


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Козлов Сергей Владимирович

**Моделирование
энергетических и радиационных характеристик
возбуждённых электронных состояний
молекулы KRb**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работы выполнены на кафедре физической химии в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

*Пазюк Елена Александровна,
доктор физико-математических наук, доцент*

Официальные оппоненты:

*Бучаченко Алексей Анатольевич,
доктор физико-математических наук, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования “Сколковский институт науки и технологий”, центр науки и технологии в энергетике, профессор*

*Петров Александр Николаевич,
доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение “Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, отделение перспективных разработок, ведущий научный сотрудник*

*Соломоник Виктор Геннадьевич,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ивановский государственный химико-технологический университет”, кафедра физики, ведущий научный сотрудник*

Защита диссертации состоится 11 декабря 2020 г. в 17:00 на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 199991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удалённом интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС “ИСТИНА”: <https://istina.msu.ru/dissertations/330020026/>

Автореферат разослан 10 ноября 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



М.И. Шилина

1 Общая характеристика работы

Актуальность темы работы и степень её разработанности. Бурное развитие возможностей лазерной техники в сочетании с современными методами лазерной спектроскопии высокого и сверхвысокого (субдоплеровского) разрешения позволило надёжно регистрировать и прецизионно измерять положение и интенсивности ровибронных переходов двухатомных молекул в газовой фазе. Достигнутый прогресс в экспериментальных методах существенно расширил практические возможности использования молекулярной спектроскопии при решении диагностических задач высокотемпературных газовых сред, оптики атмосферы, фотоники и ультрахолодной химии, где ключевую роль играют именно малоатомные молекулы. Однако извлечение достоверной информации об энергетических и радиационных свойствах исследуемых молекул на основании анализа высокоточных экспериментальных данных до сих пор остаётся нетривиальной научной задачей, так как требует детального квантовомеханического моделирования структурно-динамических свойств молекул на уровне, сопоставимом с точностью спектральных измерений.

С теоретической точки зрения адекватное описание и достоверное прогнозирование характеристик возбуждённых электронных состояний требует явного учёта неадиабатических взаимодействий и, как следствие, построения спектроскопических моделей, которые позволяют учесть большинство внутримолекулярных возмущений с помощью минимального набора физически значимых параметров, однозначно связанных с электронным строением молекулы. Для эффективного решения этой задачи необходимо совместное использование результатов неэмпирических расчетов и экспериментальных данных о структуре и динамике колебательно-вращательных уровней исследуемых электронно-возбуждённых состояний в рамках решения обратной спектроскопической задачи. Такой подход был успешно реализован при оптимизации лазерных методов синтеза и охлаждения молекулярных ансамблей до сверхнизких температур (1 мК), основанных на многоступенчатых циклах оптической конверсии с участием так называемых “промежуточных” (возбуждённых) ровибронных состояний синтезируемых молекул [1, 2].

Одними из наиболее перспективных молекулярных объектов для построения устойчивых ультрахолодных ансамблей оказались гетероядерные димеры щелочных металлов, среди которых особо выделяется молекула KRb. Уникальная близость первых возбуждённых состояний атомов K и Rb обуславливает чрезвычайно высокую плотность электронных состояний различной мультиплетности. С одной стороны, это значительно облегчает задачу поиска промежуточных взаимно возмущённых молекулярных уровней, необходимых для эффективной реализации схем лазерного синтеза

ультрахолодных молекул [1, 2], а с другой требует разработки и реализации новых методов неадиабатического анализа, учитывающих в полной мере влияние спин-орбитальных, электронно-вращательных и других неадиабатических взаимодействий.

Целью данной работы является разработка неадиабатических моделей описания и прогнозирования энергетических и радиационных свойств электронно-возбуждённых состояний молекулы KRb на экспериментальном (спектроскопическом) уровне точности. **Объектом исследования** является электронная структура молекулы KRb. **Предмет исследования** – энергетические и радиационные характеристики электронно-возбуждённых состояний молекулы KRb. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- выполнить расчёт электронной структуры молекулы KRb, используя наиболее точные неэмпирические методы моделирования многоэлектронных систем, как с полным учётом релятивистских эффектов, так и в скалярно-релятивистском приближении с последующим включением спин-орбитальных взаимодействий в рамках теории возмущений
- определить достоверные структурно-динамические параметры ряда возбуждённых электронных состояний молекулы KRb путем решения обратной спектроскопической задачи в различных вариантах редуцированного метода связанных колебательных каналов.

Научная новизна. В рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов разработаны самосогласованные модели неадиабатического описания энергетических и радиационных свойств локально и регулярно возмущённых электронных состояний молекулы KRb на экспериментальном (спектроскопическом) уровне точности.

На основе впервые рассчитанных неэмпирических матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий, а также имеющихся прецизионных спектральных данных решена обратная спектроскопическая задача и определены надежные наборы структурно-динамических параметров взаимно возмущённых $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+ \sim B^1, D^1, b^3, d^3\Pi$ состояний молекулы KRb.

Теоретическая и практическая значимость. Продемонстрирована возможность прецизионного моделирования энергетических и радиационных характеристик возмущённых электронных состояний двухатомных молекул в рамках самосогласованных неадиабатических моделей, базирующихся на учёте сильных локальных взаимодействий методом связанных колебательных каналов и эффективном рассмотрении регулярных взаимодействий с удалёнными состояниями методом контактных преобразований Ван Флека. Полученные в работе неэмпирические данные об электрон-

ной структуре позволяют оценить поведение структурно-динамических характеристик взаимодействующих электронных состояний молекулы KRb в широком диапазоне межъядерных расстояний и энергий электронно-колебательно-вращательного возбуждения. Оптимизированные в ходе решения обратной спектроскопической задачи структурно-динамические параметры молекулы KRb могут быть использованы как для анализа уже имеющихся экспериментальных данных, так и для эффективного планирования новых экспериментов.

Положения, выносимые на защиту:

- Неадиабатические спектроскопические модели, построенные в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов, дают возможность адекватно учесть локальные и регулярные внутримолекулярные возмущения, наблюдаемые в электронных состояниях молекулы KRb, на экспериментальном уровне точности.
- Высокоточные неэмпирические расчёты электронной структуры молекулы KRb позволяют получить начальное приближение для функций потенциальной энергии и электронных матричных элементов неадиабатические взаимодействия с точностью, достаточной для однозначной интерпретации прецизионных спектроскопических данных о возмущенных электронных состояниях.

Личный вклад автора заключается в проведении неэмпирических расчётов с использованием релятивистских и скалярных релятивистских моделей, выборе, подготовке и апробации моделей для анализа исследуемых электронновозбуждённых состояний, решении обратной спектроскопической задачи для определения достоверных энергетических и радиационных характеристик исследуемых состояний. Диссертантом совместно с научным руководителем и соавторами проанализированы результаты исследований и подготовлены публикации по теме работы.

Достоверность результатов подтверждается сопоставлением полученных результатов со всеми доступными экспериментальными и расчётными молекулярными данными, а также с прецизионными атомными характеристиками, определяющими энергетические и радиационные свойства на диссоциационных пределах.

Апробация результатов и публикации. Материалы работы представлены в 8 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности. Результаты апробированы на 3 стендовых и 2 устных докладах на всероссийских и международных конференциях: 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Prague, 2016), XXV

Съезд по спектроскопии (Троицк, 2016), 49th European Group on Atomic Systems conference (Durham, 2017), XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов” (Москва, 2018) и VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул (Иваново, 2018).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти основных глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков, 20 таблиц и 159 библиографические ссылки.

2 Содержание работы

Во **введении** отражена актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость, описана апробация результатов.

В **главе 1** кратко изложены основные теоретические положения о структуре электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) уровней двухатомных молекул. Рассмотрены различные варианты нулевого приближения электронного гамильтониана молекулы (нерелятивистское и релятивистское, адиабатическое и диабатическое), а также неадиабатические взаимодействия, которые необходимо учитывать для прецизионного описания характеристик ровибронных уровней.

В **главе 2** рассмотрены квантовохимические методы расчёта электронной структуры димеров щелочных металлов. Отдельное внимание уделено использованию скалярно-релятивистских и двухкомпонентных основных псевдопотенциалов и основных поляризационных потенциалов для моделирования соединений “тяжёлых” атомов.

Глава 3 посвящена методам решения прямой и обратной спектроскопических задач для взаимодействующих электронных состояний двухатомных молекул. Наиболее общим методом поиска энергий и волновых функций взаимодействующих состояний является метод связанных колебательных каналов, в рамках которого решается система связанных радиальных уравнений:

$$\left[-\mathbf{I} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \mathbf{V}(R; \mu, J) - \mathbf{I} E^{CC} \right] \Phi(R) = 0, \quad (1)$$

где R – межъядерное расстояние, μ – приведённая масса молекулы, J – вращательное квантовое число, E^{CC} – неадиабатическая энергия ровибронного уровня и $\Phi(R) = \begin{pmatrix} \phi_1(R) \\ \dots \\ \phi_n(R) \end{pmatrix}$ – n -компонентная волновая функ-

ция, условие нормировки для которой $\phi_1^2 + \dots + \phi_n^2 = 1$. Число n соответствует числу взаимодействующих электронных состояний. Матрица потенциальной энергии $\mathbf{V}(R; \mu, J)$ представляет собой симметричную матрицу $n \times n$, диагональными элементами которой являются функции потенциальной энергии ($U_i(R)$) рассматриваемых состояний, а недиагональными – матричные элементы неадиабатического взаимодействия ($V_{ij}(R)$) между данными состояниями ($i, j = 1, \dots, n$).

Предложен физически обоснованный способ редукции количества явно рассматриваемых электронных состояний, основанный на преобразовании исходной матрицы \mathbf{V} ($n \times n$) к матрице $\tilde{\mathbf{V}}$ ($\tilde{n} \times \tilde{n}$, $\tilde{n} < n$) с использованием аппарата квазивырожденной теории возмущений (метода контактных преобразований ван Флека). Диагональные элементы преобразованной матрицы имеют следующий вид:

$$\tilde{U}_i(R) = U_i(R) + V_{ii}(R) + \sum_k \frac{V_{ik}^2(R)}{U_i(R) - U_k(R)}, \quad (2)$$

а недиагональные:

$$\tilde{V}_{ij}(R) = V_{ij}(R) + \frac{1}{2} \sum_k \frac{V_{ik}(R)V_{kj}(R)}{U_i(R) - U_k(R)} + \frac{V_{ik}(R)V_{kj}(R)}{U_j(R) - U_k(R)} \quad (3)$$

Здесь $i, j = 1, \dots, \tilde{n}$, а $k = \tilde{n} + 1, \dots, n$. Уменьшение числа явно рассматриваемых состояний позволяет решить обратную задачу при ограниченном наборе экспериментальных данных.

Описан эффективный способ решения обратной спектроскопической задачи для взаимодействующих электронных состояний, который заключается в оптимизации непосредственно функций потенциальной энергии и матричных элементов неадиабатического взаимодействия на основании экспериментальных значений энергий ровибронных состояний. Рассмотрены варианты аналитической аппроксимации этих функций, которая необходима для применения эффективных численных алгоритмов оптимизации.

В главе 4 собрана и проанализирована информация о современном состоянии теоретических и экспериментальных исследований электронных состояний молекулы KRb. На рисунке 1 показана схема электронных состояний молекулы KRb, сходящих ко второму и третьем диссоциационным пределам [3], заштрихованные области соответствуют экспериментально исследованным интервалам энергии возбуждения.

Глава 5 посвящена описанию проведённых исследований и обсуждению полученных результатов.

В разделе 5.1 описана методика неэмпирических расчётов, выполненных в рамках двух подходов:

- скалярно-релятивистский расчёт методом полного конфигурационного взаимодействия для двухэлектронной (валентной) подсистемы и

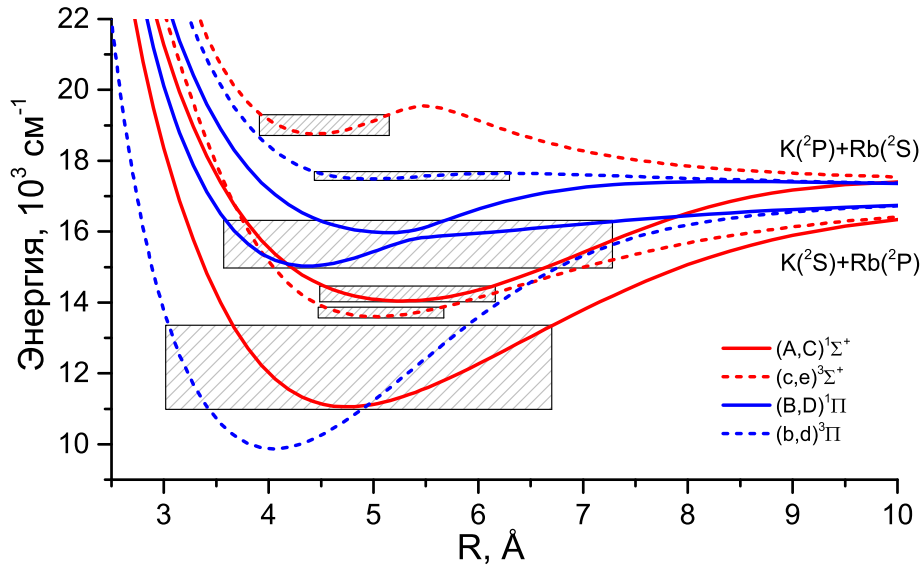


Рис. 1: Схема электронных состояний молекулы KRb, сходящихся ко второму и третьем диссоциационным пределам [3]. Заштрихованные области соответствуют экспериментально исследованным интервалам электронного возбуждения.

описанием остовно-валентных корреляций при помощи поляризационных потенциалов с последующим учётом спин-орбитальных эффектов в рамках теории возмущений (пакет MOLPRO);

- релятивистский расчёт методом связанных кластеров в пространстве Фока с явной корреляцией 2 валентных и 16 субвалентных электронов (пакет DIRAC).

Все расчёты выполнены с так называемыми small core псевдопотенциалами, которые предполагают явное описание не только валентной оболочки, но и нижележащих (субвалентных) $(n - 1)s$ и $(n - 1)p$ уровней. В работе использовали два набора остовных псевдопотенциалов ([4] и [5, 6]) с соответствующими базисными наборами, расчёты проведены в интервале межъядерных расстояний 2–35 Å.

В рамках обоих подходов получены функции потенциальной энергии, которые согласуются между собой и с литературными данными. Рассчитанные с использованием этих функций равновесные межъядерные расстояния и энергии электронного возбуждения отличаются от соответствующих литературных данных на 1–2% от абсолютных значений.

В скалярно-релятивистских расчётах также получены функции собственных дипольных моментов, дипольных моментов электронных переходов и матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между всеми состояниями, сходящимися к первым трём диссоциационным пределам. Для оценки достоверности этих

результатов были использованы высокоточные атомные данные, определяющие величины матричных элементов на диссоциационных пределах. Величина отклонения в данном случае составляет 3-7%.

Особое внимание уделено состояниям $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$, для которых из-за близости диссоциационных пределов $K(^2S)+Rb(^2P)$ и $K(^2P)+Rb(^2S)$ неадиабатическое взаимодействие играет существенную роль. В адиабатическом представлении эти состояния связаны матричным элементом радиального взаимодействия

$$B = \langle \Phi_m^{el} | \partial / \partial R | \Phi_n^{el} \rangle, \quad (4)$$

который характеризуется резкой зависимостью от межъядерного расстояния в области квазипересечения (см. рисунок 2b). Альтернативным подходом является использование квазиадиабатического (далее – диабатического) представления, когда между состояниями возникает ненулевой матричный элемент электростатического взаимодействия:

$$E^d = \langle \Phi_m^{el} | H_{el} | \Phi_n^{el} \rangle \quad (5)$$

Адиабатические и диабатические состояния связаны унитарным преобразованием:

$$\begin{pmatrix} U_1^d & E_{12}^d \\ E_{12}^d & U_2^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & -\sin \Theta \\ \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{ad} & 0 \\ 0 & U_2^{ad} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta \\ -\sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где U^{ad} и U^d – адиабатические и диабатические функции потенциальной энергии, соответственно.

Для рассматриваемых электронных состояний матричные элементы радиального (B) и электростатического (E^d) взаимодействия, а также угол унитарного преобразования (Θ) вычислены с использованием пакета MOLPRO в диапазоне 2 – 25 Å (см. рисунки 2b и 2c). Неэмпирические функции аппроксимированы аналитическими зависимостями, обладающими корректным асимптотическим поведением. Угол унитарного преобразования, связывающий адиабатические и диабатические термы, может быть выражен как [7]

$$\Theta = \frac{1}{2} \operatorname{arccctg} \left[-\frac{R - R_c}{w} \right], \quad (7)$$

а связанный с ним матричный элемент радиального взаимодействия есть

$$B = \frac{\partial \Theta}{\partial R} = \frac{w/2}{(R - R_c)^2 + w^2} \quad (8)$$

Здесь R_c – точка пересечения диабатических термов, а w – параметр, определяемый относительным расположением диабатических термов и величиной матричного элемента электростатического взаимодействия. Результаты аппроксимации приведены в таблице 1.

Таблица 1: Параметры угла унитарного преобразования, полученные при аппроксимации неэмпирических значений B и Θ функциями (8) и (7).

	$R_c, \text{Å}$	$w, \text{Å}$
B	5.364	0.1998
Θ	5.364	0.1971
Среднее	5.364	0.1985

С использованием усреднённых значений параметров R_c и w был получен угол унитарного преобразования, и к диабатическому виду были приведены функции потенциальной энергии (см. рисунок 2а), собственных дипольных моментов, дипольных моментов электронных переходов (рисунок 2d) и матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия, связывающих эти электронные состояния с другими.

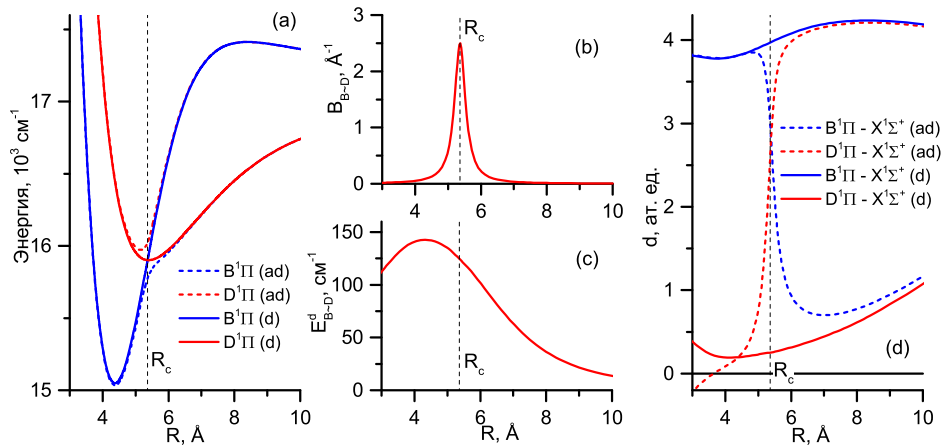


Рис. 2: (а) Диабатические (U^d) и адиабатические (U^{ad}) функции потенциальной энергии $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$ состояний; (б) связывающий адиабатические состояния матричный элемент B ; (с) связывающий диабатические состояния матричный элемент E^d ; (д) диабатические и адиабатические дипольные моменты электронных переходов $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ и $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$.

В диабатическом представлении потенциальная энергия и матричные элементы обладают более гладкой радиальной зависимостью, что упрощает решение обратной спектроскопической задачи.

Раздел 5.2 посвящён решению обратной спектроскопической задачи для взаимодействующих состояний $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$ и анализу радиационных характеристик этого комплекса. Для поиска энергий и волновых функций ровибронных состояний использовали метод связанных колебательных каналов, в матрицу потенциальной энергии были непосредственно включены диабатические функции потенциальной энергии и связывающий эти состояния матричный элемент электростатического взаимодействия (см. рисунки 2а и 2с):

$$\begin{aligned}
V_1 &= U_{B^1\Pi}(R) + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot J(J+1) \\
V_2 &= U_{D^1\Pi}(R) + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot J(J+1) \\
V_{12} &= E_{B\sim D}(R)
\end{aligned} \tag{9}$$

Функционал нелинейного метода наименьших квадратов для процедуры минимизации, реализуемой при решении обратной спектроскопической задачи, был устроен следующим образом:

$$\begin{aligned}
\chi^2 &= \sum_{j=1}^{N^{exp}} \left(\frac{E_j^{exp} - E_j^{calc}}{\sigma_j^{exp}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{N^{ab}} \left(\frac{U_{B^1\Pi}^{ab}(R_j) - U_{B^1\Pi}(R_j)}{\sigma_j^U} \right)^2 \\
&+ \sum_{j=1}^{N^{ab}} \left(\frac{U_{D^1\Pi}^{ab}(R_j) - U_{D^1\Pi}(R_j)}{\sigma_j^U} \right)^2 + \sum_{j=1}^{N^{ab}} \left(\frac{E_{B\sim D}^{ab}(R_j) - E_{B\sim D}(R_j)}{\sigma_j^V} \right)^2
\end{aligned} \tag{10}$$

где

- первое слагаемое – отклонение расчётных энергий ровибронных уровней E^{calc} от экспериментальных данных E^{exp} [8]. Оценка максимальной погрешности (σ^{exp}) была фиксирована для всех данных (0.05 см^{-1}).
- остальные слагаемые – отклонения оптимизированных функций потенциальной энергии ($U_{B^1\Pi}$ и $U_{D^1\Pi}$) и матричного элемента электростатического взаимодействия ($E_{B\sim D}$) от исходных неэмпирических величин. Для функций потенциальной энергии σ^U была задана равной 100 см^{-1} в связанной области, для оттакливательной ветви σ^U плавно увеличивали от 100 до 500 см^{-1} по мере роста энергии электронного терма, а на диссоциационном пределе – уменьшали от 100 до 10 см^{-1} при приближении к значению энергии диссоциации. Для матричного элемента σ^E была фиксирована (10 см^{-1}).

Для использования эффективных численных алгоритмов оптимизации функции потенциальной энергии и матричного элемента были аппроксимированы аналитическими зависимостями.

На рисунке 3 представлены отклонения расчётных ровибронных энергий от экспериментальных величин. С оптимизированными параметрами модели 90 % экспериментальных данных для основного изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ воспроизводится с точностью 0.1 см^{-1} . Наибольшие отклонения наблюдаются в области энергий $15500 - 15700 \text{ см}^{-1}$, где становится существенным

спин-орбитальное взаимодействие с состоянием $c^3\Sigma^+$ (см. рисунок 1). Однако, прямой учёт этого взаимодействия при решении обратной задачи невозможен из-за ограниченности экспериментальных данных в этой области.

Для проверки масс-независимости полученных параметров энергии ровибронных состояний изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ были рассчитаны с использованием функций, оптимизированных по основному изотопологу. Отклонения расчётных ровибронных энергий от экспериментальных представлены на рисунке 3.

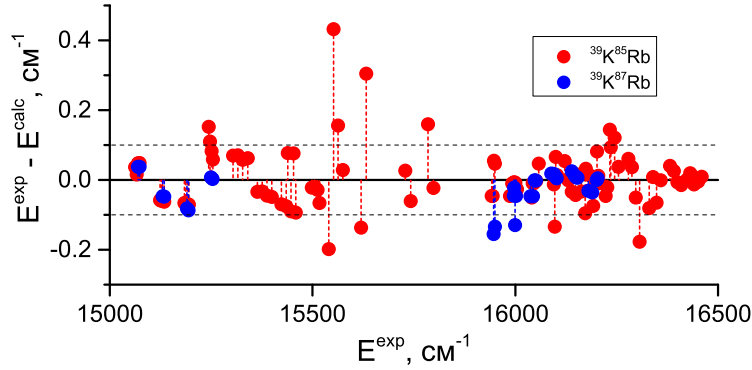


Рис. 3: Отклонения расчётных энергий от экспериментальных [9] для ровибронных состояний комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, включённых в процедуру оптимизации, и для изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$, полученных при решении прямой задачи с оптимизированными функциями. Штриховыми горизонтальными линиями показана достигнутая для большинства уровней точность воспроизведения.

В результате решения обратной задачи были получены параметры неадиабатической модели, которые позволяют описать большинство ровибронных энергий с точностью 0.1 cm^{-1} .

Взаимодействие между состояниями $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$ влияет на структуру волновых функций ровибронных уровней, и следовательно, должно проявляться и в радиационных характеристиках этого комплекса – интенсивностях ровибронных переходов и радиационных временах жизни.

При анализе интенсивностей переходов между уровнями комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ и основного состояния $X^1\Sigma^+$ можно выделить наиболее характерные области:

- область пересечения адиабатических функций потенциальной энергии состояний $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$, где взаимодействие должно быть максимально. В этой области локализованы колебательные уровни комплекса $v^* = 20, 21, 22$. Для примера на рисунке 4а показаны компоненты неадиабатической колебательной волновой функции (ϕ_B и ϕ_D) для уровня $v^* = 21$.

- область значительно выше пересечения адиабатических функций потенциальной энергии, где взаимодействие будет слабее. В этой области компоненты неадиабатической волновой функции локализованы в существенно различных диапазонах межъядерных расстояний. В качестве примера на рисунке 4b показаны компоненты волновой функции уровня $v^* = 70$.

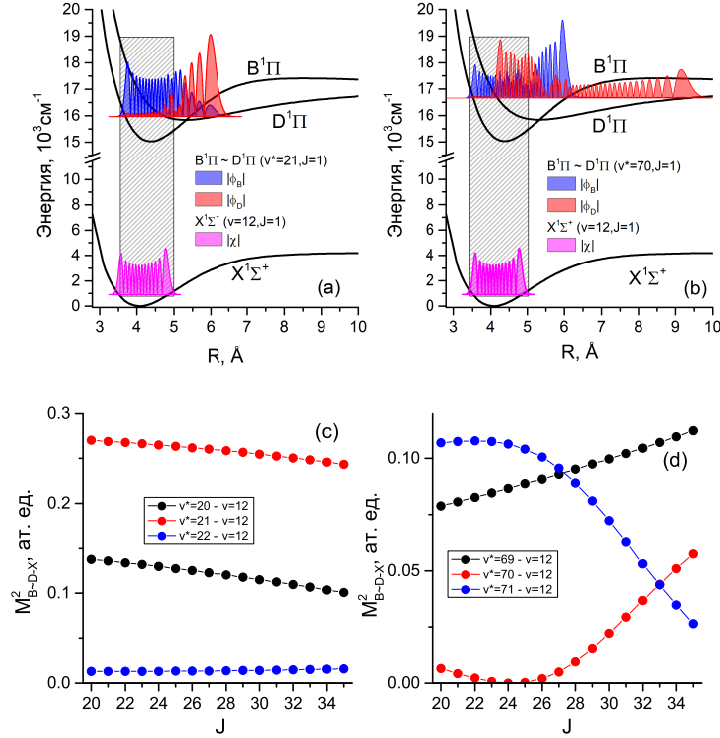


Рис. 4: Колебательные волновые функции уровня $v = 12$ основного состояния $X^1\Sigma^+$ и компоненты неадиабатической волновой функции уровня $v^* = 21$ (a) и $v^* = 70$ (b) комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ при $J = 1$. Заштрихованная область соответствует диапазону ненулевого перекрытия волновых функций основного и возбуждённых состояний. Зависимость квадратов матричных элементов дипольных моментов ровибронных переходов от J для переходов между колебательными уровнями $v = 12$ основного состояния и уровнями $v^* = 20, 21, 22$ (c) и $v^* = 69, 70, 71$ (d) комплекса.

Также на рисунках 4a и 4b показана колебательная волновая функция основного $X^1\Sigma^+$ состояния для $v_X = 12$, рассчитанная в приближении изолированного состояния с эмпирической функцией потенциальной энергии [10], и выделены области ненулевого её перекрытия с волновыми функциями комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$.

Для расчёта матричных элементов дипольных моментов ровибронных переходов использовали неэмпирические функции дипольных моментов

электронных переходов $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ и $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (см. рисунок 2d):

$$\begin{aligned} M_{BX}(v_X, v^*, J) &= \langle \phi_B(v^*, J) | d_{B^1\Pi - X^1\Sigma^+} | \chi(v_X, J) \rangle \\ M_{DX}(v_X, v^*, J) &= \langle \phi_D(v^*, J) | d_{D^1\Pi - X^1\Sigma^+} | \chi(v_X, J) \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

Используя эти матричные элементы, можно оценить интенсивности соответствующих ровибронных переходов:

$$\begin{aligned} I(v^*, v_X, J) &\sim M_{B\sim D-X}^2(v^*, v_X, J) = (M_{BX}(v^*, v_X, J) + M_{DX}(v^*, v_X, J))^2 = \\ &= M_{BX}^2(v^*, v_X, J) + M_{DX}^2(v^*, v_X, J) + 2M_{BX}(v^*, v_X, J)M_{DX}(v^*, v_X, J) \end{aligned} \quad (12)$$

Стоит отметить, что абсолютная величина функции дипольного момента электронного перехода $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ почти на порядок превосходит значение функции $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (см. рисунок 2d), следовательно, первое слагаемое в выражении (12) будет определяющим.

На рисунке 4с показаны квадраты матричных элементов дипольных моментов ровибронных переходов с нескольких колебательных уровней комплекса ($v^* = 20, 21, 22$), лежащих в области пересечения функций потенциальной энергий адиабатических состояний, на колебательный уровень $v_X = 12$ основного электронного состояния. В этом случае матричные элементы для соседних колебательных уровней комплекса значительно отличаются по величине, но имеют обычную зависимость от вращательного квантового числа, характерную для переходов между уровнями изолированных состояний, когда распределение интенсивностей определяется бoльцмановским распределением заселённости вращательных подуровней.

На рисунке 4d показаны матричные элементы переходов с нескольких более высоколежащих уровней комплекса ($v^* = 69, 70, 71$) на уровень $v_X = 12$ основного состояния. Для этих переходов возникает нетривиальная зависимость матричного элемента от J , в частности, для перехода с уровня $v^* = 70$ на уровень $v = 12$ матричный элемент проходит через минимум, а для уровней $v^* = 69$ и $v^* = 71$ имеет более резкую зависимость от J .

Эти аномалии удалось зарегистрировать экспериментально [11]. В работе представлены отношения интенсивностей переходов с уровнями $v^* = 70$ и $v^* = 71$ на уровень $v = 12$ при одинаковых значениях J . На рисунке 5 показаны экспериментальные данные, а также значения, вычисленные с учётом взаимодействия и в приближении изолированного состояния. Неадиабатический расчёт позволяет практически количественно воспроизвести эксперимент, а расчёт в приближении изолированного состояния даёт принципиально другую картину.

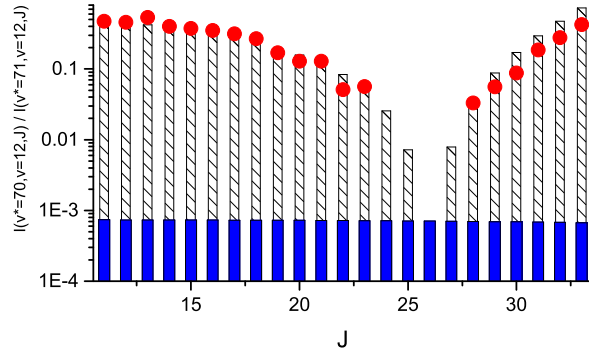


Рис. 5: Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (штрихованные и закрашенные столбцы для неадиабатического расчёта и расчёта в приближении изолированного состояния) отношения интенсивностей $I(v^* = 70, v = 12, J)/I(v^* = 71, v = 12, J)$ для переходов $B^1\Pi \sim D^1\Pi - X^1\Sigma^+$

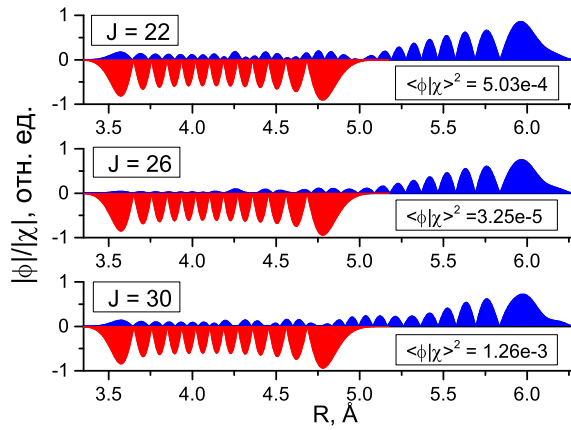


Рис. 6: $B^1\Pi$ -компонента неадиабатической волновой функции комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi(v^* = 70)$ (синяя) и ровибронная функция состояния $X^1\Sigma^+(v = 12)$ (красная) в относительных величинах для $J = 22, 26, 30$

Столь резкая зависимость матричного элемента перехода от J может быть вызвана лишь соответствующей зависимостью неадиабатической волновой функции, так как функция дипольного момента $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ практически не зависит от межъядерного расстояния (см. рисунок 2d). На рисунке 6 показана компонента неадиабатической волновой функции ϕ_B комплекса для уровня $v^* = 70$ и колебательная функция $X^1\Sigma^+(v = 12)$ состояния при $J = 26$, что соответствует области минимума матричного элемента перехода (см. рисунок 4d) и для пары соседних уровней ($J = 22$ и $J = 30$), а также величины соответствующих интегралов перекрытия, которые меняются на 1 – 2 порядка при небольшом изменении J .

Радиационное время жизни ровибронных уровней вычисляется как

$$\tau = 1 / \sum_{v_X} A_{v_X, v^*, J}, \quad (13)$$

где коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания есть

$$A_{\nu_X, \nu^*, J} = \frac{8\pi^2}{3\hbar\epsilon_0} \nu_{\nu_X, \nu^*, J}^3 M^2(\nu_X, \nu^*, J), \quad (14)$$

где ν – частота перехода. Величины ν и M могут быть вычислены как в рамках неадиабатической модели, так и в приближении изолированного состояния.

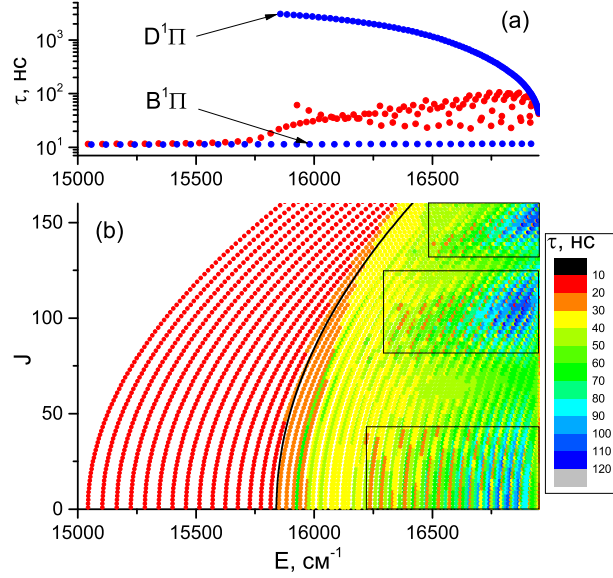


Рис. 7: Радиационные времена жизни уровней $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ комплекса: (а) с учётом неадиабатического взаимодействия (красные кружки) и в приближении изолированного состояния (синие) при $J = 1$; (б) с учётом неадиабатического взаимодействия при $J = 1 - 160$ (чёрной линией показаны точки пересечения функций потенциальной энергии при разных J).

На рисунке 7а показаны результаты таких расчётов для ровибронных уровней состояний $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$ и комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ при $J = 1$. Для уровней $B^1\Pi$ состояния времена жизни почти не зависят от колебательного квантового числа и составляют порядка 10 нс, а для уровней $D^1\Pi$ состояния времена жизни плавно уменьшаются с 3000 до 60 нс. Такое поведение связано с тем, что функция дипольного момента электронного перехода $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ практически не зависит от межъядерного расстояния, а функция $D^1\Pi - X^1\Sigma^+$ монотонно расчёт с увеличением межъядерного расстояния и на диссоциационном пределе приближается к функции $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$ (см. рисунок 2d). Учёт неадиабатического взаимодействия приводит к перераспределению величин времён жизни. Для ровибронных уровней выше точки пересечения функций потенциальной энергии (см. рисунок 2а) времена жизни меняются в диапазоне 20–100 нс.

На 7б представлены времена жизни всех ровибронных уровней комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ в диапазоне $J = 1 - 160$. Выше точки пере-

сечения функций потенциальной энергии среди уровней с временем жизни 40–60 нс появляются серии долгоживущих уровней с временем жизни 100–120 нс (см. выделенные области на рисунке 7b), что вызвано локальным изменением узловой структуры ровибронной волновой функции (аналогично примеру, показанному на рисунке 6). Расчёт для уровня $B^1\Pi \sim D^1\Pi(v^* = 3, J = 41)$ даёт величину радиационного времени жизни 11.62 нс, что согласуется с экспериментальным значением 11.6 нс [12].

В рамках предложенной неадиабатической модели оптимизированные на основе экспериментальных энергий ровибронных уровней параметры позволяют количественно воспроизвести и радиационные характеристики, а также предсказать их поведение в неисследованных областях.

Раздел 5.3 посвящён решению обратной спектроскопической задачи для состояния $c^3\Sigma^+$. Из-за близости диссоциационных пределов $K(^2S)+Rb(^2P)$ и $K(^2P)+Rb(^2S)$ (см. рисунок 1) возникает высокая плотность электронных состояний, и для состояния $c^3\Sigma^+$ необходимо учитывать спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействия с состояниями $b^3\Pi$, $B^3\Pi$, $D^3\Pi$ и $d^3\Pi$. При явном рассмотрении этих взаимодействий матрицы потенциальной энергии будут 8×8 или 9×9 для уровней e - и f -симметрии, соответственно.

Для решения обратной задачи в данном случае был использован редуцированный метод связанных колебательных каналов. Выбор этого подхода обусловлен неполнотой имеющихся экспериментальных данных (см. рисунок 1). При использовании преобразований ван Флека для уровней с e -чётностью матрица сводится к одному эффективному потенциалу:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{c^3\Sigma_1^+}^e &= U_{c^3\Sigma^+} + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} [J(J+1) + 2] + V_{SO}^{1\Pi} + V_{SO}^{3\Pi_1} \\ &+ \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot V_L^{3\Pi_0} [J(J+1)] + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot V_L^{3\Pi_2} [J(J+1) - 2] \end{aligned} \quad (15)$$

а для уровней с f -чётностью получается редуцированная матрица 2×2 :

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{c^3\Sigma_1^+}^f &= \tilde{V}_{c^3\Sigma_1^+}^e \\ \tilde{V}_{c^3\Sigma_0^+}^f &= U_{c^3\Sigma^+} + 2V_{SO}^{3\Pi_0} + \frac{\hbar^2}{\mu R^2} [J(J+1) + 4] + 2\frac{\hbar^2}{\mu R^2} \cdot V_L^{3\Pi_1} [J(J+1)] \\ \tilde{V}_{c^3\Sigma_0^+ - c^3\Sigma_1^+}^f &= -2\frac{\hbar^2}{\mu R^2} \sqrt{J(J+1)} + \left(\gamma + (V_{SO,L}^{3\Pi_0} + V_{SO,L}^{3\Pi_1}) \right) \sqrt{J(J+1)}, \end{aligned} \quad (16)$$

где поправки к диагональным и недиагональным элементам учитывают спин-орбитальное и электронно-вращательное взаимодействие со всеми со-

СТОЯНИЯМИ:

$$\begin{aligned}
V_{SO}^{1\Pi} &= \sum_{k=B,D} \frac{\xi_{k^1\Pi-c^3\Sigma^+}^2}{U_{c^3\Sigma^+} - U_{k^1\Pi}} \\
V_{SO}^{3\Pi\Omega} &= \sum_{k=b,d} \frac{\xi_{k^3\Pi-c^3\Sigma^+}^2}{U_{c^3\Sigma^+} - U_{k^3\Pi\Omega}} \\
V_L^{3\Pi\Omega} &= \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \sum_{k=b,d} \frac{L_{k^3\Pi-c^3\Sigma^+}^2}{U_{c^3\Sigma^+} - U_{k^3\Pi\Omega}} \\
V_{SO,L}^{3\Pi\Omega} &= -\sqrt{2} \frac{\hbar^2}{\mu R^2} \sum_{k=b,d} \frac{L_{k^3\Pi-c^3\Sigma^+} \xi_{k^3\Pi-c^3\Sigma^+}}{U_{c^3\Sigma^+} - U_{k^3\Pi\Omega}} \quad (17)
\end{aligned}$$

Для решения обратной задачи функция потенциальной энергии $c^3\Sigma^+$, а также матричные элементы $c^3\Sigma^+ \sim b^3\Pi$, $c^3\Sigma^+ \sim B^1\Pi$, $c^3\Sigma^+ \sim D^1\Pi$ и $c^3\Sigma^+ \sim d^3\Pi$ аппроксимированы аналитическими функциям.

Функционал, минимизируемый в нелинейном методе наименьших квадратов, был устроен таким же образом, как и при решении обратной задачи для комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ (см. уравнение (10)), и включал в себя отклонение расчётных энергий термов от экспериментальных и разность оптимизированных и неэмпирических функций потенциальной энергии и матричных элементов неадиабатического взаимодействия.

В процедуру минимизации включали экспериментальные данные только для основного изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ с $v = 0 - 6$. На рисунке 8a показаны отклонения расчётных энергий ровибронных уровней от экспериментальных. В результате оптимизации удалось достичь точности описания 0.005 см^{-1} для большинства (84 %) уровней.

Энергии ровибронных состояний изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ в оптимизацию не включали и использовали для проверки масс-независимости параметров модели. Отклонения расчётных ровибронных энергии от экспериментальных показаны на рисунке 8b.

Уровни $v = 7 - 13$ не включали в процедуру минимизации, так как они лежат в непосредственной близости от пересечения функций потенциальной энергии состояний $c^3\Sigma^+$ и $b^3\Pi$. Расчёт энергий для них был осуществлен с использованием полной матрицы потенциальной энергии, соответствующие отклонения показаны на рисунке 8c.

Оптимизированные в рамках редуцированной модели функции потенциальной энергии и матричных элементов быть использованы при решении прямой задачи для прогнозирования ровибронных энергий в широком интервале ровибронного возбуждения.

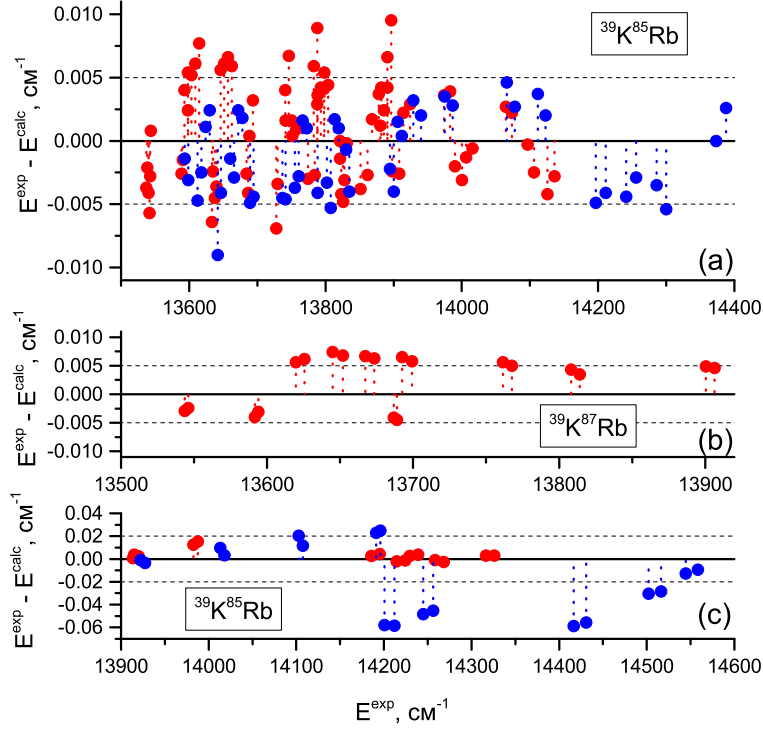


Рис. 8: Абсолютные значения отклонений расчётных энергий от экспериментальных: а) e -и f -подуровни (красные и синие кружки, соответственно) $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ состояния для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ (включены в процедуру минимизации); б) e -подуровни $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ состояния для изотополога $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ (расчёт с оптимизированными функциями); в) e -и f -подуровни (красные и синие кружки, соответственно) $c^3\Sigma_{\Omega}^+$ состояния ($v = 7 - 13$) для изотополога $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ (расчёт с оптимизированными функциями). Штриховыми горизонтальными линиями показана достигнутая для большинства уровней точность воспроизведения.

Раздел 5.4 посвящён моделированию расщепления между Ω -компонентами $d^3\Pi_{\Omega}$ состояния, которое возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия компонент триплетта между собой и с другими электронными состояниями. Расчёт этого расщепления был осуществлён двумя способами.

В релятивистском представлении спин-орбитальное взаимодействие заложено непосредственно в электронный гамильтониан, и состоянию $d^3\Pi_{\Omega=0,1,2}$ соответствуют состояния $(5)0^+$, $(6)1$ и $(2)2$. Это позволяет найти колебательные уровни $E(v)$ при решении одномерного радиального уравнения непосредственно с релятивистскими функциями потенциальной энергии, а величины расщепления вычислить как

$$\begin{aligned} A_{1-0}(v) &= E_{6(1)}(v) - E_{(5)0^+}(v) \\ A_{2-1}(v) &= E_{(2)2}(v) - E_{(6)1}(v) \end{aligned} \quad (18)$$

В скалярно-релятивистском представлении спин-орбитальное взаимодей-

ствие может быть учтено с использованием аппарата теории возмущений. Вклад в величину расщепления вносит как спин-орбитальное взаимодействие между Ω -компонентами $d^3\Pi_\Omega$ состояния, так и взаимодействия с другими синглетными и триплетными электронными состояниями. В первом порядке теории возмущений $d^3\Pi$ состояние симметрично расщепляется на три компоненты – $d^3\Pi_0$, $d^3\Pi_1$ и $d^3\Pi_2$, а величина расщепления есть

$$E_{d^3\Pi-d^3\Pi}^{(1)} = \langle \chi | \xi_{d^3\Pi-d^3\Pi}(R) | \chi \rangle, \quad (19)$$

где $\xi_{d^3\Pi-d^3\Pi}$ – функция диагонального матричного элемента спин-орбитального взаимодействия, а χ – колебательная волновая функция. Во втором порядке теории возмущений для компоненты $d^3\Pi_0$ нужно учесть взаимодействие с состояниями $A^1\Sigma^+$ и $C^1\Sigma^+$, для $d^3\Pi_1$ – с $c^3\Sigma^+$, $e^3\Sigma^+$, $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$, а компонента $d^3\Pi_2$ не будет взаимодействовать с близлежащими электронными состояниями. Поправка второго порядка теории возмущений для всех возможных i -состояний имеет вид

$$E_{d^3\Pi_\Omega-i}^{(2)} = \left\langle \chi \left| \frac{\xi_{d^3\Pi_\Omega-i}^2}{\Delta U_{d^3\Pi_\Omega-i}} \right| \chi \right\rangle, \quad (20)$$

где $\xi_{d^3\Pi_\Omega-i}^2$ – функции матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между $d^3\Pi$ и другими электронными состояниями, а $\Delta U_{d^3\Pi_\Omega-i}$ – соответствующие разности функций потенциальной энергии. Именно учёт поправок второго порядка даёт возможность описать асимметрии расщепления между Ω -компонентами. Необходимые для расчёта поправок колебательные волновые функции χ получены при решении одномерного радиального уравнения с нерелятивистской функцией потенциальной энергии $d^3\Pi$ состояния. С использованием этих поправок расщепление между Ω -компонентами рассчитывается как

$$\begin{aligned} A_{1-0} &= E_{d^3\Pi-d^3\Pi}^{(1)} + \sum_{i=c^3\Sigma^+, e^3\Sigma^+, B^1\Pi, D^1\Pi} E_{d^3\Pi_1-i}^{(2)} - \sum_{i=A^1\Sigma^+, C^1\Sigma^+} E_{d^3\Pi_0-i}^{(2)} \\ A_{2-1} &= E_{d^3\Pi-d^3\Pi}^{(1)} - \sum_{i=c^3\Sigma^+, e^3\Sigma^+, B^1\Pi, D^1\Pi} E_{d^3\Pi_1-i}^{(2)} \end{aligned} \quad (21)$$

В таблице 2 приведены величины расщепления, рассчитанные в релятивистском приближении и в скалярно-релятивистском с последующим использованием аппарата теории возмущений. Полученные значения сопоставлены с экспериментальными величинами [13] и с теоретическими данными [13], вычисленными с эффективными релятивистскими функциями потенциальной энергии из работы [3].

Таблица 2: Экспериментальные и расчётные значения расщепления между Ω -компонентами $d^3\Pi_\Omega$ состояния.

v	A_{1-0} , см ⁻¹				A_{2-1} , см ⁻¹			
	Эксп. [13]	Рел. расч. [13]	Рел. расч.*	ТВ*	Эксп. [13]	Рел. расч. [13]	Рел. расч.*	ТВ*
0	37.5	26.2	36.5	37.8	34.0	26.2	34.2	35.2
1	37.2	27.0	36.9	38.4	34.8	27.0	34.6	35.7
2	38.0	27.7	37.4	39.1	35.4	27.7	35.0	36.3
3	38.5	28.5	37.9	39.8	36.2	28.4	35.5	37.0
4	40.2	29.3	38.5	40.8	36.3	29.3	36.0	38.0
5	39.9	30.9	39.2	41.8	37.4	30.2	36.6	38.9
6	–	–	–	–	38.3	31.7	37.3	–

* Рассчитанные в настоящей работе величины.

Как видно, оба способа учёта спин-орбитальных эффектов позволяют воспроизвести величины расщепления между Ω -компонентами $d^3\Pi_\Omega$ состояния на экспериментальном уровне точности. Более того, в отличие от предыдущих расчётов [13] в рамках использованных подходов удаётся количественно описать наблюдаемую экспериментально асимметрию этого расщепления.

В **заключении** изложены основные результаты и выводы.

Основные результаты и выводы

Основные результаты

1. Функции потенциальной энергии для электронных состояний молекулы KRb, сходящихся к первым трем диссоциационным пределам, получены как в рамках скалярно-релятивистского расчёта, так и в рамках релятивистского расчёта в интервале межъядерных расстояний 2–35 Å. Впервые вычислены радиальные функции собственных дипольных моментов, дипольных моментов спин-разрешённых электронных переходов и матричных элементов спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия.
2. Расщепление между Ω -компонентами состояния $d^3\Pi_\Omega$ впервые рассчитано на экспериментальном уровне точности как в релятивистском, так и в скалярно-релятивистском представлении с последующим использованием аппарата теории возмущений.
3. Переход к адиабатическому представлению функций потенциальной энергии, собственных дипольных моментов, дипольных моментов электронных переходов и матричных элементов неадиабатического взаимодействия впервые реализован для взаимодействующих электронных состояний одной симметрии $B^1\Pi$ и $D^1\Pi$.

4. Для комплекса взаимодействующих электронных состояний $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ в рамках метода связанных колебательных каналов впервые решена обратная спектроскопическая задача. Экспериментальные энергии ровибронных состояний воспроизводятся в рамках предложенной неадиабатической модели на спектральном уровне точности
5. Моделирование радиационных характеристик ровибронных уровней комплекса $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ проведено с использованием параметров, оптимизированных при решении обратной спектроскопической задачи. Полученные результаты позволили впервые описать наблюдаемые неадиабатические эффекты в распределении интенсивностей ровибронных переходов.
6. Редуцированный метод связанных колебательных каналов впервые реализован при решении обратной спектроскопической задачи для ровибронных уровней состояния $c^3\Sigma^+$. Оптимизированные параметры неадиабатической модели позволяют описать и предсказать энергии ровибронных состояний в широком интервале колебательно-вращательного возбуждения.

Выводы

1. Точность выполненных неэмпирических расчётов электронной структуры молекулы KRb позволяет использовать функции потенциальной энергии и матричные элементы неадиабатических взаимодействий в качестве нулевого приближения при решении обратной спектроскопической задачи.
2. В диабатическом представлении для взаимодействующих электронных состояний одной симметрии потенциальная энергия, дипольные моменты и матричные элементы неадиабатического взаимодействия имеют гладкую радиальную зависимость, что даёт возможность использовать эффективные вычислительные алгоритмы при решении обратной задачи.
3. Предложенная для комплекса взаимодействующих электронных состояний $B^1\Pi \sim D^1\Pi$ неадиабатическая модель обладает экстраполяционными возможностями и обеспечивает количественное описание радиационных характеристик ровибронных уровней этих состояний.
4. Редуцированный метод связанных колебательных каналов является наиболее эффективным подходом для учёта локальных и регулярных внутримолекулярных возмущений в рамках единой неадиабатической модели.

Цитируемая литература

- [1] Wang H., Gould P., Stwalley W. Photoassociative spectroscopy of pure long-range molecules // *Z Physik D.* — 1996. — V. 36, N. 3-4. — P. 317–323.
- [2] Ni K.-K., Ospelkaus S., De Miranda M., Pe’Er A., Neyenhuis B., Zirbel J., Kotochigova S., Julienne P., Jin D., Ye J. A high phase-space-density gas of polar molecules // *Science.* — 2008. — V. 322, N. 5899. — P. 231–235.
- [3] Rousseau S., Allouche A., Aubert-Frécon M. Theoretical study of the electronic structure of the KRb molecule // *J. Mol. Spectrosc.* — 2000. — V. 203, N. 2. — P. 235–243.
- [4] Lim I. S., Schwerdtfeger P., Metz B., Stoll H. All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119 // *J. Phys. Chem.* — 2005. — V. 122, N. 10. — P. 104103.
- [5] Hurley M., Pacios L. F., Christiansen P., Ross R., Ermler W. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. II. K through Kr // *J. Phys. Chem.* — 1986. — V. 84, N. 12. — P. 6840–6853.
- [6] Mosyagin N. S., Zaitsevskii A., Titov A. V. Shape-consistent relativistic effective potentials of small atomic cores // *Int. Rev. At. Mol. Phys.* — 2010. — V. 1. — P. 63–72.
- [7] Lefebvre-Brion H., Field R. W. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition.* — Academic Press, 2004.
- [8] Amiot C., Verges J., Effantin C., d’Incan J. The KRb (2) 1Π electronic state // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — V. 321, N. 1. — P. 21–24.
- [9] Amiot C. The KRb (2) $^3\Sigma^+$ Electronic State // *J. Mol. Spectrosc.* — 2000. — V. 203, N. 1. — P. 126–131.
- [10] Pashov A., Docenko O., Tamanis M., Ferber R., Knöckel H., Tiemann E. Coupling of the $X^1\Sigma^+$ and $a^3\Sigma^+$ states of KRb // *Phys. Rev. A.* — 2007. — V. 76, N. 2. — P. 022511.
- [11] Kasahara S., Fujiwara C., Okada N., Katô H., Baba M. et al. Doppler-free optical-optical double resonance polarization spectroscopy of the $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ $1^1\Pi$ and $2^1\Pi$ states // *J. Phys. Chem.* — 1999. — V. 111, N. 19. — P. 8857–8866.

- [12] Okada N., Kasahara S., Ebi T., Baba M., Katô H. Optical–optical double resonance polarization spectroscopy of the B 1Π state of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ // J. Chem. Phys. — 1996. — V. 105, N. 9. — P. 3458–3465.
- [13] Kim J.-T., Wang D., Eyler E., Gould P., Stwalley W. Spectroscopy of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ triplet excited states using ultracold a $3\Sigma^+$ state molecules formed by photoassociation // New. J. Phys. — 2009. — V. 11, N. 5. — P. 055020.

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI

1. Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. Twofold diabaticization of the KRb $(1 \sim 2)^1\Pi$ complex in the framework of ab initio and deperturbation approaches // Phys. Rev. A. — 2016. — V. 94, N. 4. — P. 042510-1–042510-11. Импакт-фактор – 2,777
2. Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. Неадиабатические эффекты в ровибронных переходах $(1 \sim 2)^1\Pi - X^1\Sigma^+$ молекулы KRb // Оптика и спектроскопия. — 2017. — Т. 123, № 5. — С. 672–677. Импакт-фактор – 0,791
3. Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. Редуцированный метод связанных колебательных каналов: анализ регулярных возмущений в $c^3\Sigma^+$ -состоянии молекулы KRb // Оптика и спектроскопия. — 2018. — Т. 125, № 4. — С. 445–450. Импакт-фактор – 0,791

Список публикаций в сборниках материалов и тезисов конференций

4. Kozlov, S.V., Pazyuk, E.A., Stolyarov, A.V. Deperturbation analysis of the $(1 \sim 2)^1\Pi$ complex of KRb molecule // 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Book of abstracts. — University of Chemistry and Technology, Prague — 2016. — P. 66
5. Козлов, С.В., Пазюк, Е.А., Столяров, А.В. Радиационные свойства взаимодействующих $(1)^1\Pi$ и $(2)^1\Pi$ -состояний молекулы KRb // XXV съезд по спектроскопии, Троицк-2016, сборник тезисов. — МПГУ Москва — 2016. — С. 283.

6. Kozlov, S.V., Pazyuk, E.A., Stolyarov, A.V. The coupled-channel deperturbation analysis of the mixed $(1 \sim 2)^1\Pi$, $(1)^3\Pi$, $(2)^1\Sigma^+$ and $(2)^3\Sigma^+$ states of KRb molecule // EGAS49 Book of Abstracts. – Durham University, Durham, UK – 2017. – P. 129.
7. Козлов, С.В. Неадиабатический анализ тонкой структуры регулярно возмущённых $c^3\Sigma^+$ и $d^3\Pi_\Omega$ состояний молекулы KRb // Сборник тезисов Международного молодежного научного форума “ЛОМОНОСОВ-2018”, секция “Инновации в химии”, подсекция “Физическая химия – I” – МАКС Пресс, Москва – 2018. – С. 35
8. Козлов, С.В. Диабатическое представление как альтернативный метод описания взаимодействующих состояний одной симметрии // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул. Сборник тезисов. – АО “Информатика” Иваново – 2018. – С. 34.