

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ  $R_3^*$  ( $R = Ne, Ar, Kr$ )

Ф.Ю. Наумкин

*Метод двухатомных комплексов в молекулах распространен на дипольные моменты излучательных переходов молекул в возбужденных состояниях. Эти моменты у  $Ne_3^*$ ,  $Ar_3^*$ ,  $Kr_3^*$  уменьшаются по сравнению с моментами  $R_2^*$ , слабо для переходов  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  и существенно для  $AI_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$ . Закономерности их поведения объясняются качественно и анализируются исходя из волновых функций электронных состояний.*

В предыдущих работах /1, 2/ методом двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ) были рассчитаны термы тримеров  $Ne_3^*$ ,  $Ar_3^*$  и  $Kr_3^*$ , для которых найдены связанные первые возбужденные состояния  $AO_{(u)}^+$ ,  $AI_{(u)}$ . В /3/ описано обобщение этого метода на неэнергетические свойства молекул из трех и более атомов с акцентом на дипольных моментах переходов в ионах  $R_3^*$ . В данной работе метод ДКМ распространен на дипольные моменты переходов (ДМП) для  $R_3^*$ .

Основная формула метода ДКМ в применении к излучательным ДМП тримеров  $R_3^*$  совпадает со случаем ионов при замене вектора  $\psi$  волновых функций (ВФ) конечных состояний на скалярную ВФ  $\psi_0$  основного терма:  $\mu = \langle \psi | \hat{\mu} | \psi_0^* \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \psi | \hat{\mu}_{\alpha\beta} | \psi_0^* \rangle - (N-2) \sum_{\alpha} \langle \psi | \hat{\mu}_{\alpha} | \psi_0^* \rangle = \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}$ . Здесь  $\hat{\mu}$  — оператор дипольного момента,  $\mu$  — его матрица,  $\alpha\beta$  и  $\alpha$  — 2- и 1-атомные части молекулы, \* — комплексное сопряжение. При этом вместо матрицы (как в  $R_3^+$ ) получим вектор ДМП для переходов из возбужденных состояний в основное (знак вектора опущен, запись справедлива для любой его компоненты).

Основной интерес представляют дипольные моменты разрешенных переходов из первых возбужденных состояний в основное:  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$ ,  $AI_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$ , обуславливающие излучение  $R_3^*$ . Для состояний  $AO_{(u)}^-$ , почти совпадающих по энергии с  $AI_{(u)}$ , переход строго запрещен по симметрии волновых функций при отражении в плоскости молекулы.

Здесь принято приближение независимости ДМП от межъядерных расстояний, т.е. их равенства атомным, в отсутствие спин-орбитального взаимодействия (СОВ), вводящего эту зависимость. Такое допущение обосновано локализацией перехода внутри одного атома, слабо возмущаемого другим атомом, подтверждено данными расчета для  $Ne_2^*$  /4/ и  $Xe_2^*$  /5/ и хорошо согласует расчетные спектры с экспериментами для димеров  $Ag_2^*$  /6/ и  $Kr_2^*$  /7/.

В симметричной линейной геометрии (рис. 1 а, в) ДМП  $R_3^*$  зависят от расстояния  $r$  между атомами аналогично  $R_2^*$ . Моменты перехода  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  растут при уменьшении  $r$ , но при приближении к равновесному расстоянию  $r_e$  этот рост замедляется (для  $Ag_3^*$  и  $Kr_3^*$ ) или сменяется спадом ( $Ne_3^*$ ). От Ne к Kг величина ДМП растет. Поведение этих моментов с утяжелением R становится более плавным.

Ситуация обратна для  $\mu(AI_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+)$ , изменяющихся более резко при большем атомном номере. Увеличение  $r$  ведет к прохождению этих моментов через максимум, расположенный на расстоянии, большем  $r_e$  и увеличивающемся от Ne к Kг, как и максимальные значения ДМП.

Удобно анализировать поведение ДМП, исходя из вклада в ВФ  $R_3^*$  возбужденных состояний, не учитывающих СОВ, для которых разрешен переход. В нашем случае базис содержит молекулярные ВФ как простые произведения атомных. Поскольку используется допущение о слабом отличии ДМП от атомных в отсутствие СОВ, то достаточно рассмотреть коэффициенты при базисных ВФ, содержащих атомные состояния  $^1P$ .

При равных расстояниях между соседними атомами (симметричная геометрия) при сближении последних веса  $C(^1P)$  этих состояний на всех атомах возрастают, а затем падают (в случае состояний  $AO_{(u)}^+$  спад наблюдается только на боковых атомах). В случае состояний  $AI_{(u)}$  веса  $C(^1P)$  имеют максимум на тех же расстояниях, что и ДМП, обуславливая поведение последних. Для состояний симметрии  $O_{(u)}^+$  уменьшение  $C(^1P)$  на боковых атомах преобладает над увеличением веса состояния  $^1P$  на центральном атоме в случае  $Ne_3^*$ , ведя к появлению максимума у ДМП, но лишь замедляет его рост для  $Ag_3^*$  и  $Kr_3^*$  (рис. 1).

В асимметричной геометрии (рис. 1 б, г) коллинеарное приближение R к  $R_2^*$  ведет в целом к значительно меньшему изменению ДМП при общей тенденции к снижению. При этом влияние третьего атома от Ne к Kг усиливается для переходов  $AI_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$ , тогда как для переходов из  $AO_{(u)}^+$  оно наиболее заметно у  $Ne_3^*$ , почти не проявляясь в  $Ag_3^*$  и  $Kr_3^*$ .

Анализ ВФ  $R_3^*$  показывает, что при сближении  $R_2^*(AO_u^+)$  и  $R(1S)$  вес  $C(1P)$  на третьем атоме возрастает, тогда как веса  $1P$ -состояния на атомах  $R_2^*$  меняются в противофазе, уменьшаясь на ближнем к  $R(1S)$  и увеличиваясь на дальнем от него. При подходе атома к  $R_2^*(Al_u)$  вес  $C(1P)$  на  $R(1S)$  возрастает, а на атомах димера ведет себя подобно случаю симметрии  $O_{(u)}^+$ .

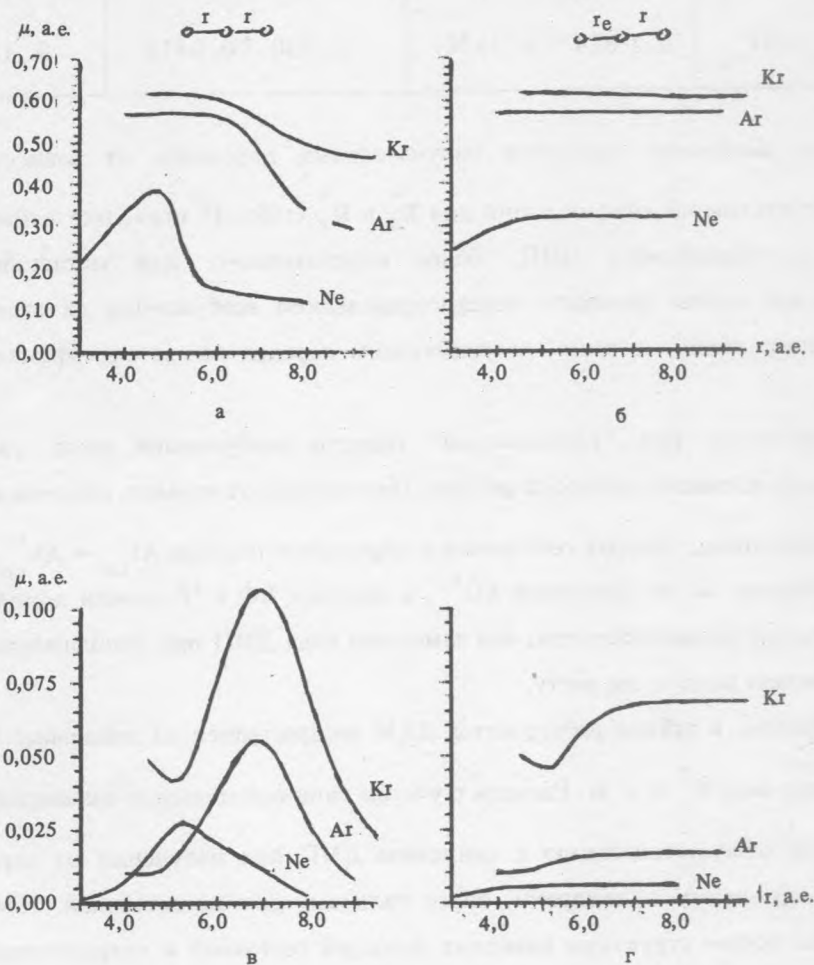


Рис. 1. Зависимость дипольных моментов излучательных переходов  $R_3^*$  в линейной симметричной (а, в) и асимметричной (б, г) геометриях от расстояния  $r$  для переходов  $AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$  (а, б) и  $Al_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$  (в, г).

Итак, поведение ДМП определяется конкуренцией изменений весов  $^1P$ -состояний на разных атомах, частично компенсирующих друг друга, что и обуславливает относительно плавную зависимость  $\mu$  (г).

Т а б л и ц а 1

Дипольные моменты излучательных переходов, Дебай, для  $R_3^*(R_2^*)$

Переход	$Ne_3^* (Ne_2^*)$	$Ar_3^* (Ar_2^*)$	$Kr_3^* (Kr_2^*)$
$AO_{(u)}^+ \rightarrow XO_{(g)}^+$	0,69 (0,81)	1,5 (1,5)	1,6 (1,6)
$A1_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}$	0,0084 (0,0130)	0,030 (0,041)	0,13 (0,17)

Сравнение дипольных моментов излучательных переходов из равновесных для первых возбужденных состояний конфигураций для  $R_3^*$  и  $R_2^*$  (табл. 1) проявляет влияние третьего атома, сводящееся к уменьшению ДМП, более существенному для метастабильных состояний. Качественно это можно объяснить перераспределением возбуждения на этот атом, ведущим к дополнительному обмену с ними, затрудняющим переход вследствие эффективного увеличения статвеса.

СОВ ослабляется при "растягивании" области возбуждения из-за увеличения среднего расстояния возбужденного электрона до ядра. Поэтому малая примесь состояния, соответствующего  $^1P$ -возбуждению атома, которая собственно и определяет переход  $A1_{(u)} \rightarrow XO_{(g)}^+$ , в  $R_3^*$  значительно снижается. Переход же из состояний  $AO_{(u)}^+$ , в которых ВФ с  $^1P$ -атомом доминирует, ослабляется спин-орбитальным взаимодействием, что замедляет спад ДМП при приближении третьего атома и, в принципе, может вести к его росту.

Таким образом, в данной работе метод ДКМ распространен на дипольные моменты переходов (ДМП) молекул вида  $R_n^*$  ( $n \geq 3$ ). Расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия для  $Ne_3^*$ ,  $Ar_3^*$  и  $Kr_3^*$  выявили общую тенденцию к снижению ДМП при излучении из первых возбужденных состояний по сравнению с димерами, более сильному для метастабилей. Поведение этих ДМП исследовано на основе структуры волновых функций состояний и охарактеризовано сериальными закономерностями в ряду Ne — Kr. Приведено качественное объяснение наблюдаемых изменений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абаренов А.В., Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №7, 9 (1989).
2. Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №10, 5 (1989).
3. Наумкин Ф.Ю. Краткие сообщения по физике ФИАН, №8, 28 (1991).
4. Schneider B.J., Cohen J.S. J. Chem. Phys., **61** (8), 3240 (1974).
5. Ermler W.C. et al. J. Chem. Phys., **69** (3), 976 (1978).
6. Castex M.C. et al. J. Chem. Phys., **75** (10), 5006 (1981).
7. Gadea F.X. et al. J. Chem. Phys., **78** (12), 7270 (1983).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 3 июля 1992 г.