

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ТЕРМОВ МОЛЕКУЛ $R'RX^*$

Ф.Ю. Наумкин

Получены приближенные аналитические выражения для энергии состояний молекулярных систем $R'RX^$. В случае молекулы $ArXeF^*$ исследовано влияние Ar на термы XeF^* , ведущее к их квазипересечению для В- и С-состояний. В рамках теории возмущений изучено их адиабатическое поведение.*

В современных и перспективных активных средах (АС) лазеров на инертных газах необходимо высокое давление для интенсивного протекания ключевых плазмохимических реакций, а также эффективной утилизации вводимой энергии, например, от электронного пучка или осколков деления ядер. Приоритет лазеров с перестраиваемой длиной волны обуславливает интерес к АС с широкополосными спектрами, например, на переходах $RX^*(C \rightarrow A)$ (R — инертный газ, X — галоген), при этом интенсивное перемешивание В- и С-состояний атомами R' буфера возможно при высоких его концентрациях. Основное состояние, являющееся нижним уровнем рабочего перехода $RX^*(B \rightarrow X)$, разрушается налетающими R' .

Итак, в таких АС столкновения R' и RX^* оказывают определяющее влияние на эффективность генерации. Теоретическое исследование соответствующих процессов и определение их скоростей опирается на знание потенциалов взаимодействия для молекулярной системы $R'RX^*$.

Удобным средством их определения служит метод ДКМ (двухатомных комплексов в молекулах), использующий известную информацию о свойствах одно- и двухатомных частей системы. Заложенная в его основу "фрагментарность" как нельзя лучше идейно соответствует поставленным задачам, преследующим цель анализа влияния атома R' на молекулу RX^* .

В случае ионов R_3^+ [1] рассматриваются волновые функции (ВФ), включающие положение неспаренного р-электрона на каждом атоме. Для $R'RX^*$, при пренебрежении обменом, ионные $(R'R)^+X^-$ и ковалентные $R'RX$ состояния разделяются. Если потенциалы ионизации R и R' достаточно различны (обычная ситуация в эксимерных АС с более легким буфером), разделяются также ионные состояния $(R'^+)RX^-$ и $R'(R^+)X^-$. В итоге получим три группы состояний с идентичной электронной структурой, в каждой из которых ВФ характеризуются единственной орбиталью, имеющей проекции p^+ , p^0 , p^- , и спином с проекциями $\pm 1/2$. Таким образом, базис для

каждой группы состояний имеет размерность 6. Удобно использовать симметрию ВФ при отражении в плоскости молекулы, как описано в /2/. В результате состояния оказываются двукратно вырожденными, и матрица гамильтониана разбивается на идентичные блоки следующего вида:

$$\begin{vmatrix} c^2\Pi_1 + s^2\Sigma_1 + \Pi_2 + \bar{\Sigma}_3 & \alpha & -cs(\Pi_1 - \Sigma_1) - i\alpha \\ \alpha & \Pi_1 + \Pi_2 + \bar{\Sigma}_3 & i\alpha \\ -cs(\Pi_1 - \Sigma_1) + i\alpha & -i\alpha & c^2\Sigma_1 + s^2\Pi_1 + \Sigma_2 + \bar{\Sigma}_3 \end{vmatrix}$$

где $\Pi, \Sigma = {}^2\Pi, {}^2\Sigma^+, \bar{\Sigma} = {}^1\Sigma^+$; 1,2 — для взаимодействия 2P - и 1S -атомов, 3 — двух 1S -атомов; $c, s = \cos, \sin$ угла при 2P -атоме; $\alpha = \langle {}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2} \rangle / 3$ — спин-орбитальный параметр последнего.

Уравнение на собственные значения сводится к алгебраическому кубическому, для корней которого известно аналитическое решение:

$$E^3 + a_2 E^2 + a_1 E + a_0 = 0,$$

$$E_k = (-1)^k 2(-p/3)^{1/2} \cos((\gamma + (k-2)\pi)/3) - a_2/3, k = 1, 2, 3,$$

где $\gamma = \arccos((-q/2)/(-p/3)^{3/2})$, $p = a_1 - a_2^2/3$, $q = a_2/3(2a_2^2/9 - a_1) + a_0$, $a_2 = -(2\Pi_1 + \Sigma_1 + 2\Pi_2 + \Sigma_2 + 3\bar{\Sigma}_3)$, $a_1 = (\Pi_1 + \Sigma_1 + \Pi_2 + \Sigma_2 + 2\bar{\Sigma}_3)(\Pi_1 + \Pi_2 + \bar{\Sigma}_3) + a - 3\alpha^2$, $a_0 = -a(\Pi_1 + \Pi_2 + \bar{\Sigma}_3) + 2\alpha^2 - a_2\alpha^2$,

$$a = \bar{\Sigma}_3(\Pi_1 + \Sigma_1 + \Pi_2 + \Sigma_2) + \bar{\Sigma}_3^2 + c^2(\Pi_1\Sigma_2 + \Sigma_1\Pi_2) + s^2(\Sigma_1\Sigma_2 + \Pi_1\Pi_2) + (\Pi_1\Sigma_1 + \Pi_2\Sigma_2).$$

Коэффициенты уравнения, а следовательно, и его корни симметричны относительно замены 1 — 2, что отражает симметрию электронной структуры системы, содержащей равноправные 1S -атомы.

Поляризацию R' , вызванную ионами R^+ и X^- , необходимо выделять из термов соответствующих фрагментов, и добавлять полную ее энергию к термам всей системы, полученным без ее участия.

В качестве примера рассмотрим молекулу $AgXeF^*$. Ионные состояния с минимальной энергией имеют структуру $Ag(Xe^+)F^-$ с фрагментами $AgXe^+$, $Xe^+F^- \equiv XeF^*$, AgF^- , коррелирующую с взаимодействием Ag и XeF^* . Расчеты /3/, хорошо оценивающие экспериментальную энергию диссоциации $D_e(AgXe^+)$, дают незначительный перенос заряда на Ag . В /4/ потенциал AgF^- аппроксимируется эмпирически. Термы XeF^* определены в расчетах /5/, базис которых расширен по сравнению с работой /6/ для правильного описания поляризационных свойств. Эти данные использованы здесь.

Итог вычислений — три терма $ArXeF^*$, возникающие из В-, С- и D-состояний XeF^* и проявляющие поляризационную связь Ar в поле диполя Xe^+F^- , максимальную в направлении перпендикулярно его оси (рис. 1). Для терма с минимальной энергией D ($Ar \div XeF^*$) $\approx 0,1$ эВ в конфигурации, близкой к удалению Ar от ионов на равновесные расстояния фрагментов.

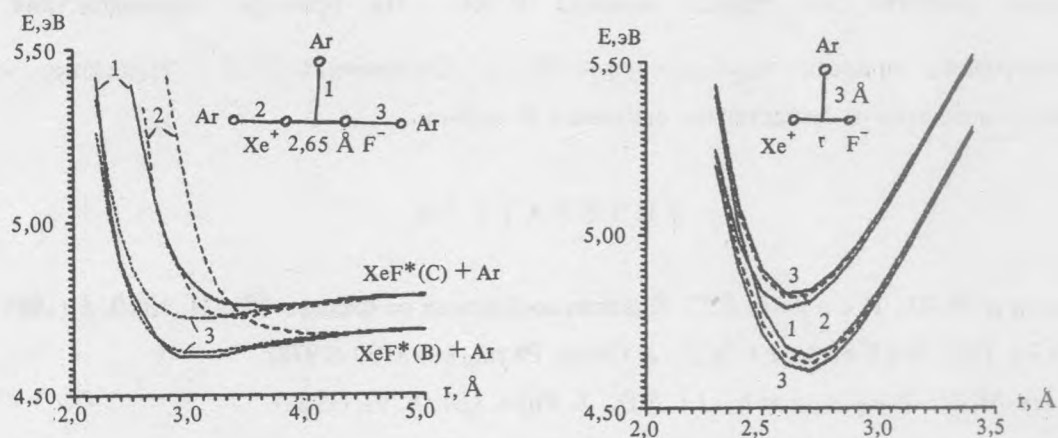


Рис. 1. Потенциалы взаимодействия Ar с XeF^* в разных геометриях.

Рис. 2. Термы $ArXeF^*$ вдоль оси XeF^* при фиксированном положении Ar: 1 — диабатические (диагональные матричные элементы), 2 — изолированные для состояний, коррелирующих с $XeF^*(B,C)$, 3 — адиабатические (с учетом всех внедиагональных элементов).

Профили термов вдоль оси XeF^* даны на рис. 2. Взаимодействие с Ar приводит к квазипересечению В- и С-состояний вследствие их объединения в одну группу симметрии. Образуются новые термы, изменяющие свой тип ($^2\Sigma - ^2\Pi$) в области минимумов. При колебаниях XeF^* в этих потенциалах каждые полпериода его состояние меняется, переходя из В в С и обратно. И наоборот, состояние сохраняется, если с той же частотой происходят переходы с одного терма $ArXeF^*$ на другой.

Теоретическое исследование процессов релаксации требует знания диабатических энергий, определяемых в теории возмущений как диагональные матричные элементы гамильтониана с невозмущенными ВФ. Удобно использовать метод ДКМ, при этом невозмущенная система — фрагмент XeF^* . Остается преобразование подобия с собственными векторами его матрицы выполнить для полной матрицы гамильтониана, что ввиду малой размерности легко сделать аналитически.

Диабатические термы (рис. 2) представляют по сути термы XeF^* с поправкой на поляризационную энергию Ag. Учет только В- и С-состояний (диагонализация содержащего их блока) ведет к заметному отличию от решения с учетом удаленного D-терма, так как внедиагональные элементы включают спин-орбитальный параметр тяжелого иона R^+ .

Таким образом, на основе метода ДКМ и в пренебрежении зарядовым обменом получено аналитическое решение для термов молекул $\text{R}'\text{RX}^*$. На примере взаимодействия с Ag продемонстрирована природа перемешивания В- и С-состояний XeF^* . Показано, что их диабатические потенциалы существенно связаны с D-термом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумкин Ф.Ю., Певгов В.Г. Краткие сообщения по физике ФИАН, №10, 5 (1989).
2. Huestis D.L., Schlotter N.E. J. Chem. Phys., **69**, 3100 (1978).
3. Bohmer H.-U., Peyerimhoff S.D. Z. Phys. (D), **8**, 91 (1988).
4. Koutselos A.D. et al. J. Chem. Phys., **93**, 7125 (1990).
5. Krauss M. et al. J. Comput. Chem., **3**, 372 (1982).
6. Hay P.J., Dunning T.H. J. Chem. Phys., **69**, 134 (1978); **69**, 2209 (1978).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 25 июля 1991 г.