initio programs (2010). <http://www.molpro.net>
- [31] J. Mitroy, M.S. Safronova, C.W. Clark. *J. Phys. B*, **43** (20), 202001 (2010). DOI: 10.1088/0953-4075/43/20/202001
- [32] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database*, [<https://physics.nist.gov/asd>]. NIST, Gaithersburg, MD. (2023)
- [33] J.Y. Seto, R.J. Le Roy, J. Vergés, C. Amiot. *J. Chem. Phys.*, **113** (8), 3067–3076 (2000). DOI: 10.1063/1.1286979

- [34] W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, J. Szczepkowski, A.R. Allouche, P. Crozet, A.J. Ross. *J. Chem. Phys.*, **143** (4), 044308 (2015). DOI: 10.1063/1.4927225
- [35] H. Kato. *B. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (11), 3203–3234 (1993). DOI: 10.1246/bcsj.66.3203
- [36] A. Zaitsevskii, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, O. Docenko, I. Klincare, O. Nikolayeva, M. Auzinsh, M. Tamanis, R. Ferber. *Phys. Rev. A*, **71** (1), 012510 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevA.71.012510