

01

Структура низколежащих электронных состояний полярного тримера Rb_2Cs по данным неэмпирических расчётов

© Е.А. Бормотова¹, А.С. Лихарев¹, К.Е. Копылов^{2,3}, В.В. Кротов^{2,3}, С.В. Козлов¹, А.В. Столяров¹

¹ Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва Россия

² Университетская гимназия (школа-интернат), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 05.05.2024 г.

В окончательной редакции 25.07.2024 г.

Принята к публикации 29.07.2024 г.

Выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты электронной структуры основного и ряда низколежащих дублетных и квартетных состояний молекулы Rb_2Cs , в результате которых были получены 3D-поверхности потенциальной энергии¹ (ППЭ) сближения атома Rb к димеру RbCs как со стороны атома Cs, так и со стороны Rb под разными углами атаки, варьируемыми в диапазоне от 10° до 180° . Показано, что основное состояние гетероядерного тримера $(1)^2A'$ квазипересекается с первым возбуждённым состоянием $(2)^2A'$ вблизи равновесной геометрии, поэтому основное состояние Rb_2Cs не может быть описано в рамках традиционного адиабатического приближения. Для всех 12 исследованных электронных состояний определены равновесные параметры, соответствующие группе C_{2v} . Построенные ППЭ могут быть использованы для квантового расчёта сечений столкновений и констант скоростей реакции димера RbCs с атомом Rb, а также детального анализа ровибронной структуры тримера, путем решения 3D-колебательно-вращательного уравнения Шредингера с целью поиска оптимальных путей лазерного синтеза, охлаждения и манипулирования ультрахолодным ансамблем данной атомно-молекулярной системы.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, электронная структура, поверхность потенциальной энергии, гетероядерные тримеры, щелочные металлы, ультрахолодные молекулы.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58893.6426-24

1. Введение

Создание наиболее эффективных оптических путей направленного синтеза устойчивых ансамблей полярных молекул, обладающих ультранизкой поступательной и внутренней температурой, имеет ключевое значение для дальнейшего развития ряда фундаментальных и прикладных областей молекулярной физики и физической химии, начиная с проведения управляемых внешним электромагнитным полем лазерно индуцированных химических реакций при субмикронных температурах реагентов [1–3] и заканчивая ультрапрецизионными метрологическими измерениями и созданием элементной базы (кубитов) для квантовых компьютеров [4–7].

Хорошо известно, что лазерная сборка и пространственное удержание ультрахолодных атомно-молекулярных ансамблей, характеризующихся высокой пространственной плотностью частиц, сопровождается существенной диссипацией энергии, вызванной упругими и неупругими столкновениями между отдельными атомами и сформированными из них молекулами [8]. По этой причине на данный момент актив-

но ведутся экспериментально-теоретические исследования, направленные на максимальное снижение самопроизвольных диссипативных (столкновительных) потерь энергии [9,10] для повышения к.п.д. лазерного синтеза.

Соответственно в последние годы фокус фундаментальных исследований, связанных с ультрахолодными молекулами, сместился с двухатомных [11] на трёхатомные [12] системы. Так, появилось множество как теоретических, так и экспериментальных работ, в которых исследуются такие гомоядерные тримеры, как Rb_3 , K_3 и Na_3 [13,14]. Постепенно появляются работы, в которых рассматриваются также гетероядерные молекулы типа A_2B , где гетероядерный димер АВ сталкивается с атомом А, который входит в состав димера (такого типа молекулы могут, например, формироваться при лазерной сборке димеров щелочных металлов) [15–20]. В частности, существует ряд квантово-химических работ, в которых рассматривались трёхатомные системы, состоящие из атомов рубидия и цезия: в [20–22] рассматривались только низшие дублетные и квартетные состояния, в [23] рассматривались асимптотическое поведение поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) при больших межъядерных расстояниях, в [23]

*) Численные результаты доступны в табличной форме по запросу: bormotova.e.a@gmail.com.

Таблица 1. Положения минимумов низколежащих дублетных и квартетных состояний молекулы Rb_2Cs . Расстояние между атомами А,В R_{A-B} и угол на атоме Сs, θ_{Cs} даны в Å и градусах соответственно. Энергия дана в cm^{-1} относительно минимума энергии в основном электронном состоянии $(1)^2A'$

Состояние	R_{Rb-Cs} , Å	R_{Rb-Rb} , Å	θ_{Cs} , deg	E_{min} , cm^{-1}
$(1)^2A'$	4.54	5.23	70	0
$(2)^2A'$	4.81	4.43	55	602
$(3)^2A'$	4.56	5.94	81	5966
$(4)^2A'$	5.07	4.81	57	7109
$(5)^2A'$	4.80	4.41	55	7793
$(6)^2A'$	4.76	5.24	67	11348
$(1)^2A''$	4.46	4.22	56	4546
$(2)^2A''$	4.45	4.91	67	9596
$(1)^4A'$	5.47	5.29	58	4794
$(2)^4A'$	4.60	7.73	114	9549
$(3)^4A'$	4.58	9.15	180	11867
$(1)^4A''$	4.51	5.35	73	8861

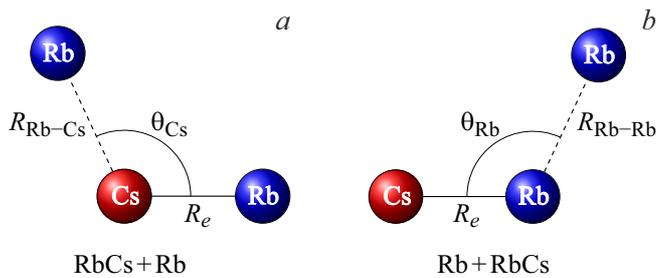


Рис. 1. Рассматриваемые в настоящей работе геометрии, соответствующие налетию атома Rb на димер $RbCs$ (a) в направлении атома Cs и (b) в направлении Rb.

моделировались реакции между двумя димерами, а в экспериментальной работе [8] рассматривались скорости столкновительных потерь в реакциях между димерами $RbCs$ и составляющими их атомами рубидия и цезия.

2. Равновесные геометрии основного и возбуждённых состояний молекулы Rb_2Cs

Подобно ранее выполненным расчётам [24–27] в настоящей работе квантово-химические вычисления проводились с использованием эффективных остоновых потенциалов (effective core potential, ECP) для атомов Rb и Cs, используя штуртгарские базисы ECP28MDF и ECP46MDF соответственно [28]. Данные базисы состоят из неконтрактированных гауссовых наборов [13s9p5d3f1g] и [12s11p5d3f2g] соответственно, и они оставляют по 9 электронов (1 валентный и 8 субвалентных) для явного учёта корреляций. Эффекты остоно-

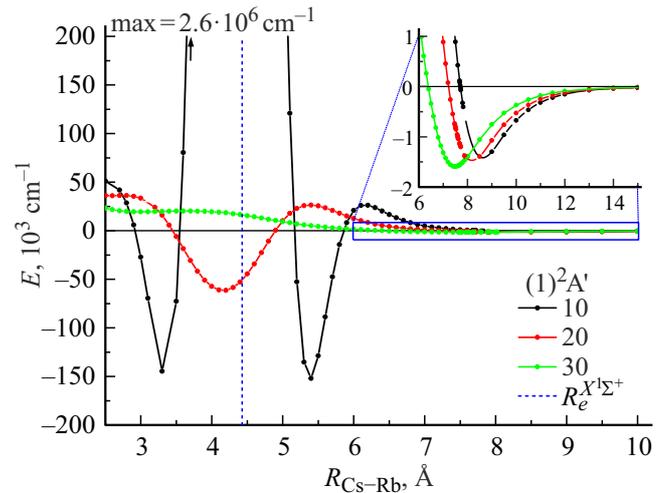


Рис. 2. Сечения ППЭ в случае $RbCs + Rb$, соответствующих состоянию $(2)^2A'$ тримера Rb_2Cs , полученные при фиксированных расстояниях между первым атомом Rb и атомом Cs ($R_e^{X^1\Sigma^+}(RbCs) = 4.427 \text{ Å}$). Каждая кривая соответствует углу атаки $\theta_{Cs} = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$ атома Cs вторым атомом Rb. Сечения представлены как функции расстояния между налетающим атомом Rb и атомом Cs, R_{Cs-Rb} . Вертикальная синяя штриховая линия маркирует расстояние, при котором $R_{Cs-Rb} = R_e^{X^1\Sigma^+}$.

валентной корреляции учитывались при помощи модельного поляризованного остонового потенциала (core-polarization potential, CPP) типа Мёллера–Майера [29]. Параметры CPP были подобраны в работах [24,30] таким образом, чтобы воспроизвести первые диссоциационные пределы молекулы, соответствующие атомарным переходам $Rb(5s) \rightarrow Rb(5p)$ 12737.34 cm^{-1} и $Cs(6s) \rightarrow Cs(6p)$ 11547.63 cm^{-1} [31]. Статические дипольные поляризуемости, необходимые для параметризации потенциалов CPP, были приняты равными 9.096 и 15.687 a.u., для однозарядных катионов Rb^+ и Cs^+ соответственно, а радиусы отсечения — 0.373 и 0.2697 a.u.

При оптимизации молекулярных орбиталей (МО) методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с усреднением по спину все электроны, находящиеся на субвалентных оболочках, оставались на 12 дважды занятых МО: 9, принадлежащих группе симметрии A' , и 3, принадлежащих группе симметрии A'' . Три валентных электрона молекулы Rb_2Cs оставались свободными для возбуждения на более высокие МО. Активное пространство составляло 16/4 МО, принадлежащих к симметрии A'/A'' (далее подобное обозначение используется для орбиталей, принадлежащих к группам симметрии в этом порядке). Эффекты динамической корреляции учитывались только для трёх оставшихся валентных электронов молекулы внутренне контрактированным многоференсным методом конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений (ic-MR-CISD).

Поиск равновесных геометрий основного и возбуждённых состояний, сходящихся к первому диссоциаци-

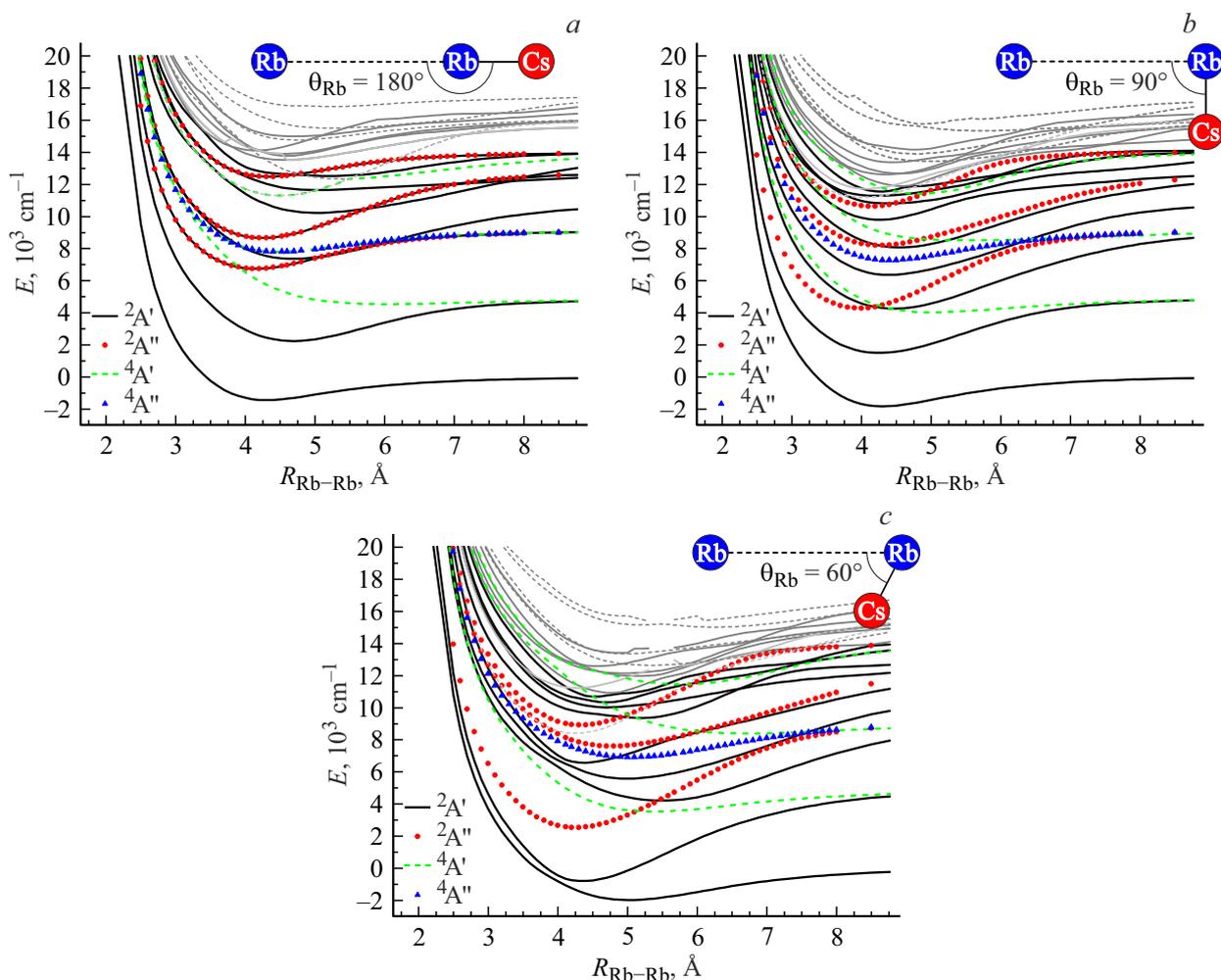


Рис. 3. Сечения ППЭ для случая Rb+RbCs при фиксированном расстоянии в димере RbCs $R_e^{X^1\Sigma^+} = 4.427 \text{ \AA}$ как функция расстояния между атакующим атомом рубидия и атомом Rb в димере $R_{\text{Rb-Rb}}$ при углах атаки (a) $\theta_{\text{Rb}} = 180^\circ$, (b) $\theta_{\text{Rb}} = 90^\circ$, (c) $\theta_{\text{Rb}} = 60^\circ$.

онному пределу, производился в несколько стадий. Сначала были проведены расчёты на грубой ($\Delta R = 0.5 \text{ \AA}$) сетке, где все три межъядерные расстояния варьировались в диапазоне (3–10) \AA . Оказалось, что почти все локальные минимумы наблюдаются при геометриях, где все три межъядерные расстояния лежат в диапазоне (4.5–6) \AA . Затем сетка была уплотнена в 5 раз до шага $\Delta R = 0.1 \text{ \AA}$. В результате было установлено, что для исследуемых состояний минимумы на ППЭ наблюдаются для геометрий, где расстояния между атомом Cs и обоих атомов рубидия либо совпадают, либо отличаются на минимальный шаг сетки. Из этого был сделан вывод, что у всех исследуемых состояний равновесная геометрия принадлежит точечной группе C_{2v} . Была проведена оптимизация геометрии в программе MOLPRO [32] квадратичным методом наискорейшего спуска (quadratic steepest descent method) для всех исследуемых состояний. Оптимизация проводилась с использованием начальной геометрии симметричных равнобедренных треугольников по двум параметрам: межъядерное рассто-

яние между атомом Cs и атомами рубидия и угол на атоме Cs. Чтобы удостовериться, что найденная геометрия является действительно равновесной, проводились несколько аналогичных расчётов для каждого состояния с выбором в качестве начальной геометрии, далёкой от равновесной (например, увеличив расстояние $R_{\text{Cs-Rb}}$ с 4.1 до 7 \AA). В итоге все расчёты, проведенные для одинаковых состояний, сошлись к одним и тем же равновесным параметрам. Для дополнительной проверки в качестве начальной геометрии были взяты найденные оптимизированные параметры, принадлежащие к группе симметрии C_{2v} , но оптимизация геометрии проводилась по трём геометрическим параметрам (с понижением симметрии на уровне программы до симметрии C_s). Эта процедура позволила расстояниям между атомами Cs и Rb отличаться друг от друга, если такая геометрия действительно окажется более выгодной — однако этого не наблюдалось. Итоговые результаты представлены в табл. 1.

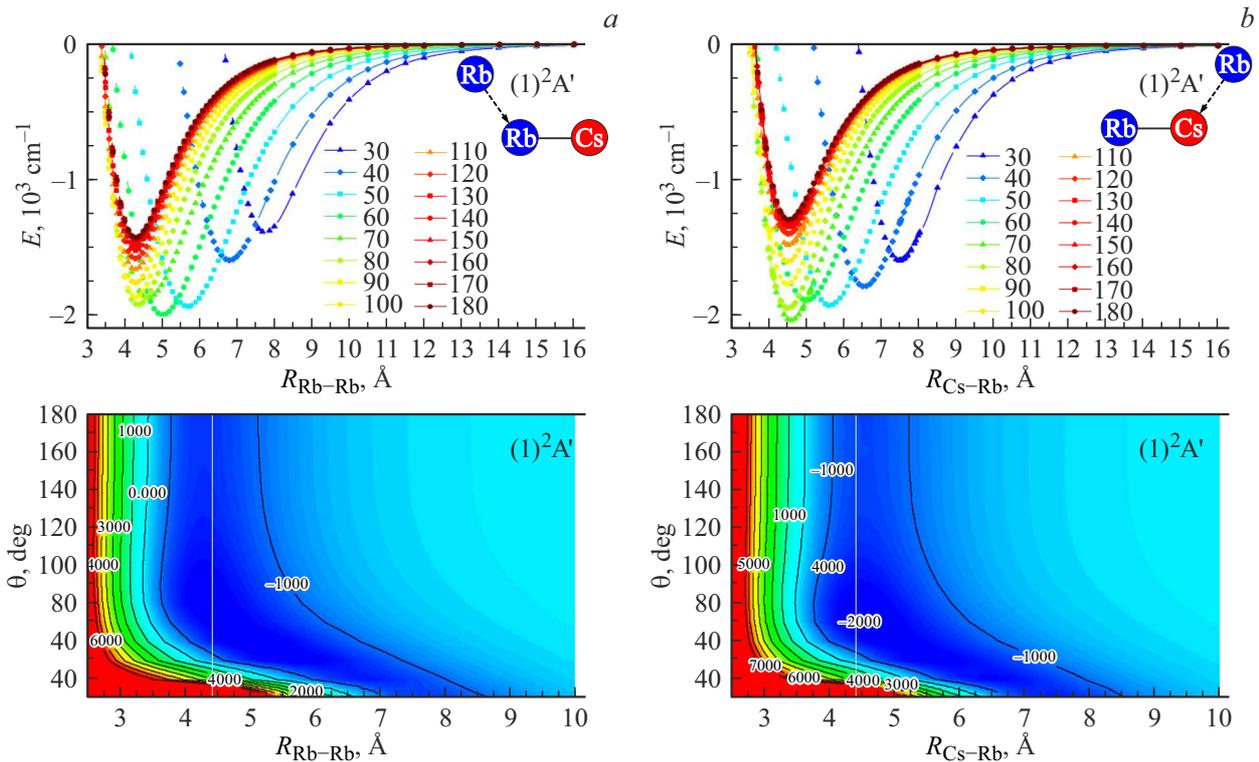


Рис. 4. ППЭ (снизу) и их сечения (сверху) при разных углах атаки для основного состояния $(1)^2A'$ в случаях (a) $Rb+RbCs$ и (b) $RbCs+Rb$. Значения получены при $R_e^{X^1\Sigma^+} = 4.427 \text{ \AA}$. На нижних графиках вертикальные белые линии соответствуют положениям, когда расстояние между налетающим и атакуемым атомами равно R_e . Каждый контур соответствует шагу в 1000 cm^{-1} .

Почти для всех исследованных состояний равновесные межъядерные расстояния остаются в области расстояний, характерных для связей между атомами щелочных металлов (а именно в диапазоне $4\text{--}6 \text{ \AA}$). Для всех состояний геометрия равнобедренного треугольника (где расстояния между атомом Cs и каждым атомом Rb одинаковые) оказалась наиболее энергетически выгодной, более того, для большинства состояний оптимальная геометрия близка к геометрии равнобедренного треугольника. Так, например, у семи состояний углы равновесной геометрии отклоняются от 60° менее, чем на 7° . При этом у большинства состояний (тоже 7 из 12) равновесное расстояние между атомами Rb и атомом Cs остаётся в пределах $4.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Этот момент может оказаться крайне важным, поскольку основное состояние димера $RbCs$ имеет равновесное расстояние в 4.427 \AA , что способствует образованию тримеров Rb_2Cs при столкновениях атомов Rb с димером, находящимся в основном состоянии. Отметим, что среди исследованных состояний выделяются два: состояние $(3)^4A'$ — как единственное состояние с линейной равновесной геометрией и состояние $(2)^4A'$, для которого угол на атоме Cs составляет 114.49° . Оптимальная геометрия основного состояния $(1)^2A'$ уже рассматривалась в работе [22], где оптимальной оказалась та же самая геометрия равнобедренного треугольника, принадлежащая группе симметрии C_{2v} , с расстояниями $R_{Rb-Rb} = 5.5 \text{ \AA}$ и $R_{Rb-Cs} = 4.6 \text{ \AA}$,

что соответствует углу $\theta_{Cs} = 73.4^\circ$. Авторы работы [22] определили, что энергия атомизации (т.е. энергия, необходимая для разрыва всех связей) равна 5781 cm^{-1} . Данные результаты довольно хорошо согласуются с настоящими данными (табл. 1). Можно отметить только небольшое отличие в 0.3 cm в R_{Rb-Rb} . Для сопоставления настоящих результатов можно взять глубину потенциальной ямы основного состояния по сравнению с диссоциационным пределом для $RbCs(X^1\Sigma^+) + Rb(5s)$, в этой работе равным 2053 cm^{-1} , и добавить энергию диссоциации для димера $RbCs$ (3845 cm^{-1} [33]). Таким образом, получаем 5898 cm^{-1} , что отличается от значения, полученного в [22], менее чем на 2%. В работе [20] для основного кватерного состояния $(1)^4A'$ равновесная геометрия составила 5.46 \AA и 58° , что прекрасно согласуется с результатами, полученными в настоящей работе — (5.469 \AA , 57.82°).

3. Поверхности потенциальной энергии сближения атома Rb и димера RbCs

Поскольку основной интерес к тримерам щелочных металлов обусловлен тем, что в процессе лазерной сборки димеров наблюдаются нежелательные потери молекул, одним из возможных механизмов которых

Таблица 2. Спектроскопические константы R_{\min}^A (Å), D_e^A (cm⁻¹) для трёхатомной системы Rb₂Cs при некоторых углах атаки θ_{\min}^A атома A = Rb, Cs димера RbCs третьим атомом Rb. T_e — значение ППЭ на диссоциационном пределе, соответствующем системе Rb+RbCs или RbCs+Rb с фиксированным межъядерным расстоянием R_e в димере RbCs. Выбранные углы атаки соответствуют либо минимуму на ППЭ, либо седловой точке по углу атаки (отмеченные символом *)

$R_e^{X^1\Sigma^+} = 4.427 \text{ \AA}$																		
Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹	Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹			
(1) ² A'	0	60	5.01	1998	50	5.63	1924	(1) ² A''	9094	60	4.26	6579	60	4.38	6537			
		70*	4.63	1876	60*	5.00	1886			180*	4.15	2345	180*	4.35	1860			
		80	4.39	1924	70	4.59	2035			180*	4.25	4077	130*	4.43	4421			
(2) ² A'	4861	180*	4.31	1430	180*	4.53	1294	(2) ² A''	12743	60	4.78	5166	70	4.41	5187			
		40*	7.38	2435	30*	8.00	2465			180*	4.25	4077	130*	4.43	4421			
		60	4.35	5678	60	4.60	5737			180	4.43	4470	180	4.43	4470			
(3) ² A'	9085	120*	4.69	2455	100*	4.88	2435	(1) ⁴ A'	4862	70	5.04	1424	60	5.35	1424			
		180	4.70	2613	180	4.85	2694			180*	6.07	314	180*	6.21	320			
		50	5.93	5149	50	6.06	6644			(2) ⁴ A'	9086	30	7.88	1548	30	7.92	1231	
70*	5.11	4655	60*	5.53	6481	80*	6.38	516	70*			6.63	530					
90	4.48	4870	80	4.63	6967	150	4.50	1321	120			4.64	1555					
(4) ² A'	10903	180*	4.16	2340	180*	4.35	3678	(3) ⁴ A'	14057	70*	5.09	2620	70*	5.24	2610			
		70	4.62	5428	60	5.02	5471			180*	4.49	1280	180*	4.75	1050			
		130*	4.70	3067	130*	4.97	2843			120	4.76	2778	180	4.53	4208			
(5) ² A'	12736	160*	4.55	2754	160*	4.55	2754	(1) ⁴ A''	9094	170	4.51	2756	70	4.54	2268			
		180	4.70	3528	180	5.09	3209			180*	4.50	2754				180*	4.76	1055
		40*	7.27	4295	40*	6.98	4659			30*	7.82	1457						
		60	4.38	6186	60	4.65	6321			50	5.69	2217						
		100*	4.59	4645	100*	4.79	4286			180*	4.50	1287						
120	4.51	4766	130	4.68	4468													
(6) ² A'	12746	180*	4.26	4073	180*	4.43	4460											
		40*	7.74	1406	30*	8.39	1548											
		70	4.85	3550	60	5.28	3534											
		120*	4.82	1500	100*	4.91	1399											
		180	5.03	2519	180	5.34	2341											

является столкновение димера со свободным атомом щелочного металла, в настоящей работе пространственное сканирование ППЭ, в первую очередь, осуществлялось так, чтобы имитировать именно эти столкновения. Так, рассматривались два случая, представленные на рис. 1. Случай (a) соответствует атаке свободным атомом Rb атома Cs, состоящего в димере (и далее обозначается как RbCs+Rb). Случай (b) соответствует атаке свободным атомом Rb атома Rb, входящего в состав димера (и далее обозначается как Rb+RbCs).

В обоих случаях расстояние в димере R_e фиксировано и соответствует одному из четырёх значений $R_e^{X^1\Sigma^+} = 4.427 \text{ \AA}$, $R_e^{a^3\Sigma^+} = 6.219 \text{ \AA}$, $R_e^{A^1\Sigma^+} = 5.122 \text{ \AA}$ или $R_e^{b^3\Pi} = 4.314 \text{ \AA}$, которые равны положениям равновесия соответствующих электронных состояний димера RbCs. Далее проводились расчёты при разных углах атаки $\theta \in [30^\circ, 180^\circ]$ с шагом в 10° и при разных расстояниях $R_{\text{Rb-A}}$ между налетающим атомом Rb и атакуемым атомом димера A = Rb, Cs. Значения R_e были выбраны исходя из потенциальных кривых, полученных ранее для димера RbCs: выбранные расстояния соответствуют положениям минимумов энергии на потенциальных кривых димера RbCs, находящегося в основном ($X^1\Sigma^+$)

и в трёх наиболее низко лежащих возбужденных состояниях $a^3\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$. Соответствующие квантово-химические расчёты димеров проводились по схеме, полностью аналогичной схеме расчёта тримера. Однако в этих расчётах использовались более полные атомные базисные наборы [30], а активное пространство состояло из первых 10/5/5/2 МО, соответствующих симметрии $a_1/b_1/b_2/a_2$. Все шестнадцать субвалентных электронов оставались на дважды занятых 4/2/2/0 орбиталях. Параметры отсечения для CPP-потенциалов были взяты равными 0.392 и 0.2765 а.е. для катионов Rb⁺ и Cs⁺ соответственно.

Рассмотрим сначала поведение ППЭ сближения атома Rb к димеру RbCs при малых углах в 10° , 20° и 30° , представленных на рис. 2 для первого дублетного состояния A', когда атакующий Rb налетает на атом Cs. При таких углах атаки происходит экстремальное сближение атакующего атома со вторым (не атакуемым) атомом димера, когда $R_{\text{Cs-Rb}}$ (или $R_{\text{Rb-Rb}}$) примерно равно межъядерному расстоянию R_e в димере. Так, при углах атаки 10° , 20° и 30° атомы Rb сближаются до расстояний 0.772, 1.537 и 2.292 Å, что существенно меньше, чем межъядерные расстояния, характерные для основного

Таблица 3. Спектроскопические константы R_{\min}^A (Å), D_e^A (cm⁻¹) для трёхатомной системы Rb₂C при некоторых углах атаки θ_{\min}^A атома A = Rb, Cs димера RbCs третьим атомом Rb. T_e — это значение энергии на диссоциационном пределе, соответствующем системе Rb+RbCs или RbCs+Rb с фиксированным межъядерным расстоянием R_e в димере RbCs. Выбранные углы атаки соответствуют либо минимуму на ППЭ, либо седловой точке по углу атаки (отмеченные символом *)

$R_e^{a^3\Sigma^+} = 6.219 \text{ Å}$															
Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹	Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹
(1) ² A'	0	50	4.28	4359	40	4.60	4244	(1) ² A''	9884	50	4.24	7816	40	4.47	7812
		180*	4.16	3232	180*	4.37	3043			180*	4.14	3718	170*	4.29	4042
(2) ² A'	1204	50	4.81	2833	50	5.20	2942	(2) ² A''	12141	50	4.28	6416	40	4.50	6346
		110*	5.43	1047	100*	5.60	1059			180*	4.23	4498	180*	4.61	3906
(3) ² A'	8570	50	4.39	6797	50	4.45	6799	(1) ⁴ A'	1204	60	5.46	853	60	5.60	810
		180*	4.54	3349	180*	5.01	3063			150	5.95	285	140*	6.14	290
(4) ² A'	9880	50	4.78	6530	50	4.99	6535	(2) ⁴ A'	9880	180*	5.95	286	180	6.14	291
		180*	4.12	3721	130*	4.58	3789			60*	4.12	3188	100	4.33	4095
(5) ² A'	10660	50	4.71	5528	50	5.05	5521	(3) ⁴ A'	10660	120	4.17	3597	180*	4.31	3899
		180*	5.10	3038	140*	5.08	3103			180*	4.17	3543	50	4.91	2129
(6) ² A'	11040	50	4.62	4219	50	4.91	4164	(1) ⁴ A''	9884	70*	5.80	1333	50	5.03	2138
		100*	4.82	2426	100*	4.90	2048			120	5.25	1857	70*	5.61	1583
		180	4.61	3215	180	4.62	2808			180*	5.24	1754	100	5.47	1901
										180*			180*	5.49	1701
										50	4.32	5072	50	4.39	5091
										180*	4.16	3539	170*	4.32	3901
										180			180	4.32	3902

и возбуждённых состояний Rb₂, которые находятся в области примерно 3.5–5.5 Å [34].

У ППЭ, соответствующей углу атаки в 10°, имеются несколько особенностей. Ожидается, что в области $R_{\text{Cs-Rb}} \approx R_e^{X^1\Sigma^+}$ наблюдается очень высокий максимум ($2.60479 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$). Однако существуют и два глубоких минимума — один в области 3.3, а другой в районе 5.4 Å. Несмотря на большую глубину данных минимумов (-140.75×10^6 и $-150.9 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$), данные конфигурации будут достижимы только в случае очень высокой энергии столкновений, так как при сближении атомов из бесконечности молекуле Rb₂Cs надо пройти стабильную конфигурацию $R_{\text{Cs-Rb}} = 8.7 \text{ Å}$ и $R_{\text{Rb-Rb}} = 4.4 \text{ Å}$, что как раз характерно для длины валентных связей между двумя атомами щелочных металлов. Чтобы выйти из этой геометрии путём дальнейшего сближения атакующего атома рубидия и дальнего атома димера, придётся сначала преодолеть потенциальный барьер в $26.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Интересное поведение наблюдается и у ППЭ, соответствующей углу атаки в 20°, где в области $R_{\text{Cs-Rb}} = 4.1 \text{ Å}$, наоборот, наблюдается глубокий минимум в $-61.4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Однако как и для предыдущего случая — чтобы попасть в этот потенциальный минимум, необходимо сначала преодолеть барьер в $26.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Поверхность потенциальной энергии, соответствующая углу атаки в 30°, начинает проявлять поведение,

характерное для всех более высоких углов атаки, для которых наблюдается один потенциальный минимум в области, где все три межъядерных расстояния остаются в области характерных равновесных расстояний для димеров щелочных металлов. Описанные особенности наблюдаются для всех исследованных состояний. Исключив теперь малые углы атаки в 10° и 20° как особые случаи, далее будем рассматривать только углы, начиная от 30° и заканчивая 180°.

Посмотрим теперь на особенности топологии ППЭ друг относительно друга при разных углах атаки. На рис. 3 представлены ППЭ налетания атома рубидия на димер RbCs со стороны рубидия (случай Rb+RbCs) при трёх разных углах атаки. При $\theta_{\text{Rb}} = 180^\circ$ наблюдается наибольшая степень вырождения: все состояния симметрии A'' совпадают с одним из состояний симметрии A' соответствующей мультиплетности. В частности, состояние (1)²A'' совпадает с состоянием (3)²A', кроме той области, где последнее квазипересекается с состоянием (4)²A', в которой совпадают (1)²A'' и (4)²A'. Аналогично, (2)²A'' совпадает с состояниями (5–7)²A', а состояние (3)²A'' совпадает с состояниями (7–9)²A' в разных областях $R_{\text{Rb-Rb}}$ (рис. 3, а). С квартетными состояниями наблюдается такая же картина: до квазипересечения состояний (1)⁴A' и (2)⁴A' состояние (1)⁴A'' совпадает с первым, а после квазипересечения — со вторым.

Таблица 4. Равновесные спектроскопические константы R_{\min}^A (Å), D_e^A (cm⁻¹) для трёхатомной системы Rb₂Cs при некоторых углах атаки θ_{\min}^A атома A = Rb, Cs димера RbCs третьим атомом Rb. T_e — значение ППЭ на диссоциационном пределе, соответствующем системе Rb₂Cs или RbCs+Rb с фиксированным межъядерным расстоянием R_e в димере RbCs. Выбранные углы атаки соответствуют либо минимуму на ППЭ, либо седловой точке по углу атаки (отмеченные символом *)

$R_e^{b\Pi} = 4.314 \text{ \AA}$																					
Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹	Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹						
(1) ² A'	0	60	5.05	1969	50	5.65	1882	(1) ² A''	9065	60	4.29	6494	60	4.40	6500						
		70*	4.68	1863	60*	5.06	1870	180*		4.15	2342	180*	4.38	1831							
		80	4.41	1884	70	4.62	1984	(2) ² A''		12748	60	4.81	5161	70	4.45	5174					
		180*	4.32	1378	180*	4.55	1251	180*			4.24	4025	130*	4.41	4401						
(2) ² A'	5097	40*	7.33	2510	30*	7.90	2539	(1) ⁴ A'	5097	70	5.02	1462	60	5.39	1450						
		70	4.24	5693	60	4.58	5824	180*		6.05	313	180*	6.22	319							
		120*	4.69	2535	100*	4.87	2510	(2) ⁴ A'		9063	30	7.85	1462	60*	7.23	533					
180	4.68	2681	180	4.83	2760	80*	6.39	521	120		4.70	1471									
70*	5.12	4631	60*	5.55	4624	140	4.56	1249	180*		4.82	985									
(3) ² A'	9063	90	4.49	4804	80	4.64	5050	180*	4.52	1217	(3) ⁴ A'	14425	60*	5.76	2843	70*	5.23	2836			
		180*	4.15	2342	180*	4.37	1832	70	5.10	2854			180	4.50	4505						
		70	4.64	5549	60	5.04	5561	80*	4.91	2848			(1) ⁴ A''	9065	60	5.06	2158	70	4.60	2197	
130*	4.72	3226	130*	4.96	3040	180	4.48	2988	180*	4.52	1217	180*			4.83	985					
180	4.72	3623	180	5.10	3298	100*	4.60	4535	60	4.63	6110	130			4.38	4651	100*	4.82	4179		
(4) ² A'	11174	40*	6.21	4233	30	7.71	4629	180*	4.25	4025	180	4.48	4434	(6) ² A'	12748	40*	7.71	1261	30*	8.19	1374
		70	4.31	5988	40*	6.99	4540	70	4.81	3482	60	5.26	3480								
		100*	4.60	4535	60	4.63	6110	120*	4.77	1309	100*	4.88	1251								
(5) ² A'	12744	130	4.38	4651	100*	4.82	4179	180	4.48	4434	180	5.02	2263	180	5.35	2112					
		180*	4.25	4025	180	4.48	4434														
		70	4.81	3482	60	5.26	3480														

При угле атаки в 90° все рассматриваемые выше вырождения снимаются, что хорошо видно из рис. 3, *b*. Стоит также отметить, что многие квазипересечения также либо вообще исчезают, либо смещаются. Например, состояния (1)⁴A' и (2)⁴A' не квазипересекаются вовсе, как и состояния (3)²A' и (4)²A'. Переходя к углу атаки в 60°, видим, наоборот, увеличение количества квазипересечений. Особо стоит выделить двухкратное квазипересечение основного состояния (1)²A' со следующим по энергии состоянием этой же симметрии (2)²A', одно из которых происходит вблизи положения равновесия обеих состояний. Это означает, что даже низшее по энергии основное состояние тримера Rb₂Cs нельзя рассматривать без учёта неадиабатических внутримолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим теперь полученные поверхности потенциальной энергии. На рис. 4 представлены результаты для основного (1)²A' состояния для (*a*) Rb+RbCs и (*b*) RbCs+Rb случаев налета атома рубидия, когда расстояния в димере RbCs фиксировано и равно равновесному расстоянию димера в состоянии X¹Σ⁺ в 4.427 Å. Кривые, представленные на верхних графиках, соответствуют сечениям с постоянным углом атаки

(т.е. вдоль горизонтальной линии поверхностей, представленных на нижних рисунках). Отметим, что для основного дублетного состояния (1)²A' равновесная геометрия соответствовала $R_e = 4.543 \text{ \AA}$, $R_{\text{Rb-Rb}} = 5.232 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{Cs}} = 70.3^\circ$, и, действительно, молекула Rb₂Cs имеет наиболее низкую энергию для случая (*b*) при угле атаки в 70°. Данная топология ППЭ является характерной для этой молекулы: для подавляющего большинства состояний наблюдается бумерангообразная яма, которая хорошо видна на этих графиках. Вертикальная часть расположена всегда вблизи $R_{\text{A-Rb}} = R_e$ (отмечена на графиках белой вертикальной линией), угол бумеранга расположен в диапазоне 60°–80°, далее наблюдается отклонённый вниз хвост, который при 30° близок к 8 Å. Последнее связано с характерными равновесными межъядерными расстояниями, которые наблюдаются в димерах щелочных металлов, как и отмечалось выше. В табл. 2 представлены положения минимумов и глубины ям ППЭ относительно первого диссоциационного предела для тех кривых, которые имеют локальный или глобальный минимум или представляют седловую точку по углу атаки.

Таблица 5. Спектроскопические константы R_{\min}^A (в Å), D_e^A (cm⁻¹) для трёхатомной системы Rb₂Cs при некоторых углах атаки θ_{\min}^A атома A = Rb, Cs димера RbCs третьим атомом Rb. T_e — это значение ППЭ на диссоциационном пределе, соответствующем системе Rb+RbCs или RbCs+Rb с фиксированным межъядерным расстоянием R_e в димере RbCs. Выбранные углы атаки соответствуют либо минимуму на ППЭ, либо седловой точке по углу атаки (отмеченные символом *)

$R_e^{A^1\Sigma^+} = 5.122\text{Å}$															
Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹	Состояние	T_e , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Rb}}$, deg	R_{\min}^{Rb} , Å	D_e^{Rb} , cm ⁻¹	$\theta_{\min}^{\text{Cs}}$, deg	R_{\min}^{Cs} , Å	D_e^{Cs} , cm ⁻¹
(1) ² A'	0	50 180*	5.13 4.22	2614 2013	60 180*	4.40 4.44	2640 1826	(1) ² A''	9263	60 180*	4.16 4.15	6982 2609	50 180*	4.52 4.29	7043 2420
(2) ² A'	3245	40* 60 110* 180	7.81 4.64 4.89 4.89	1931 5099 1933 2076	50 110* 180	4.98 5.09 5.04	4785 1931 2155	(2) ² A''	12746	50 180*	4.85 4.27	5659 4567	60 150* 180	4.33 4.58 4.59	5686 4645 4655
(3) ² A'	9258	50 60* 80 180*	5.73 5.38 4.43 4.63	5803 5140 5403 3039	40 50* 80 180*	6.62 6.00 4.46 5.04	5374 5241 5799 2693	(1) ⁴ A'	3245	60 170* 180	5.31 6.06 6.00	1192 309 310	60 160* 180	5.38 6.15 6.15	1211 313 314
(4) ² A'	9504	60 130* 180	4.89 4.29 4.19	5188 2580 2805	60 130* 180	5.00 4.58 4.50	5146 2233 2603	(2) ⁴ A'	9258	70* 140 180*	6.95 4.31 4.30	522 1993 1943	60* 110 180*	7.46 4.45 4.42	523 2334 1922
(5) ² A'	12179	40* 60 180*	7.29 4.61 4.26	4440 6947 4009	50 90* 120 180*	5.04 4.66 4.86 4.58	6655 4443 4546 4086	(3) ⁴ A'	12179	70* 110 180*	4.94 4.96 4.63	1758 2270 1706	30 60* 180	8.66 5.40 4.76	2256 1632 2768
(6) ² A'	12571	40* 70 110* 180	7.44 4.31 4.85 4.98	2313 4241 2415 3788	30* 50 100* 180	8.67 5.58 4.98 5.31	2542 4191 2256 3648	(1) ⁴ A''	9263	50 70* 80 180*	5.22 4.16 4.25 4.30	2959 2353 2402 1947	70 180*	4.38 4.42	2950 1925

В табл. 2–5 представлены глубины потенциальных ям, расстояния равновесия и диссоциационные пределы для отдельных сечений. Отметим, что для половины состояний наблюдаются глубокие (глубже 5000 cm⁻¹) потенциальные ямы. При этом для состояний (3)²A', (4)²A', (5)²A', (1)²A'', (2)²A'' таковые наблюдаются при всех четырёх значениях R_e , которые рассматривались в настоящей работе. Из таблиц видно также, что почти для всех состояний оптимальный угол атаки не зависит от того, на какой именно из атомов димера налетает атом Rb — оптимальный угол атаки остаётся в пределах 50°–80° или близок к углам, полученным при оптимизации геометрии. Во всех случаях (например, для состояния (3)²A'), когда наблюдается отличие между случаями (a) и (b), для конкретного состояния наблюдаются два минимума, и в зависимости от того, какой атом димера атакуется, первый или второй будет локальным или глобальным.

Ранее также отмечалось множество квазипересечений. Рассмотрим, как они выглядят на ППЭ и на сечениях для состояния (3)⁴A' при разных значениях R_e (рис. 5). Данное состояние квазипересекается с состоянием (4)⁴A' при $R_{\text{Cs-Rb}} \approx 6\text{Å}$, где на верхнем графике на рис. 5 виден излом. Также видно, что при изменении угла атаки точка квазипересечения сдвигается в об-

ласть больших межъядерных расстояний. На остальных графиках на этом рисунке показаны ППЭ при других значениях R_e (указаны на графиках). При меньших межъядерных расстояниях в димере (R_e) оптимальная геометрия молекулы Rb₂Cs линейна — это хорошо видно на втором графике сверху, где видна глубокая потенциальная яма с минимумом, расположенным при $\theta_{\text{Cs}} = 180^\circ$ и $R_{\text{Cs-Rb}} = 4.53\text{Å}$, глубиной более, чем 4000 cm⁻¹. Когда R_e увеличивается, увеличивается и расстояние $R_{\text{Cs-Rb}}$, при котором наблюдается минимум, что хорошо видно на рис. 5, где область минимума ППЭ сдвигается вместе с вертикальной белой линией. Также наблюдается существенное уменьшение глубины ямы и угла атаки, при которых наблюдается минимум на ППЭ.

4. Асимптотика ППЭ на диссоциационном пределе и разных значениях R_e

Ожидается, что 3D-функции ППЭ, соответствующие разным значениям равновесного расстояния R_e , сходятся к разным диссоциационным пределам, что хорошо можно видеть, сравнивая значения T_e , приведённые в табл. 2–5.

Таблица 6. Значения ППЭ на диссоциационном пределе $T_e^{\text{Rb}_2\text{Cs}}$, полученные для тримера относительно первого диссоциационного предела, а также суммы энергии димера RbCs и атома Rb $E^{\text{RbCs+Rb}}$, где атом Rb в основном состоянии $5s$ и димер в состоянии $X^1\Sigma^+$ соответствуют нулевому значению энергии

R_e , Å	Состояния Rb ₂ Cs	$T_e^{\text{Rb}_2\text{Cs}}$, cm ⁻¹	$E^{\text{RbCs+Rb}}$, cm ⁻¹	Состояния RbCs+Rb
4.314	(1) ² A'	0	0	X ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(2) ² A', (1) ⁴ A'	5097	5122	a ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(3) ² A', (2) ⁴ A', (1) ² A'', (1) ⁴ A''	9064	8960	b ³ Π+Rb(5s)
	(4) ² A'	11174	11141	A ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(5) ² A', (6) ² A', (2) ² A''	12744	12739	X ¹ Σ ⁺ +Rb(5p)
	(7) ² A', (3) ² A''	14054	13890	B ¹ Π+Rb(5s)
	(8) ² A'	14326	14294	C ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(9) ² A', (3) ⁴ A'	14425	14378	c ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
	4.427	(1) ² A'	0	0
(2) ² A', (1) ⁴ A'		4861	4895	a ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
(3) ² A', (2) ⁴ A', (1) ² A'', (1) ⁴ A''		9085	8989	b ³ Π+Rb(5s)
(4) ² A'		10903	10889	A ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
(5) ² A', (6) ² A', (2) ² A''		12736	12739	X ¹ Σ ⁺ +Rb(5p)
(7) ² A', (3) ² A''		13959	13800	B ¹ Π+Rb(5s)
(8) ² A', (3) ⁴ A'		14057	14011	c ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
(9) ² A'		14098	14065	C ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
5.122		(1) ² A'	0	0
	(2) ² A', (1) ⁴ A'	3245	3301	a ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(3) ² A', (2) ⁴ A', (1) ² A'', (1) ⁴ A''	9258	9160	b ³ Π+Rb(5s)
	(4) ² A'	9504	9481	A ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(5) ² A', (3) ⁴ A'	12179	12138	c ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(6) ² A'	12571	12546	C ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
	(7) ² A', (8) ² A', (2) ² A''	12746	12739	X ¹ Σ ⁺ +Rb(5p)
	(9) ² A', (3) ² A''	13292	13150	B ¹ Π+Rb(5s)
	6.219	(1) ² A'	0	0
(2) ² A', (1) ⁴ A'		1204	1255	a ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
(3) ² A'		8570	8570	A ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
(4) ² A', (2) ⁴ A', (1) ² A'', (1) ⁴ A''		9880	9783	b ³ Π+Rb(5s)
(5) ² A', (3) ⁴ A''		10660	10610	c ³ Σ ⁺ +Rb(5s)
(6) ² A'		11040	11005	C ¹ Σ ⁺ +Rb(5s)
(7) ² A'', (2) ² A''		12141	12040	B ¹ Π+Rb(5s)
(8) ² A', (9) ² A', (3) ² A''		12747	12739	X ¹ Σ ⁺ +Rb(5p)

Данные значения T_e должны на диссоциационном пределе соответствовать системе Rb+RbCs, в котором межъядерное расстояние равно R_e . На рис. 6 показаны кривые потенциальной энергии молекулы RbCs, вертикали на рисунке отмечают положения равновесия, а их длина

равна энергии возбуждения атома рубидия из основного состояния в первое возбужденное состояние $5p$.

Отметим здесь характерные особенности поведения парных межатомных потенциалов димеров щелочных металлов: состояния $b^3\Pi$ и $X^1\Sigma^+$ имеют очень близкие положения равновесия; наблюдается пересечение состояний $b^3\Pi$ и $A^1\Sigma^+$ вблизи положения равновесия последнего; внедрение (провал) состояния $C^1\Sigma^+$, сходящегося к третьему диссоциационному пределу, в область энергий, в которой расположены состояния, сходящиеся ко второму пределу.

Таким образом, следует ожидать, что некоторые ППЭ, исследованные в предыдущем разделе и полученные при разных R_e , будут сходиться к диссоциационным пределам, соответствующим разным состояниям системы димер+атом. Поскольку вырожденность состояний должна сохраняться, мы можем ожидать, что к пределам, соответствующим системе, где димер находится в возбужденном состоянии с симметрией Σ^+ и атом в основном состоянии, будут сходиться только состояния A' . Если, с другой стороны, димер на диссоциационном пределе находится в состоянии Π , то мы ожидаем увидеть как A' , так и A'' -состояния тримера, сходящиеся к данному значению. Если димер находится в синглетном состоянии — для трёхатомной системы на диссоциационном пределе будут наблюдаться только дублетные состояния. А если димер находится в триплетном состоянии, то к этому диссоциационному пределу будут сходиться как дублетные, так и квартетные состояния тримера. К пределу, который соответствует димеру в основном состоянии и возбужденному атому $s \rightarrow p$, должны стремиться три дублетных состояния тримера, при этом два должны быть симметрии A' , соответствующие лежащим в плоскости молекулы p -орбитали, и одно A'' -состояние, соответствующее перпендикулярной p_z -орбитали. Описанные качественные закономерности ППЭ проиллюстрированы в табл. 6.

В этой же таблице представлены асимптотические значения ППЭ на диссоциационном пределе, полученные в результате расчёта, и список состояний, которые сходятся к соответствующим значениям. Им сопоставлены значения энергий димера RbCs при соответствующих R_e или энергия возбуждения атома рубидия $\text{Rb}(5s) \rightarrow \text{Rb}(5p)$. Для значений $R_e = 4.314, 4.427, 5.122, 6.219$ Å средняя разность между значениями для тримера и значениями для системы димер+атом составляет 51, 44, 40 и 34 cm⁻¹. При этом минимальное отклонение наблюдается при всех R_e для диссоциационного предела, соответствующего возбуждению атома рубидия $\text{Rb}(5s) \rightarrow \text{Rb}(5p)$ с димером в основном состоянии, где максимальное отклонение составляет всего 7 cm⁻¹ для $R_e = 5.122$ Å. Максимальное отклонение для всех R_e наблюдается для состояний, которые сходятся к пределам $B^1\Pi+\text{Rb}(5s)$ и $b^3\Pi+\text{Rb}(5s)$ и где результаты для тримера превышают значения, полученные для системы димер+атом на 164 и 104, 159 и 96, 142 и 98, 101

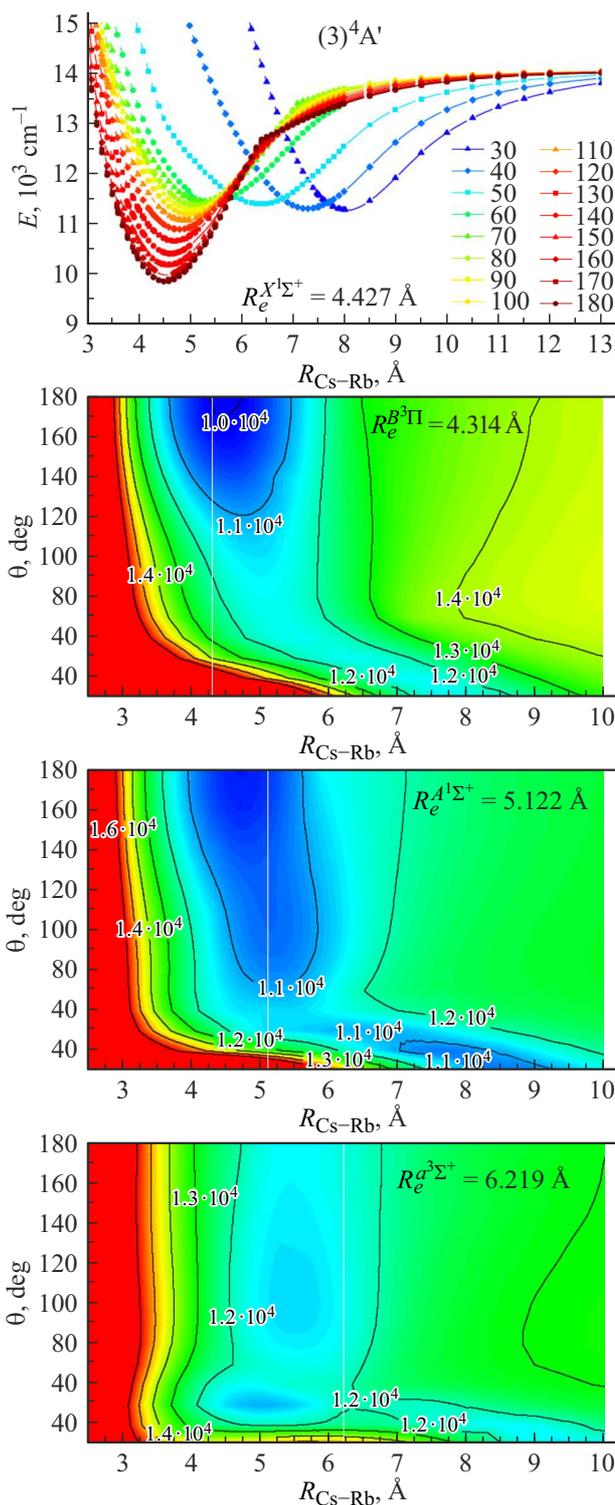


Рис. 5. ППЭ состояния $(3)^4A'$ тримера Rb_2Cs в случае $RbCs+Rb$ при разных R_e , соответствующих равновесным расстояниям в димере $RbCs$ состояний $X^1\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $A^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$ (сверху вниз). Белые вертикальные линии соответствуют положениям, когда расстояние между налетаемым и атакуемым атомами равно R_e . Каждый контур соответствует шагу по энергии в 1000 cm^{-1} . В качестве нуля энергии здесь взято значение, к которому сходится состояние $(1)^2A'$ при $R_{Cs-Rb} \rightarrow \infty$, когда $R_e = 4.427\text{ Å}$.

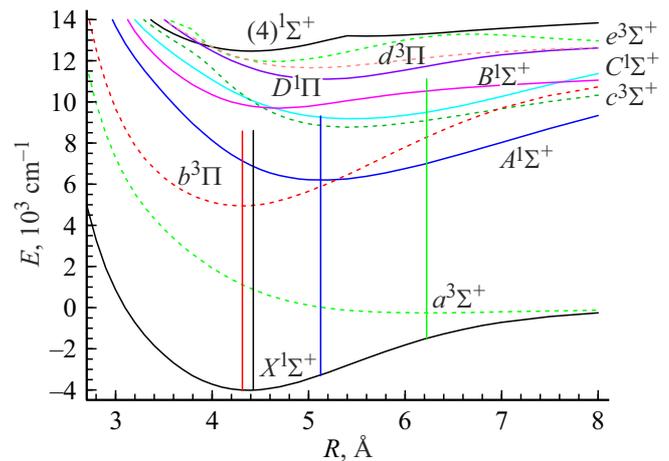


Рис. 6. Кривые потенциальной энергии для димера $RbCs$ в зависимости от межъядерного расстояния. Слева направо, вертикальные линии отмечают положения равновесных состояний $R_e = 4.314, 4.427, 5.122, 6.219\text{ Å}$ минимумов состояний $b^3\Pi$, $X^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$ и $a^3\Sigma^+$ соответственно. Длина вертикальных линий соответствует энергии возбуждения атома рубидия $Rb(5s) \rightarrow Rb(5p)$ в 12739 cm^{-1} [31].

и 97 cm^{-1} соответственно. Полученные отклонения характерны для систем, состоящих из атомов щелочных металлов. В предыдущих работах [24–26,35], где проводились аналогичные расчёты двухатомных молекул щелочных металлов, показано, что такие расчёты нерелятивистских потенциальных энергий (до уточнения кривых путём учёта спин-орбитального взаимодействия), тем не менее дают ошибку не более колебательного кванта соответствующего состояния, несмотря на то, что спин-орбитальное взаимодействие в молекулах, содержащих атомы Cs и Rb уже вполне существенное. Очевидно, что для наиболее точного описания состояний данной системы необходимо ввести поправку на спин-орбитальное взаимодействие, однако так как экспериментальные данные для этой системы пока отсутствуют, было принято решение не проводить неадиабатический анализ состояний в рамках данного исследования. Таблица 6 также даёт возможность определить примерный порядок ошибки полученных ППЭ. Как говорилось выше, максимальное отклонение асимптотического значения для тримера в пределе димер+атом от расчётов димера напрямую равно 164 cm^{-1} , что сопоставимо со средними ошибками $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, наблюдаемыми при расчёте кривых потенциальной энергии димеров щелочных металлов по сравнению с экспериментом [24,35]. Как следствие, можно ожидать, что средняя ошибка полученных поверхностей не превышает 100 cm^{-1} , а погрешность в определении равновесных геометрических параметров составит примерно $0.02\text{--}0.05\text{ Å}$.

На рис. 6, как и в табл. 6, хорошо видно, что при разных значениях R_e наблюдается разная последовательность диссоциационных пределов в соответствии с последовательностью электронных уровней в димере

RbCs при разных межъядерных расстояниях. Например, глядя на вертикальный срез на рис. 6 при межъядерном расстоянии 5.122 Å, соответствующем равновесному расстоянию димера RbCs, находящегося в состоянии $A^1\Sigma^+$, видим, что в тримере будут три диссоциационных предела, лежащих примерно на 12500 cm^{-1} : два из них будут соответствовать комбинации возбуждённый димер (в состояниях $c^3\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+$) + атом в основном состоянии, и один диссоциационный предел — комбинации димер в основном состоянии + возбуждённый в состоянии $5p$ атом Rb. Отметим здесь важный момент: состояние $C^1\Sigma^+$ на диссоциационном пределе трёх изолированных атомов сходится к $Rb(5s) + Rb(5s) + Cs(6p)$ в отличие от остальных уровней, которые сходятся к диссоциационному пределу $Rb(5p) + Rb(5s) + Cs(6s)$. Это означает, что для правильного описания поведения ППЭ возбуждённых состояний тримеров невозможно выделить (изолировать) состояния, сходящиеся ко второму и третьему диссоциационным пределам, а наоборот, их необходимо описывать одновременно.

5. Заключение

В результате неэмпирических квантово-химических расчетов электронной структуры для основного и ряда возбуждённых дублетных и квартетных состояний гетероядерной молекулы Rb_2Cs были получены 3D-поверхности потенциальной энергии сближения атома Rb к димеру RbCs как со стороны атома Cs, так и со стороны атома Rb под разными углами атаки, варьируемыми в диапазоне от 10° до 180° . Установлено, что основное электронное состояние молекулы Rb_2Cs ($1^2A'$ квазипересекается с первым возбуждённым ($2^2A'$ вблизи равновесной геометрии первого, вследствие чего основное состояние этого тримера не может быть описано в рамках общепринятого адиабатического приближения. Для всех 12 исследованных состояний были определены равновесные геометрии, которые, как оказалось, относятся к точечной группе симметрии C_{2v} . При этом для всех геометрий, кроме линейной, равновесной оказалась геометрия равнобедренного треугольника, где расстояния между атомом Cs и каждым атомом Rb совпадают.

Полученные в данной работе ППЭ могут быть использованы для строгого квантового расчёта сечений столкновений (в зависимости от уровня) и констант скоростей реакций димера RbCs с атомом Rb. Напомним, что именно эти реакции являются одной из основных причин потери концентрации (разрушения) димеров щелочных металлов в соответствующем атомно-молекулярном конденсате Бозе—Эйнштейна. Рассчитанные ППЭ могут понадобиться в дальнейшем для прецизионного анализа ровибронной структуры тримера Rb_2Cs путем решения с ними 3D-колебательно-вращательного уравнения Шредингера. Полученные в результате численного решения ровибронные энергии и волновые функции могут быть использованы (совместно с рассчитанными

поверхностями собственных дипольных моментов состояний, дипольных моментов электронных переходов, а также неадиабатических спин-орбитальных матричных элементов) для прогнозирования оптимальных путей оптического синтеза и охлаждения молекул Rb_2Cs .

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] B.R. Heazlewood, T.P. Softley. *Nat. Rev. Chem.*, **5**, 125–140 (2021). DOI: 10.1038/s41570-020-00239-0
- [2] M.G. Hu, Y. Liu, M.A. Nichols, L. Zhu, G. Quémener, O. Dulieu, K.K. Ni. *Nat. Chem.*, **13** (May), 435–440 (2021). DOI: 10.1038/s41557-020-00610-0
- [3] M. Gacesa, J.N. Byrd, J. Smucker, J.A. Montgomery, R. Côté. *Phys. Rev. Res.*, **3** (2), 1–14 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.023163
- [4] R. Sawant, J.A. Blackmore, P.D. Gregory, J. Mur-petit, D. Jaksch, J. Aldegunde, J.M. Hutson, M.R. Tarbutt, S.L. Cornish. *New J. Phys.*, **22**, 013027 (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/ab60f4
- [5] A. Kruckenhauser, L.M. Sieberer, L. De Marco, J.R. Li, K. Matsuda, W.G. Tobias, G. Valtolina, J. Ye, A.M. Rey, M.A. Baranov, P. Zoller. *Phys. Rev. A*, **102** (2), 1–19 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.102.023320
- [6] J. Klos, H. Li, E. Tiesinga, S. Kotochigova. *New J. Phys.*, **24** (2), 025005 (2022). DOI: 10.1088/1367-2630/ac50ea
- [7] M. Karra, K. Sharma, B. Friedrich, S. Kais, D.R. Herschbach. *J. Chem. Phys.*, **144** (9) (2016). DOI: 10.1063/1.4942928
- [8] P.D. Gregory, J.A. Blackmore, F.M. D, L.M. Fernley, S.L. Bromley, J.M. Hutson, S.L. Cornish. *New J. Phys.*, **23** (12), 125004 (2021). DOI: 10.1088/1367-2630/ac3c63
- [9] B. Zhu, B. Gadway, J. Schachenmayer, M.L. Wall, K.R.A. Hazzard, B. Yan, S.A. Moses, J.P. Covey, D.S. Jin, J. Ye, M. Holland, A.M. Rey. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 070404 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.070404
- [10] L. Anderegg, S. Burchesky, Y. Bao, S.S. Yu, T. Karman, E. Chae, K.K. Ni, W. Ketterle, J.M. Doyle. *Science*, **373** (August), 779-782 (2021). DOI: 10.1126/science.abg9502
- [11] E.A. Pazyuk, A.V. Zaitsevskii, A.V. Stolyarov, M. Tamanis, R. Ferber. *Rus. Chem. Rev.*, **84** (10), 1001–1020 (2015). DOI: 10.1070/RCR4534
- [12] T.A. Isaev. *Physics Uspekhi*, **190** (03), 313–328 (2020). DOI: 10.3367/ufnr.2018.12.038509
- [13] L. Kranabetter, H.H. Kristensen, C.A. Schouder, H. Stapelfeldt. *J. Chem. Phys.*, **160** (13), 1–7 (2024). DOI: 10.1063/5.0200389
- [14] J. Schnabel, T. Kampschulte, S. Rupp, J.H. Denschlag, A. Köhn. *Phys. Rev. A*, **103** (2), 022820 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevA.103.022820

- [15] 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
- [16] M.D. Frye, J.M. Hutson. *New J. of Phys.*, **23** (12) (2021). DOI: 10.1088/1367-2630/ac3ff8
- [17] H. Jing, J. Cheng, P. Meystre. *Phys. Rev. A*, **77** (4), 1–8 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevA.77.043614
- [18] V. Olaya, J. Perez-Ríos, F. Herrera. *Phys. Rev. A*, **101** (3), 1–12 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.101.032705
- [19] M. Śmiałkowski, M. Tomza. *Phys. Rev. A*, **101** (1) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.101.012501
- [20] P. Soldán. *Phys. Rev. A*, **82** (3), (2010). DOI: 10.1103/PhysRevA.82.034701
- [21] T.V. Tscherebul, G. Barinovs, J. Kłos, R.V. Krems. *Phys. Rev. A*, **78**, 022705 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevA.78.022705
- [22] P.S. Zuchowski, J.M. Hutson. *Phys. Rev. A*, **81** (6), 060703 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevA.81.060703
- [23] M. Tomza, K.W. Madison, R. Moszynski, R.V. Krems. *Phys. Rev. A*, **88**, 050701(R) (2013). DOI: 10.1103/PhysRevA.88.050701
- [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. Bormotova, S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (3), 1889–1896 (2018). DOI: 10.1039/C7CP05548J
- [26] 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
- [27] E.A. Бормотова, А.С. Лихарев, А.В. Столяров. *Опт. и спектр.*, **131** (9), 1163–1172 (2023). DOI: 10.61011/OS.2024.07.58893.6426-24
- [28] I.S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll. *J. Chem. Phys.*, **122** (10), 104103 (2005). DOI: 10.1063/1.1856451
- [29] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3297 (1984). DOI: doi:10.1063/1.447083
- [30] A. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.V. Stolyarov, E. Eliav. *Phys. Rev. A*, **96** (2), 1–9 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevA.96.022516
- [31] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database, NIST, Gaithersburg, MD. (2023). <https://physics.nist.gov/asd>
- [32] H. Werner, P. Knowles, G. Knizia, F. Manby, M. Schütz, 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>
- [33] A. Allouche, M. Korek, K. Fakhreddin, A. Chaalan, M. Dagher, F. Taher, M. Aubert-Frécon. *J. Phys. B*, **23**, 2307–2316 (2000). DOI: 10.1088/0953-4075/33/12/312
- [34] J. Lozeille, A. Fioretti, C. Gabbanini, Y. Huang, H.K. Pechkis, D. Wang, P.L. Gould, E.E. Eyler, W.C. Stwalley, M. Aymar, O. Dulieu. *Eur. Phys. J. D*, **39** (2), 261–269 (2006). DOI: 10.1140/epjd/e2006-00084-4
- [35] 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