

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОВ МОЛЕКУЛЫ Ne_3^* МЕТОДОМ ДВУХАТОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОЛЕКУЛАХ

А.В. Абаренов, Ф.Ю. Наумкин, В.Г. Певгов

Проведен расчет термов двенадцати первых возбужденных состояний молекулы Ne_3^ по методу двухатомных комплексов в молекулах. Показано, что в пределах точности вычислений состояния $1^1, 3^3\Sigma^+$ являются квазистационарными. Для перехода в основное состояние получено слабое увеличение длины волны излучения тримера по отношению к димеру.*

К настоящему времени известен ряд сообщений об экспериментальном наблюдении широкополосных спектров излучения в средах инертных газов при давлениях порядка атмосферного и накачке электронным пучком (/1/ и приведенная там литература). Для неона характерно увеличение длительности свечения с ростом давления, что затрудняет попытки приписать излучение переходам из колебательно-возбужденных состояний Ne_2^* или переходам между состояниями Ne_2^{+*} , как предлагалось в /2/. Авторы /1/ связывают это излучение, интенсивность которого растет при повышении давления, с Ne_3^* .

Целью данной работы является исследование термов тримера неона с точки зрения его вклада в излучение, а также получение информации об устойчивости Ne_3^* , которая определяет его роль в кинетических процессах.

В расчетах использован метод двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ), который позволяет определять энергию молекулы на основании данных о термах ее двухатомных фрагментов /3, 4/. Суть метода заключается в разбиении полного гамильтониана системы \hat{H} на части, представляющие собой гамильтонианы двух- ($\hat{H}_{\alpha\beta}$) и одноатомных (\hat{H}_a) составляющих молекулы: $\hat{H} = \sum_{\alpha\beta} \hat{H}_{\alpha\beta} - (N - z) \sum_a \hat{H}_a$, где N — число атомов. Базисные волновые функции (ВФ) строятся как простые произведения атомных ВФ (в таком базисе матрицы для \hat{H}_a диагональны). Затем они объединяются по методу валентных связей в комбинации, являющиеся собственными ВФ для $\hat{H}_{\alpha\beta}$. Переход к исходному базису осуществляется преобразованием подобия матриц для $\hat{H}_{\alpha\beta}$ в полученном новом базисе. В результате получим матрицу для \hat{H} , элементы которой содержат сочетания энергий димеров и атомов, предполагающихся известными из других теоретических расчетов или экспериментов. Подробное изложение всей процедуры, формально совпадающей для Ne_3^+ и Ne_3^* , можно найти в /4/. Вследствие нулевого спина у двух из трех атомов расчеты для синглетных и триплетных термов независимы, а в случае ограничения линейной геометрией молекулы задача сводится к решению кубического уравнения.

Качество получаемых термов зависит от точности исходных энергий фрагментов. Здесь мы используем данные вариационных расчетов /5/ для Ne_2^* и комбинацию данных /5/ для Ne_2 до межъядерного расстояния 4,5 а.е. и эмпирический модельный потенциал /6/ для Ne_2 при расстоянии больше 4,5 а.е. Расчет термов Ne_2^* /7/ представляется менее надежным ввиду неправильного описания асимптотики.

В результате проведенных расчетов получено по 6 первых возбужденных термов для каждого из значений спина $S = 0$ и 1. Данные состояния коррелируют при бесконечном разведении атомов с $2Ne(1^1S) + Ne(1^1, 3P)$. Для каждого S определено по 3 термина Π - и Σ -симметрии.

Отметим близкое сходство систем синглетных и триплетных термов. Все Π -термы являются разлетными. Из Σ -термов только первые состояния (с минимальной энергией) имеют особенность, проявляющуюся в их квазистационарном характере. На рис. 1 приведена контурная диаграмма первого возбужденного синглетного термина (для триплетного термина картина совершенно аналогична). Линии даны с шагом 0,005 (сплошные) и 0,0025 а.е. (пунктирные). По координатным осям отложены расстояния между атомами А и В (R_1) и между атомами В и С (R_2) для линейной молекулы АВС. На рис. 2 приведена зависимость энер-

гии того же терма от R_2 при фиксированном R_1 . Как видим, локальный минимум энергии $E_{\text{мин}}$ (точное его положение соответствует $R_1=R_2=3,54$ а.е.) отделяется от диссоциационного предела ($\text{Ne}+\text{Ne}_2^*$) потенциальным барьером $E_{\text{макс}}$ ($R_1=3,42, R_2=4,09$ а.е.). Максимальный перепад энергий составляет $E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}} \cong 0,05$ эВ. Поведение триплетного терма полностью подобно. При $R_1=R_2 \cong 5,5$ а.е. на поверхности потенциальной энергии имеется максимум высотой около 0,08 эВ, появление которого связано с соответствующим максимумом у терма $1, 3\Sigma_u^+$ димера. Аналогично можно сопоставить и характер потенциального барьера, отделяющего минимум от диссоциационного предела, с подобной зависимостью энергии терма $1, 3\Sigma_g^+$ димера неона от межъядерного расстояния.

Расчет молекулы в равнобедренной изогнутой геометрии выявляет отсутствие иных устойчивых состояний и оптимальность по энергии линейного квазистационарного состояния.

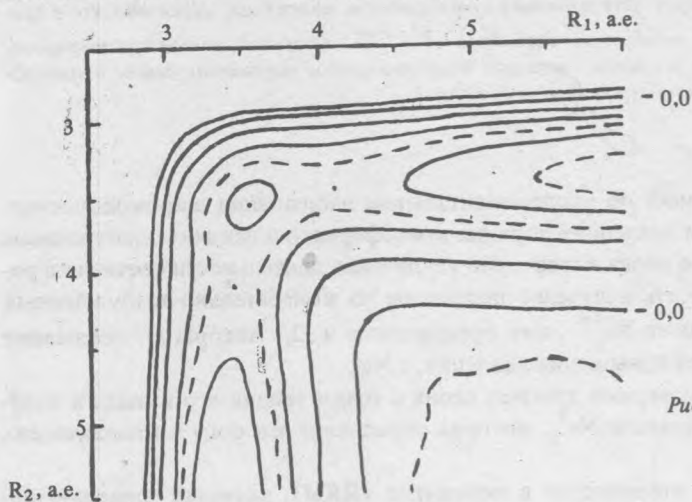
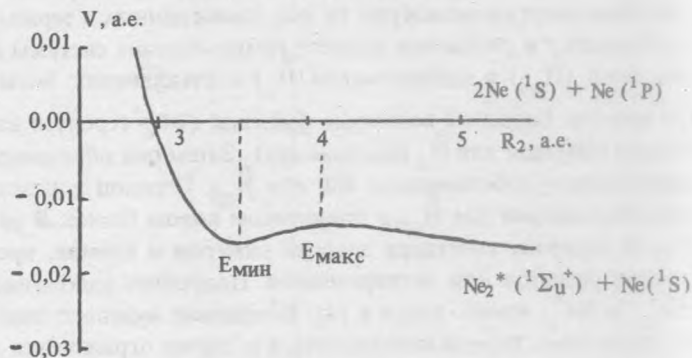


Рис. 1. Контурная диаграмма первого возбужденного синглетного терма тримера неона. Сплошные линии – с шагом по энергии 0,005 а.е., пунктирные – с шагом 0,0025 а.е.

Рис. 2. Профиль первого возбужденного синглетного терма тримера неона при фиксированном $R_1 = 3,5$ а.е.



Привлекает внимание следующая особенность распределения возбуждения по атомам, которую можно определить из анализа ВФ Ne_3^* , характеризующихся компонентами собственных векторов матрицы гамильтониана. В равнобедренной равновесной геометрии равенство весов конфигураций A^*BC и ABC^* , т.е. квадратов коэффициентов при соответствующих ВФ, составляющих $\cong 0,2$, очевидно ввиду симметрии. При этом вес конфигурации AB^*C равен $\cong 0,6$. При фиксированном $R_1 = 3,5$ а.е. по мере удаления атома С веса конфигураций A^*BC и AB^*C постепенно сближаются и становятся одинаковыми ($\cong 0,47$) в максимуме. При дальнейшем увеличении R_2 вес конфигурации A^*BC сначала немного возрастает, но затем в асимптотике происходит полное равномерное распределение по оставшемуся димеру.

Согласно полученной системе термов можно ожидать слабый сдвиг длины волны излучения λ у Ne_3^* по отношению к Ne_2^* при переходе из первого возбужденного состояния в основное, которое рассчитано как простая сумма основных термов отдельных составных димеров с учетом малой погрешности такого приближения $/8/$. Для принятых здесь данных $/5/$ имеем $\lambda \cong 79$ нм для димера и $\cong 81,5$ нм для тримера.

Таким образом, рассмотрена полная система термов молекулы Ne_3^* , имеющая асимптотику при бесконечном разведении атомов $\text{Ne}(^1\text{S}) + \text{Ne}(^1\text{S}) + \text{Ne}(^1\ ^3\text{P})$. Обнаружено, что состояния $1^1\ ^3\Sigma^+$ являются квазистационарными (разность энергий составляет около 0,05 эВ). Следует указать, что рассчитанные термы чувствительны к исходным двухатомным термам, что может повлиять на точность результатов.

Основной интерес представляет использование полученных данных для кинетических расчетов, где нет необходимости в спектроскопической точности. Пологая зависимость от расстояния энергии системы $\text{Ne}_2^* - \text{Ne}$ допускает возникновение и существование в течение определенного времени квазисвязанных комплексов Ne_3^* , излучающих в той же области длин волн, что и Ne_2^* .

Проведенные исследования показывают, что наблюдаемое в экспериментах широкополосное излучение неона в области 300–500 нм /1/ нельзя приписывать переходам из рассмотренных состояний Ne_3^* .

ЛИТЕРАТУРА

1. Держиев В. И. и др. Оптика и спектроскопия, **64**, 506 (1988).
2. Бункин Ф. В. и др. ЖТФ, **56**, 2240 (1986).
3. Ellison F. O. J. Am. Chem. Soc., **85**, 3540 (1963). Тулли Дж., в сборнике: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры молекул, т. 1. М., Мир, 1980.
4. Булавин Н. Д. и др. Препринт ФИАН №168, М., 1982.
5. Cohen J., Schneider B. J. Chem. Phys., **61**, 3230 (1974).
6. Brunetti V. et al. Chem. Phys., **42**, 397 (1979).
7. Grein F., Peyerimhoff S. D. J. Chem. Phys., **87**, 4684 (1987).
8. Bulski M. Chem. Phys. Lett., **78**, 361 (1981).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 17 февраля 1989 г.