## Rezonasowe rozpraszanie ramanowskie z udziałem kontinuum stanów niezwiązanych na przykładzie dimeru glinu

Mariusz Radoń

Kraków, 11.05.2005

Mariusz Radoń Rezonansowe rozpraszanie ramanowskie

### Obiekt badań

Dimer glinu, Al<sub>2</sub>:

- Skomplikowana struktura stanów elektronowych, wątpliwości co do stanu podstawowego
- Wysoka symetria,  $D_{\infty h}$
- Niewiążący stan wzbudzony, sprzężony dipolowo ze stanem podstawowym

Plan seminarium:

- Obliczenia struktury elektronowej
- Obliczenia amplitudy rezonansowego RS z udziałem kontinuum stanów niezwiązanych – ogólna metoda + wyniki

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Które stany nas interesują?

Wiadomo z doświadczenia, że stan podstawowy Al2jest trypletem.

- Trypletowi kandydaci na stan podstawowy:  $1^{3}\Pi_{u}$ ,  $1^{3}\Sigma_{g}^{-}$
- $1^3\Pi_g$ , związany dipolowo z  $1^3\Pi_u$
- $1^3\Sigma^-_u$ , związany dipolowo z  $1^3\Sigma^-_g$
- $1^{3}\Delta_{u}$ i  $1^{3}\Sigma_{u}^{+}$ , nie związane dipolowo ani z  $1^{3}\Pi_{u}$  ani z  $1^{3}\Sigma_{g}^{-}$

-∢ ≣ ▶

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Co i jak?

- Krzywe energii elektronowej (CASSCF-PT2, KS-DFT)
- Energie stanów oscylacyjnych w rozmaitościach  $1^3\Pi_u$  i  $1^3\Sigma_g^-$ (numeryczne rozwiązanie wibracyjnego równania Schrödingera na siatce)
- Częstość równowagowa, ω<sub>e</sub> i współczynnik anharmoniczności, x<sub>e</sub> fitowanie numerycznych wartości energii zależnością Morse'a:

$$E_{v} = \hbar \omega_{e} (v + \frac{1}{2}) (1 - x_{e} (v + \frac{1}{2}))$$

A 3

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Obliczenia DFT w schemacie KS

- Wszystkie powyższe stany najniższe o danej symetrii ⇒ mogą być wyznaczone z obliczeń DFT
- Możliwy schemat KS, jeśli dany stan da się dobrze reprezentować pojedynczą funkcją wyznacznikową.
- KS-DFT stosujemy tylko dla  $1^{3}\Pi_{u}$ ,  $1^{3}\Sigma_{g}^{-i}i 1^{3}\Pi_{g}$ , dla których łatwo zaproponować jednowyznacznikowe reprezentacje:

$$\begin{array}{rl} 1^{3}\Pi_{u} & \sigma_{g}(3s)^{2}\sigma_{u}(3s)^{2}\sigma_{g}(3p)^{1}\pi_{u}(3p)^{1}\pi_{g}(3p)^{0}\sigma_{u}(3p)^{0} \\ 1^{3}\Sigma_{g}^{-} & \sigma_{g}(3s)^{2}\sigma_{u}(3s)^{2}\sigma_{g}(3p)^{0}\pi_{u}(3p)^{2}\pi_{g}(3p)^{0}\sigma_{u}(3p)^{0} \\ 1^{3}\Pi_{g} & \sigma_{g}(3s)^{2}\sigma_{u}(3s)^{2}\sigma_{g}(3p)^{1}\pi_{u}(3p)^{2}\pi_{g}(3p)^{1}\sigma_{u}(3p)^{0} \end{array}$$

(Potwierdzone w obliczeniach CI)

\_ ∢ ⊒ ▶

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Obliczenia CASSCF-PT2

- Bazy CGTO: cc-pVTZ, cc-pVQZ
- Przestrzeń aktywna: MO z przewagą AO powłoki walencyjnej (pochodzenia 3s i 3p) + minimalna ilość orbitali usuwająca problemy ze stanami intruzami w bazie QZ
- Pakiet MOLCAS 5.4

글 🕨 🖌 글 🕨

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Obliczenia DFT w schemacie KS

- Funkcja próba typu unrestricted z ustalonymi obsadzeniami
- Baza STO: TZ2P
- Funkcjonały: LDA (VWN), LDA + BLYP, LDA + PW91
- Pakiet ADF 2002

토 🖌 🛪 토 🛌

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Obliczenia CASSCF-PT2 – Wyniki



◆□ > ◆□ > ◆豆 > ◆豆 > 「豆 = つへで

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Obliczenia KS-DFT – Wyniki



▲□▶ ▲圖▶ ▲匡▶ ▲匡▶ ― 匡 … のへで

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

### Eksperymentalne widmo Al<sub>2</sub>

### (Fang et al., 2001)



Uwaga: Al<sub>2</sub>w matrycy ze stałego Ar,  $\sim$  16K, nie w fazie gazowej!

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

# Charakterystyka stanu $1^3 \Pi_u$

Method	Basis set / functional type	R <sub>e</sub> Å	$\omega_e \ { m cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \ { m cm}^{-1}$
KS-DFT	LDA PW91	2.754 2.836	253.2 221.3	1.39 1.32
CASSCF-PT2	BLYP cc-pVTZ cc-pVQZ	2.746 2.737 2.725	251.0 279.0 280.7	1.51 1.51 1.53
MR-CI <sup>1</sup>	ANO-L	2.835	274	_
Exp. <sup>2</sup>	-	_	295.7(5)	1.68(5)

- <sup>1</sup>(Langhoff and Bauschlicher, 1990)
- <sup>2</sup>(Fang et al., 2001)

.⊒...>

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

# Charakterystyka stanu $1^3 \Pi_u$

Method	Basis set / functional type	R <sub>e</sub> Å	$\omega_e \ { m cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \ { m cm}^{-1}$
KS-DFT		2.754	253.2	1.39
	BLYP	2.746	251.0	1.52
CASSCF-PT2	cc-pVTZ cc-pVQZ	2.737 2.725	279.0 280.7	1.51 1.53
MR-CI <sup>1</sup>	ANO-L	2.835	274	_
Exp. <sup>2</sup>	-	_	295.7(5)	1.68(5)

- <sup>1</sup>(Langhoff and Bauschlicher, 1990)
- <sup>2</sup>(Fang et al., 2001)

.⊒...>

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

# Charakterystyka stanu $1^3\Sigma_g^-$

Method	Basis set / functional type	$T_0 \ { m cm}^{-1}$	R <sub>e</sub> Å	$\omega_e \ { m cm}^{-1}$	$\omega_e x_e$ cm $^{-1}$
KS-DFT	LDA	-593.1	2.488	335.0	2.03
	PW91	437.2	2.554	294.7	2.37
	BLYP	551.5	2.493	323.4	2.35
CASSCF-PT2	cc-pVTZ	28.6	2.502	345.6	2.06
	cc-pVQZ	4.39	2.491	347.0	2.07
MR-CI <sup>3</sup>	ANO-L	227	2.496	331	_
Linia fundamen	talna w widmie (	Fang et	al., 2001	): $\omega_e =$	295.7(5)

Mariusz Radoń

 $\omega_e x_e = 1.68(5) \text{ cm}^{-1}$ 

<sup>3</sup>(Langhoff and Bauschlicher, 1990)

医下子 医下

3

Metoda Szczegóły obliczeń Wyniki

# Charakterystyka stanu $1^3\Sigma_g^-$

Method	Basis set / functional type	$T_0 \ { m cm}^{-1}$	R <sub>e</sub> Å	$\omega_e \ { m cm}^{-1}$	$\omega_e x_e \ { m cm}^{-1}$
KS-DFT	LDA	-593.1	2.488	335.0	2.03
	PW91	437.2	2.554	294.7	2.37
	BLYP	551.5	2.493	323.4	2.35
CASSCF-PT2	cc-pVTZ	28.6	2.502	345.6	2.06
	cc-pVQZ	4.39	2.491	347.0	2.07
MR-CI <sup>3</sup>	ANO-L	227	2.496	331	_
Linia fundamer	italna w widmie (	Fang et	al., 2001	): $\omega_e =$	295.7(5)

Linia fundamentalna w widmie (Fang et al., 2001):  $\omega_e = 295.7(5) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 1.68(5) \text{ cm}^{-1}$ 

<sup>3</sup>(Langhoff and Bauschlicher, 1990)

医下 不至下

3

### Podsumowanie

- We wszystkich wykonanych obl. (z wyjątkiem DFT LDA)  $1^{3}\Pi_{u}$  jest stanem podstawowym
- Adiabatyczna odległość energetyczna  $1^3\Pi_u 1^3\Sigma_g^-$ zmienia się znacznie
- Stan 1<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> jest lekko wiążacy we wszystkich obliczeniach jego ew. stany związane mają małe znaczenie dla spektroskopii
- Obserwowana częstość drgań, 295.7cm^{-1} jest dość dobrze oddana w obliczeniach CASSCF-PT2 dla  $1^3\Pi_u$
- Porównanie z innymi obliczeniami *ab initio* pokazuje, że pewna niezgodność ω z doświadczeniem może być wynikiem oddziaływań z matrycą

\_ ∢ ⊒ →

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model' Wyniki

### Jak obliczyć intensywności przejść?

Dla przejścia  $i \rightarrow f$ :

$$\alpha_{\rho\sigma}^{i\to f} = \sum_{n} \frac{(\langle \Psi_{f} | d_{\rho} | \Psi_{n} \rangle)(\langle \Psi_{n} | d_{\sigma} | \Psi_{i} \rangle)}{E_{n} - E_{i} - \hbar\Omega - i\Gamma_{n}} + \frac{(\langle \Psi_{f} | d_{\sigma} | \Psi_{n} \rangle)(\langle \Psi_{n} | d_{\rho} | \Psi_{i} \rangle)}{E_{n} - E_{f} + \hbar\Omega - i\Gamma_{n}}$$
(1)

$$I_{\text{tot}}^{i \to f} \propto \Omega^4 \sum_{\rho,\sigma} |\alpha_{\rho\sigma}|^2$$
 (2)

< 三 > < 三 >

Uwagi:

• Skorzystanie wprost z (1) jest efektywne tylko w przypadku rezonansowego rozproszenia!

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Kanały rozpraszania rezonansowego

- $1^3\Pi_u 
  ightarrow 1^3\Pi_g 
  ightarrow 1^3\Pi_u$  dozwolone przez składową  $d_z$
- $1^{3}\Sigma_{g}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{u}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{g}^{-}$  dozwolone przez składową  $d_{z}$

Pozostałe nisko leżace stany nie są związane dipolowo ani z  $1^{3}\Pi_{u}$ , ani z  $1^{3}\Sigma_{g}^{-}$ .

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Rozproszenie z udziałem kontinuum

- W kanale  $1^{3}\Pi_{u} \rightarrow 1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u}$  b. istotny jest udział jądrowych stanów rozproszeniowych (rezonans z kontinuum)
- Przejawy w widmie:
  - anomalnie powolny spadek intensywności nadtonów
  - łagodny kształt profili widmowych pomimo rezonansu

- E - N

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model' Wyniki

### Eksperymentalne widmo Al<sub>2</sub>

### (Fang et al., 2001)



Ξ.

### Rozproszenie z udziałem kontinuum – c.d.

Suma we wzorze (1) staje się całką. Przybliżony wzór dla naszego przypadku:

$$\alpha = \int_{D}^{\infty} \mathrm{d}E\rho(E) \frac{(\psi_{f}|d|\phi_{E})(\phi_{E}|d|\psi_{i})}{E - E_{i} - \hbar\Omega - i\Gamma_{E}}$$
(3)

gdzie:

- $\rho(E)$  gęstość stanów kontinuum
- $\psi_i,\,\psi_f$  funkcje oscylacyjne stanów początkowego i końcowego w rozmaitości $1^3\Pi_u$
- $\phi \equiv \phi_E$  funkcja rozproszeniowa stanu pośredniego w rozmaitości stanu 1<sup>3</sup> $\Pi_g$
- $d \equiv d(r)$  elektronowy moment przejścia  $1^{3}\Pi_{g}$   $1^{3}\Pi_{u}$
- $\Gamma_E$  odwrotność czasu życia stanu  $\phi_E$  (szybkość rozpadu)

▲ 国 ▶ ▲ 国 ▶ □

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Rozproszenie z udziałem kontinuum – c.d.

Potrzebne są funkcje falowe  $\phi_E(r)$  jądrowych stanów niezwiązanych. Trzeba rozwiązać 1-wymiarowe, radialne równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\phi}{dr^2} + V(r)\phi(r) = E\phi(r)$$
(4)

z odpychającym potencjałem V

글 🕨 🖌 글 🕨

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Przybliżenie odbiciowe (Reflection Approximation, RA)

### Założenia:

- Potencjał stanu podstawowego harmoniczny
- Potencjał stanu wzbudzonego odpychający liniowy V<sub>1</sub>(r) = ar + b, a < 0</li>
- Jądrowe stany rozproszeniowe można przybliżyć jako φ<sub>E</sub> ∝ δ(r E-b/a)
   d(r) = const

• 
$$\Gamma \rightarrow 0+$$

### Schemat<sup>4</sup>



<sup>4</sup>(Mingardi and Siebrand, 1973)

Mariusz Radoń

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Przybliżenie odbiciowe (Reflection Approximation, RA)

### Założenia:

- Potencjał stanu podstawowego harmoniczny
- Potencjał stanu wzbudzonego odpychający liniowy V<sub>1</sub>(r) = ar + b, a < 0</li>
- Jądrowe stany rozproszeniowe można przybliżyć jako φ<sub>E</sub> ∝ δ(r E-b/a)
   d(r) = const
- $\Gamma \rightarrow 0+$

Schemat<sup>4</sup>



<sup>4</sup>(Mingardi and Siebrand, 1973)

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Przybliżenie odbiciowe

Dzięki prostocie modelu można uzyskać rozwiązania analityczne. Intensywności przejść w rozmaitości wibracyjnej elektronowego stanu podstawowego:

$$J_{m \to n} \propto \frac{1}{\sqrt{n+1/2}}$$
 (5)

< 三 > < 三 >

Względne intensywności: 173 : 100 : 77 : 65 : 58 : 52 ..

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Przybliżenie odbiciowe

Dzięki prostocie modelu można uzyskać rozwiązania analityczne. Intensywności przejść w rozmaitości wibracyjnej elektronowego stanu podstawowego:

$$J_{m \to n} \propto \frac{1}{\sqrt{n+1/2}}$$
 (5)

< ∃ >

Względne intensywności: 173 : 100 : 77 : 65 : 58 : 52 ...

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Jak stworzyć bardziej realistyczny model?

Idea jest oczywista:

- Chcemy wziąc realny potencjał V z obliczeń
- Numerycznie rozwiążemy równ. Schrödingera dla skończonego zbioru energii {*E<sub>i</sub>*}
- Dla obliczonych rozwiązań  $\phi_{E_i}$  wyliczymy całki z momentem przejścia, czasy życia itd.
- Numerycznie wykonamy całkowanie po stanach

Kluczowe jest znalezienie  $E_i, \phi_{E_i} \dots$ 

글 🖌 🖌 글 🕨

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Numeryczne wyznaczanie stanów rozproszeniowych

#### Perturbacyjne wyliczenie poprawek do fal płaskich???

- Formalizm teorii rozpraszania (funkcja Greena, fale parcjalne, itp.)
- Posiada liczne wady
  - Startujemy z przybliżenia bardzo złego na małych odległościach
  - Nie ma możliwości kontrolowania dokładności
  - Konieczna znajomość energii dysocjacji (z asymptotyki potencjału) żeby obliczyć energię kinetyczną w $\infty$  związaną zk

4 E b

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

Numeryczne wyznaczanie stanów rozproszeniowych

"Wariacyjne" wyliczanie poprawek do fal płaskich??? Przedstawiamy rozwiązanie w postaci:

$$\phi_E(r) = e^{-ikr} + e^{ikr+i\phi} + \eta_E(r)$$
$$E = D + \hbar^2 k^2 / 2\mu$$
(6)

i wyprowadzamy równanie na poprawkę  $\eta$ . Następnie szukamy takiej fazy  $\phi$ , dla której poprawka  $\eta$  zanika możliwie szybko

- Możliwa kontrola dokładności
- Mimo tego liczne wady:
  - Dość trudna realizacja numeryczna i złożoność obliczeniowa
  - Problemy z normalizacją rozwiązań
  - Konieczna znajomość energii dysocjacji (z asymptotyki potencjału)

(E) < E)</p>

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

Numeryczne wyznaczanie stanów rozproszeniowych

"Wariacyjne" wyliczanie poprawek do fal płaskich??? Przedstawiamy rozwiązanie w postaci:

$$\phi_E(r) = e^{-ikr} + e^{ikr + i\phi} + \eta_E(r)$$
$$E = D + \hbar^2 k^2 / 2\mu$$
(6)

i wyprowadzamy równanie na poprawkę  $\eta.~$  Następnie szukamy takiej fazy  $\phi,$ dla której poprawka  $\eta$ zanika możliwie szybko

- Możliwa kontrola dokładności
- Mimo tego liczne wady:
  - Dość trudna realizacja numeryczna i złożoność obliczeniowa
  - Problemy z normalizacją rozwiązań
  - Konieczna znajomość energii dysocjacji (z asymptotyki potencjału)

(E) < E)</p>

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

Numeryczne wyznaczanie stanów rozproszeniowych

"Wariacyjne" wyliczanie poprawek do fal płaskich??? Przedstawiamy rozwiązanie w postaci:

$$\phi_E(r) = e^{-ikr} + e^{ikr + i\phi} + \eta_E(r)$$
$$E = D + \hbar^2 k^2 / 2\mu$$
(6)

i wyprowadzamy równanie na poprawkę  $\eta$ . Następnie szukamy takiej fazy  $\phi$ , dla której poprawka  $\eta$  zanika możliwie szybko

- Możliwa kontrola dokładności
- Mimo tego liczne wady:
  - Dość trudna realizacja numeryczna i złożoność obliczeniowa
  - Problemy z normalizacją rozwiązań
  - Konieczna znajomość energii dysocjacji (z asymptotyki potencjału)

- E - N

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

## Źródło problemów

Głowny problem:

- Zakładamy na wstępie wartości E dla rozwiązania
- Znajomość energii dysocjacji jest konieczna, aby wyliczyć k i asymptotykę rozwiązania, która ma znaczenie drugorzędne

$$E = D + \hbar^2 k^2 / 2\mu$$

A 3

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Sugestie pod adresem lepszej metody

- Łatwo rozwiązywać numerycznie problemy z warunkami brzegowymi (zwłaszcza Dirichleta)
- Spróbujmy dołożyć do naszego problemu dodatkowe, niefizyczne warunki brzegowe, których jedyną rolą będzie dyskretyzacja kontinuum
- Pewna analogia do CWB Borna-von Kármana

글 🕨 🖌 글 🕨

### Proponowana strategia

#### Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

・ 何 ト ・ ヨ ト ・ ヨ ト

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

(E) < E)</p>

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

< 三ト < 三ト

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

(E) < E)</p>

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

(E) < E)</p>

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

▲ 臣 ▶ | ▲ 臣 ▶ |

### Proponowana strategia

Sposób postępowania:

- Rozważamy r. Schrödingera (4) na przedziale [a:b],  $a \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow \infty$  (*pudło*)
- Narzucamy warunki:
  - $\phi_E(a) = 0 \text{naturalny}$
  - $\phi_E(b) = 0$  aby otrzymać dyskretny zbiór rozwiązań
- Dla znalezionych funkcji własnych  $\phi_E$  liczymy calki  $d_{E,m} \equiv (\phi_E | d | \psi_m)$
- Dla energii pomiędzy znalezionymi wartościmi własnymi obliczamy gęstość stanów
- Interpolujemy calki  $d_{E,m}$  i gęstość stanów

▲ 臣 ▶ | ▲ 臣 ▶ |

### Uwagi

- Procedura ta odtwarza oryginalne zagadnienie dla  $b\to\infty$  dyskretny zbiór rozwiązań można w ten sposób uczynić dowolnie gęstym
- Obliczenia należy wykonać dla szeregu skończonych wartości b i zbadać zachowanie się wyników przy zwiększaniu "pudła" [a : b]!
- Granica dysocjacji
  - Teraz ma znaczenie drugorzędne wyznacza jedynie dolną granicę kontinuum, nie wpływa jawnie na postać  $\phi_{\rm E}$
  - Wyznaczamy ją nie z asymptotyki potencjału, ale z maksimum numerycznej gęstości stanów (znaczna korzyść)

< 注) < 注) < 注)

### Uwagi

- Procedura ta odtwarza oryginalne zagadnienie dla  $b\to\infty$  dyskretny zbiór rozwiązań można w ten sposób uczynić dowolnie gęstym
- Obliczenia należy wykonać dla szeregu skończonych wartości b i zbadać zachowanie się wyników przy zwiększaniu "pudła" [a : b]!
- Granica dysocjacji
  - Teraz ma znaczenie drugorzędne wyznacza jedynie dolną granicę kontinuum, nie wpływa jawnie na postać  $\phi_{\rm E}$
  - Wyznaczamy ją nie z asymptotyki potencjału, ale z maksimum numerycznej gęstości stanów (znaczna korzyść)

▲ 臣 ▶ | ▲ 臣 ▶

### Uwagi

- Procedura ta odtwarza oryginalne zagadnienie dla  $b\to\infty$  dyskretny zbiór rozwiązań można w ten sposób uczynić dowolnie gęstym
- Obliczenia należy wykonać dla szeregu skończonych wartości b i zbadać zachowanie się wyników przy zwiększaniu "pudła" [a : b]!
- Granica dysocjacji
  - Teraz ma znaczenie drugorzędne wyznacza jedynie dolną granicę kontinuum, nie wpływa jawnie na postać  $\phi_{\rm E}$
  - Wyznaczamy ją nie z asymptotyki potencjału, ale z maksimum numerycznej gęstości stanów (znaczna korzyść)

- A - E - N

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Nieco szczegółów...

#### • Numeryczne rozwiązywanie równania Schrödingera

- Dyskretyzacja na siatce
- Trójpunktowe przybliżenie dla drugiej pochodnej
- Diagonalizacja macierzy trójdiagonalnej b. efektywne algorytmy
- $\Rightarrow$  (Salejda et al., 2002)
- Interpolacja
  - Splajn kubiczny
- Całkowanie
  - Kwadratura adaptacyjna
  - Oparta na metodzie Simpsona

< ∃ →

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

### Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>II<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)

 $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma,$  ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_E$ 

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

### Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>II<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)
- $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma,$  ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_E$

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości  $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)
- $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma,$  ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_E$

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości  $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)

 $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma,$  ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_E$ 

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości  $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)

 $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma,$  ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_E$ 

### Jak ocenić czas życia stanów pośrednich?

Kanały rozpadu stanów niezwiązanych w rozmaitości  $1^{3}\Pi_{g}$ :

- Rozpad promienisty  $1^{3}\Pi_{g} \rightarrow 1^{3}\Pi_{u} + \gamma \ (\Gamma \simeq 10^{-4} \text{--} 10^{-3} \text{cm}^{-1})$
- Bezpromieniste przejścia do stanu 1<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>(mały wpływ, bo odległe energetycznie)
- Dysocjacja (nie ma większego wpływu niż przejścia elektronowe)
- Bezpromienisty przekaz energii do matrycy (wpływ trudny do oszacowania)
- $\Rightarrow$  Nie wyznaczamy  $\Gamma$ , ale badamy zależność wyników od tego parametru, zakładając, że jest on niezależny od stanu  $\phi_{E}$

**B b 4 B b** 

Obiekt badań	Podstawy opisu teoretycznego
Struktura elektronowa i czestości drgań	Przybliżenie odbiciowe
Intensywności przejść ramanowskich	Jak stworzyć bardziej realistyczny model?
References	Wyniki



▲御 ▶ ▲ 臣 ▶ ▲ 臣 ▶

æ

Obiekt badań Podstawy opisu teoretycznego Struktura elektronowa i częstości drgań Przybliżenie odbiciowe Intensywności przejść ramanowskich Jak stworzyć bardziej realistyczny model? References Wyniki

Teoretyczne widmo dla kanału  $1^3\Pi_u \rightarrow 1^3\Pi_g \rightarrow 1^3\Pi_u$  w zależności od parametru  $\Gamma$ .  $\lambda = 660$  nm



Obliczone widmo, gdyby elektronowy moment przejścia był stały  $(\phi_E|d(r)|\psi_m) \simeq d(\phi_E|\psi_m)$ , jak w RA.  $\lambda = 660$  nm



Obiekt badań Podstawy opisu teoretycznego Struktura elektronowa i częstości drgań Przybliżenie odbiciowe Intensywności przejść ramanowskich Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wywiki

Widmo z uwzględnieniem kanału  $1^{3}\Sigma_{g}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{u}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{g}^{-}$ ,  $\lambda = 660$  nm.



Widmo z uwzględnieniem kanału  $1^{3}\Sigma_{g}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{u}^{-} \rightarrow 1^{3}\Sigma_{g}^{-}$ ,  $\lambda = 642$  nm (rezonans ze związanym stanem oscylacyjnym)



Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Eksperymentalne widmo Al<sub>2</sub>

### (Fang et al., 2001)



Uwaga: Al<sub>2</sub>w matrycy ze stałego Ar,  $\sim$  16K, nie w fazie gazowej!

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Podsumowanie

- Widmo doświadczalne: progresja jest względnie krótka (okolo 100:50:30) ⇒
  - Opis widma uwięzionego dimeru przez kontinuum stanów niezwiązanych nie jest do końca uzasadniony; niestety: brak widma RR w fazie gazowej
  - $\Gamma$ może być duże w przypadku uwięzienia w ciele stałym
- Przybliżenie odbiciowe może być czasem nieuzasadnione
- Sugestia, że poszerzenie modelu RA o nietrywialną zależność *d* od *R* mogłoby dawać lepsze wyniki przy całej jego prostocie
- Opisano stosunkowo ogólny i systematyczny schemat wykonywania sum po jądrowych stanach niezwiązanych

ヨト イヨト

Podstawy opisu teoretycznego Przybliżenie odbiciowe Jak stworzyć bardziej realistyczny model? Wyniki

### Podsumowanie

- Widmo doświadczalne: progresja jest *względnie krótka* (okolo 100:50:30) ⇒
  - Opis widma uwięzionego dimeru przez kontinuum stanów niezwiązanych nie jest do końca uzasadniony; niestety: brak widma RR w fazie gazowej
  - $\Gamma$ może być duże w przypadku uwięzienia w ciele stałym
- Przybliżenie odbiciowe może być czasem nieuzasadnione
- Sugestia, że poszerzenie modelu RA o nietrywialną zależność *d* od *R* mogłoby dawać lepsze wyniki przy całej jego prostocie
- Opisano stosunkowo ogólny i systematyczny schemat wykonywania sum po jądrowych stanach niezwiązanych

글 🕨 🖌 글 🕨

### Podsumowanie

- Widmo doświadczalne: progresja jest *względnie krótka* (okolo 100:50:30) ⇒
  - Opis widma uwięzionego dimeru przez kontinuum stanów niezwiązanych nie jest do końca uzasadniony; niestety: brak widma RR w fazie gazowej
  - $\Gamma$ może być duże w przypadku uwięzienia w ciele stałym

### • Przybliżenie odbiciowe może być czasem nieuzasadnione

- Sugestia, że poszerzenie modelu RA o nietrywialną zależność *d* od *R* mogłoby dawać lepsze wyniki przy całej jego prostocie
- Opisano stosunkowo ogólny i systematyczny schemat wykonywania sum po jądrowych stanach niezwiązanych

\_ ∢ ⊒ →

### Podsumowanie

- Widmo doświadczalne: progresja jest *względnie krótka* (okolo 100:50:30) ⇒
  - Opis widma uwięzionego dimeru przez kontinuum stanów niezwiązanych nie jest do końca uzasadniony; niestety: brak widma RR w fazie gazowej
  - $\Gamma$ może być duże w przypadku uwięzienia w ciele stałym
- Przybliżenie odbiciowe może być czasem nieuzasadnione
- Sugestia, że poszerzenie modelu RA o nietrywialną zależność *d* od *R* mogłoby dawać lepsze wyniki przy całej jego prostocie
- Opisano stosunkowo ogólny i systematyczny schemat wykonywania sum po jądrowych stanach niezwiązanych

-∢ ≣ ▶

### Podsumowanie

- Widmo doświadczalne: progresja jest *względnie krótka* (okolo 100:50:30) ⇒
  - Opis widma uwięzionego dimeru przez kontinuum stanów niezwiązanych nie jest do końca uzasadniony; niestety: brak widma RR w fazie gazowej
  - $\Gamma$ może być duże w przypadku uwięzienia w ciele stałym
- Przybliżenie odbiciowe może być czasem nieuzasadnione
- Sugestia, że poszerzenie modelu RA o nietrywialną zależność *d* od *R* mogłoby dawać lepsze wyniki przy całej jego prostocie
- Opisano stosunkowo ogólny i systematyczny schemat wykonywania sum po jądrowych stanach niezwiązanych

4 E b

### Bibliografia

Fang, L., Davis, B. L., Lu, H., and Lombardi, J. R.: 2001, Spectrochimica Acta Part A 57, 2809

Langhoff, S. R. and Bauschlicher, C. W.: 1990, Journal of Chemical Physics **92**, 1879

Mingardi, M. and Siebrand, W.: 1973, Chemical Physics Letters 23, 1

Salejda, W., Tyc, M., and Just, M.: 2002, Algebraiczne metody rozwiazywania równania Schrödingera, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

A 3