

## РАСЧЕТ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАМКАХ МЕТОДА ДВУХАТОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОЛЕКУЛАХ

Ф.Ю. Наумкин

*Метод двухатомных комплексов в молекулах применен к оператору дипольного момента. С учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны моменты переходов  $R_3^+$  ( $R = Ne, Ar, Kr, Xe$ ). Проанализированы серийные закономерности в ряду  $Ne - Xe$ , находящиеся в противоречии с предсказаниями на основе поведения  $R_2^+$ . Исследовано влияние третьего атома.*

Метод двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ), предложенный Эллисоном /1/ для расчета энергий  $N$ -атомных молекул ( $N \geq 3$ ), может быть использован и для определения других их характеристик, в том числе матричных элементов (МЭ) дипольного момента /2/. Линейность основной формулы метода позволяет записать ее для оператора производной от гамильтониана  $\hat{H}$  по параметру  $\lambda$ :

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \alpha\beta - (N - 2) \sum_{\alpha} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \alpha$$

где  $\alpha\beta$  и  $\alpha$  — двух- и одноатомные фрагменты молекулы. Согласно теореме Гельмана—Фейнмана (см., например, /3/), производная от МЭ  $\hat{H}$  совпадает с МЭ  $\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}$ .

Таким образом, метод ДКМ применим и к другим операторам, качественно сходным с  $\hat{H}$  в том смысле, что они состоят из одно- или двухэлектронных компонент и не содержат новых параметров. При этом их МЭ с волновыми функциями (ВФ) состояний получаются при переходе в базис последних.

Оператор дипольного момента  $\hat{\mu}$  — одноэлектронный и содержит, как и  $\hat{H}$ , координаты ядер и электронов, так что он явно претендует на место в области применения метода. Его линейность допускает фрагментарную запись:

$$\hat{\mu} = \sum_{\alpha\beta} \hat{\mu}_{\alpha\beta} - (N - 2) \sum_{\alpha} \hat{\mu}_{\alpha}$$

В базисе  $\vec{\psi}$ , представленном в виде вектор-столбца ВФ, матрица для  $\hat{\mu}$  выглядит следующим

образом (+ означает эрмитово сопряжение):  $\mu = \langle \hat{\psi} | \hat{\mu} | \hat{\psi}^+ \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \hat{\psi} | \hat{\mu}_{\alpha\beta} | \hat{\psi}^+ \rangle -$

$$(N-2) \sum_{\alpha} \langle \hat{\psi} | \hat{\mu}_{\alpha} | \hat{\psi}^+ \rangle = \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} - (N-2) \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}.$$

Это выражение сохраняется для любой компоненты вектора момента.

Помимо универсальности описания, рассмотрение всей матрицы как полного представления  $\hat{\mu}$  более последовательно, исходя из аналогии с  $\hat{H}$ , и позволяет избежать ошибок.

$\mu_{\alpha\beta}$ ,  $\mu_{\alpha}$  строятся в том же базисе, что и  $H_{\alpha\beta}$ ,  $H_{\alpha}$ . При этом на диагонали стоят электростатические дипольные моменты (ДМ), связанные с распределением заряда, а вне ее — моменты переходов. Перед суммированием этих матриц необходимо проделать над ними все преобразования, которым подвергаются соответствующие матрицы гамильтонианов. В итоговой полной матрице  $\mu$  диагональ содержит ДМ состояний всей молекулы, а внедиагональные элементы совпадают с ее моментами переходов.

Изложенный подход применен к ионам  $R_3^+$  ( $R = Ne, Ar, Kr, Xe$ ). В качестве исходных моментов для  $R_2^+$  использованы данные /4/, так как они обеспечивают значения расчетных сечений фотопоглощения, близкие к экспериментам, тогда как термы этих ионов взяты из /5/, поскольку дают правильные спектральные диапазоны. Энергии основных состояний  $R_2$  эмпирически аппроксимированы в /6, 7/. Ввиду слабости переходов между состояниями  $\Pi$  и  $\Sigma$  учитываются только z-компоненты моментов.

В симметричной линейной геометрии, частным случаем которой является и равновесная конфигурация  $r_e$ ,  $R_3^+$  имеют термы, сходные по симметрии с  $R_2^+$ . Наиболее интенсивный переход при возбуждении из основного состояния соответствует, как в случае  $R_2^+$ , конечному состоянию  ${}^2\Sigma_g^+$ . Момент растет почти линейно с межъядерным расстоянием  $r$  (рис. 1).

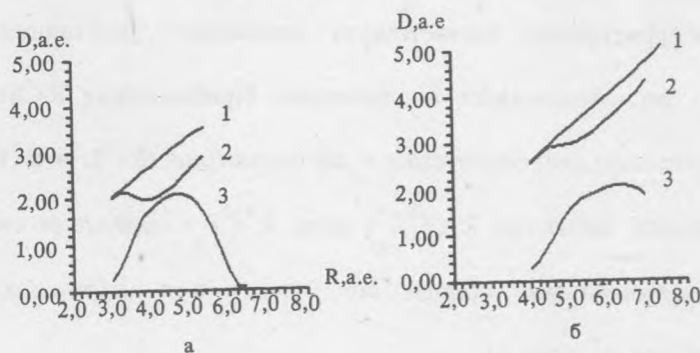


Рис. 1. Моменты переходов для  $Ne_3^+$  (а) и  $Ar_2^+$  (б) (линейная симметричная геометрия). 1 —  ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$ , 2 —  ${}^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2g}^+$ , 3 —  ${}^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow {}^2\Pi_{1/2g}$ .

Т а б л и ц а 1

Матричные элементы переходов (а.е.) для  $R_3^+$ 

Переход	$Ar_3^+$	$Kr_3^+$	$Xe_3^+$
${}^2\Sigma_{1/2(u)}^+ \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2(g)}^+$	2,92	3,25	3,77
$\rightarrow {}^2\Pi_{1/2(g)}$	1,44	1,33	1,23

Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) вызывает перемешивание пар термов  ${}^2\Sigma_g^+$  и  ${}^2\Pi_g$ ,  ${}^2\Sigma_u^+$  и  ${}^2\Pi_u$ , что приводит к ослаблению главного перехода и усилению второстепенного ( ${}^2\Sigma_u^+ \rightarrow {}^2\Pi_g$ ), аналогично ситуации с  $R_2^+$  /4/. Значения моментов в  $\Gamma_e$  представлены в табл. 1. Отметим, что наблюдается рост  $\mu$  ( ${}^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow {}^2\Sigma_{1/2g}^+$ ) в ряду Ne — Xe (1/2 означает проекцию полного момента расщепленных термов) и ослабление перехода  ${}^2\Sigma_{1/2u}^+ \rightarrow {}^2\Pi_{1/2g}$  от Ar к Xe в противоречии с предсказаниями /8/, повторяющими случай  $R_2^+$  и связанными с увеличением от  $Ne_2^+$  к  $Xe_2^+$  перемешивания  ${}^2\Sigma_g^+$  и  ${}^2\Pi_g$  термов в конечных состояниях  ${}^2\Sigma_{1/2g}^+$ ,  ${}^2\Pi_{1/2g}$ . Расчет показывает практически одинаковую его величину для всех  $R_3^+$ , так что поведение моментов обусловлено конкуренцией роста  $\Gamma_e$  и увеличением примеси состояния  ${}^2\Pi_u$  в терм  ${}^2\Sigma_{1/2u}^+$ .

В области  $\Gamma > \Gamma_e$  (рис. 1) наблюдается кажущееся парадоксальным ослабление влияния СОВ на моменты главных переходов от  $Ne_3^+$  к  $Xe_3^+$ . Однако анализ поведения термов  ${}^2\Sigma_g^+$  и  ${}^2\Pi_g$  показывает, что разность их энергий возрастает в ряду Ne — Xe, что объясняет уменьшение возмущения, вносимого СОВ, несмотря на рост величины последнего. О том же свидетельствует указанное постоянство перемешивания термов  ${}^2\Sigma_g^+$  и  ${}^2\Pi_g$  вследствие СОВ.

Асимметричная конфигурация соответствует изменению расстояния между двухатомной молекулой и атомом, расположенными коллинеарно. Приближение  $R(1S)$  к  $R_2^+({}^2\Sigma_u^+)$  ослабляет главный переход и полностью запрещает его в  $\Gamma_e$  по симметрии ( $R(1S) + R_2^+({}^2\Sigma_u^+) \rightarrow R_3^+({}^2\Sigma_u^+)$ ), тогда как подход к нейтральной молекуле  $R_2(X^1\Sigma_g^+)$  иона  $R^+({}^2P_z)$  порождает состояние  $R_3^+$ , переход в которое становится разрешенным, причем его момент в  $\Gamma_e$  превосходит значение для  $R_2^+$ , превращаясь в главный для  $R_3^+$  (рис. 2).

СОВ уменьшает моменты рассмотренных переходов, усиливает второстепенный переход в  $R_2^+$ , ведущий себя при подходе к  $R(1S)$  аналогично главному, и приводит к появлению новых переходов,

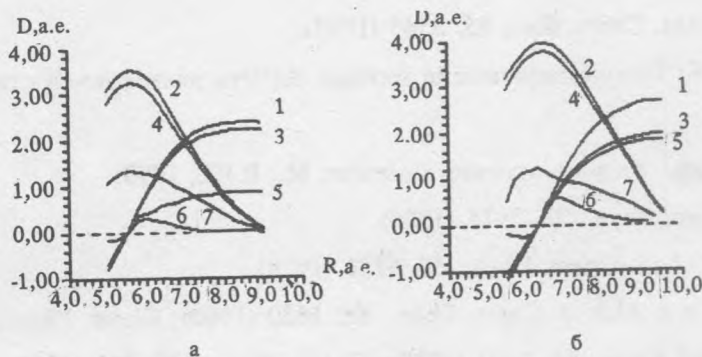


Рис. 2. Моменты переходов для  $Kr_3^+$  (а) и  $Xe_3^+$  (б) в асимптотических обозначениях (линейная асимметричная геометрия). 1 —  $R_2(^2\Sigma_u^+) + R(^1S) \rightarrow R_2(^2\Sigma_g^+) + R(^1S)$  (1), 2 —  $R_2(X^1\Sigma_g^+) + R(^2P_z)$  (2); 3 —  $R_2(^2\Sigma_{1/2u}^+) + R(^1S) \rightarrow R_2(^2\Sigma_{1/2g}^+) + R(^1S_0)$  (3), 4 —  $R_2(X^1\Sigma_{0g}^+) + R(^2P_{3/2})$  (4), 5 —  $R_2(^2\Pi_{1/2g}^+) + R(^1S_0)$  (5), 6 —  $R_2(^2\Pi_{1/2u}^+) + R(^1S_0)$  (6), 7 —  $R_2(X^1\Sigma_{0g}^+) + R(^2P_{1/2})$  (7).

более интенсивный из которых соответствует сближению  $R^+(^2P_x)$  и  $R_2(X^1\Sigma_g^+)$  и в  $\Gamma_c$  является второстепенным для  $R_3^+$ .

Полученные в данной работе моменты в  $\Gamma_c$  хорошо согласуются с неэмпирическими расчетами без СОВ для  $Ne_3^+$  и  $Ar_3^+$  /8, 9/, а результаты "ионной" модификации метода ДКМ /10/ для  $Ar_3^+$  и  $Xe_3^+$  существенно превышают наши значения при учете СОВ, недостаточно аккуратном в этой работе. Авторы /11/ также использовали метод ДКМ для расчета без СОВ моментов переходов, но полученные ими значения сильно завышены из-за ошибочного отбрасывания диагональных матричных элементов, вызванного отказом от единого рассмотрения всей матрицы.

Итак, в данной работе обоснована применимость метода ДКМ к иным операторам, подобным гамильтониану, и впервые проведены расчеты с учетом СОВ матричных элементов дипольного момента для всех  $R_3^+$  ( $R = Ne - Xe$ ). Анализ тенденций в ряду  $Ne - Xe$  показывает, что они противоречат предсказанным исходя из аналогии с  $R_2^+$ . Так, влияние спин-орбитального взаимодействия ослабевает от  $Ne_3^+$  к  $Xe_3^+$  вследствие уменьшения вырождения конечных состояний без СОВ. Приближение  $R$  к  $R_2^+$  запрещает разрешенные переходы по симметрии, тогда как при подходе  $R^+$  к  $R_2$  возникают новые переходы, один из которых доминирует и соответствует возбуждению  $R_3^+$  из основного состояния  $^2\Sigma_u^+$  на уровень  $^2\Sigma_g^+$ , аналогично  $R_2^+$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ellison F.O. J. Am. Chem. Soc., **85**, 3540 (1963).
2. Тулли Дж. в сб.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры молекул, т. 1, М., Мир, 1980.
3. Минкин В.И. и др. Теория строения молекул. М., В.Ш., 1979.
4. Wad t W.R. J. Chem. Phys., **73**, 3915 (1980).
5. Michels H.H. et al. J. Chem. Phys., **69**, 5151 (1978).
6. Aziz R.A., Slaman M.J. J. Chem. Phys., **92**, 1030 (1990); Chem. Phys., **130**, 187 (1989).
7. Dham K. et al. Mol. Phys., **67**, 1291 (1989); Chem. Phys., **142**, 173 (1990).
8. Wad t W.R. Appl. Phys. Lett., **38**, 1030 (1981).
9. Nagata T. et al. Chem. Phys. Lett., **171**, 433 (1990).
10. Last I., George T.F. J. Chem. Phys., **93**, 8925 (1990).
11. Gadea F.X., Amaroche M. Chem. Phys., **140**, 385 (1990).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 28 июня 1991 г.