

# Perspektywy efektywnego chłodzenia kolizyjnego cząsteczek wieloatomowych

Adam Koza<sup>1,2</sup>, promotor: dr hab. Michał Tomza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Pasteura 1, 02-093, Warszawa

<sup>2</sup>Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, Pasteura 5, 02-093, Warszawa

## Wstęp

Opracowanie efektywnych metod chłodzenia cząsteczek wieloatomowych stanowi aktualnie duże wyzwanie, ze względu na złożoność stanów wibracyjnych i rotacyjnych. Chemia w reżimie bardzo niskich temperatur to szansa na lepszą kontrolę dynamiki zderzeń w tym także stanu kwantowego reagentów, a przez to pełniejsze zrozumienie fundamentalnych procesów chemicznych. Ultrazimne (<1μK) cząsteczki to także szansa na odkrywanie fizyki poza modelem standardowym cząstek. Gazowy formaldehyd został niedawno schłodzony optoelektrycznie do 420 submikrokelwinów [1]. W stanie gazowym cząsteczka ta jest energetycznie niestabilna:



Rozpad jest hamowany kinetycznie przez wysoką barierę reakcji 28500 cm<sup>-1</sup> [1]. Taka reakcja mogłaby być katalizowana poprzez oddziaływanie z metalem w stanie wzbudzonym. Alternatywnie może zajść izomeryzacja do hydroksymetylenu. Gdy reagenty są w podstawowych stanach elektronowych wówczas produktami mogą być odpowiednio CHO + MH lub CO + MH<sub>2</sub>. Przeciwnie dla zderzeń reaktywnych są zderzenia, w których indywidua nie zmieniają swojej struktury. Współchłodzenie (ang. sympathetic cooling). Metoda polega na tym, że wstępnie schłodzony gaz cząsteczek utrzymuje się w kontakcie z gazem ultrazimnych atomów. Następuję wówczas termalizacja, co w efekcie pozwala dalsze obniżenie temperatury. W ramach niniejszego projektu przeprowadzana jest kompleksowa, teoretyczna analiza natury oddziaływań pomiędzy formaldehydem, a metalami alkalicznymi i ziem alkalicznych. Wyniki mogą zostać wykorzystane przez grupę doświadczalną z Instytutu Optyki Kwantowej Maxa Plancka w Monachium, która bada H<sub>2</sub>CO doświadczalnie. Badania w ramach prezentowej pracy wciąż trwają.

## Metody obliczeniowe

Równania Schrödingera zostały rozwiązane dla funkcji falowych opisujących rozważane układy atom-cząsteczka przy zastosowaniu metody sprzężonych klasterów (CC) [2]. W tej metodzie obliczeniowej Ansatz przyjmuje następującą postać:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \phi_0,$$

gdzie  $\phi_0$  jest pewną funkcją referencyjną (zazwyczaj wyznacznik Hartree-Focka), natomiast  $\hat{T}$  jest sumą operatorów wzbudzeń (np. dla wariantu CCSD, wszystkie wzbudzenia pojedyncze i podwójne są uwzględniane).

Wariantem użytym w obliczeniach jest CCSD(T), energia w tym przypadku może być zapisana jako:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^{[4]},$$

gdzie  $E_T^{[4]}$  jest nieiteracyjnym wkładem pochodzącym od operatora wzbudzeń potrójnych.

Do przybliżenia dokładnej funkcji falowej zostały zastosowane wysokiej jakości, korelacyjnie konsyistentne funkcje bazy typu gaussowskiego. Dla atomów C,H,O – aug-cc-pV5Z. Dla metali Li, Be bazy – aug-cc-pwCV5Z. Natomiast dla pozostałych (K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba) elektrony walencyjne opisano przy użyciu baz aug-cc-pwCV5Z-PP, a elektrony rdzenia zastąpiono pseudopotencjałami (ECP), uwzględniającymi poprawki relatywistyczne. Wszystkie ECP pochodziły z repozytorium w Stuttgarcie [3]. Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały przeprowadzone przy użyciu oprogramowania Molpro [4].

## Podsumowanie

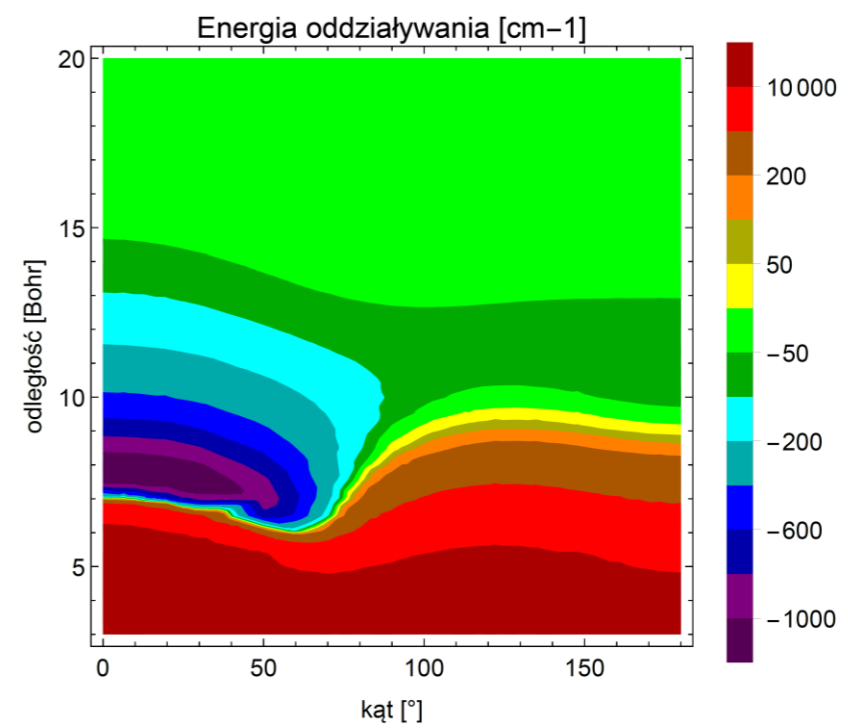
-minimum globalne energii dla rubidu oddziałującego z formaldehydem (atom Rb w płaszczyźnie cząsteczki) jest zlokalizowane dla  $r = 7.77$  i  $\alpha = 0$  i wynosi 1198 cm<sup>-1</sup>

-dla każdego z analizowanych atomów metali najgłębsze minimum występuje dla geometrii 0, gdzie metal znajduje się w bliskim sąsiedztwie tlenu.

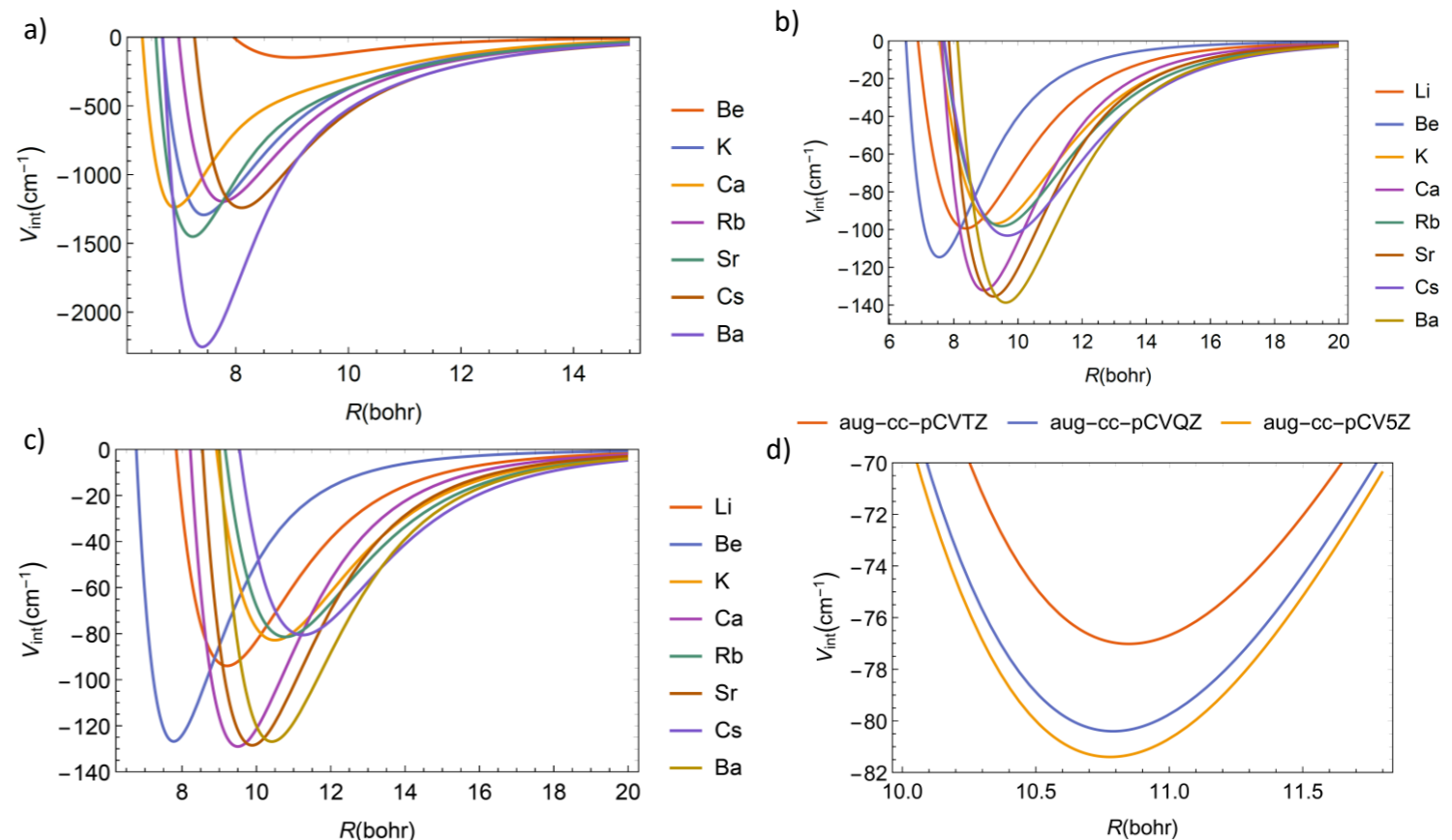
-analiza użytych baz funkcyjnych pozwala stwierdzić, że największe rozbieżność występuje pomiędzy bazami TZ a QZ i 5Z. Ponadto orbitale 1s tlenu i węgla nie wnoszą istotnego wkładu do energii. Różnica energii jest mniejsza niż 1 cm<sup>-1</sup> przy nieskorelowanych orbitalach 1s. Natomiast ich nie uwzględnienie pozwala na zmniejszenie czasu obliczeń.

-uzyskane wyniki pozwolą na dalsze badania dot. Reaktywności w układzie Rb + H<sub>2</sub>CO

## Rezultaty



Rys.1 Powierzchnia energii potencjalnej dla układu HCHO+Rb (geometria płaska), gdzie odległość to dystans C-Rb, natomiast kąt  $\alpha$  to  $\angle OCRb$ .



Rys. 2. Krzywe oddziaływania wybranych atomów metali 1 i 2 grupy z cząsteczką formaldehydu dla  $\alpha=0^\circ$  [a]),  $\alpha=90^\circ$  [b]),  $\alpha=180^\circ$  [c]). W podpunkcie d) przedstawiono różnice dla krzywej oddziaływania policzonej w różnych bazach dla kąta  $180^\circ$  w układzie HCHO+Rb.

Atom	0°		90°		180°	
	R <sub>eq</sub>	D <sub>eq</sub>	R <sub>eq</sub>	D <sub>eq</sub>	R <sub>eq</sub>	D <sub>eq</sub>
Li	-	-	8.38	99.43	9.21	93.99
Be	9.01	148.03	7.55	114.65	7.76	126.82
K	7.42	1292.96	9.29	96.90	10.50	82.83
Ca	6.91	1238.15	8.94	132.28	9.50	128.02
Rb	7.77	1195.39	9.24	135.46	10.77	81.42
Sr	7.23	1450.95	9.67	103.22	9.86	128.49
Cs	8.10	1241.14	9.62	138.73	11.24	80.61
Ba	7.40	2253.38	9.49	98.23	10.42	126.88

Tab. 1. Parametry krzywych oddziaływania cząsteczki formaldehydu z odpowiednimi atomami. Głębokość studni potencjału wyrażono w cm<sup>-1</sup>, a odległość C-Me w bohrach.

## Informacje

- Obliczenia zostały przeprowadzone w ramach infrastruktury PI-Grid
- Projekt realizowany w ramach grantu First Team, Fundacji na rzecz Nauki Polskiej

[1] Prehn, A., Ibrügger, M., Glöckner, R., Rempe, G., & Zeppenfeld, M. (2016). Optoelectrical cooling of polar molecules to submillikelvin temperatures. *Physical review letters*, 116(6), 063005.

[2] Bartlett, R. J., & Musiał, M. (2007). Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 79(1), 291.

[3] Lim, I. S., Schwerdtfeger, P., Metz, B., & Stoll, H. (2005). All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119. *The Journal of chemical physics*, 122(10), 104103.

[4] Werner, H. J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., & Schütz, M. (2012). Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2), 242-253.