

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДКМ К РАСЧЕТУ ТЕРМОВ ИОНОВ R_3^+ ($R = \text{Ne} - \text{Xe}$)

Ф.Ю. Наумкин, В.Г. Певгов

Методом двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ) рассчитаны термы 9-и первых состояний ионов тримеров инертных газов с учетом спин-орбитального взаимодействия. Для основных состояний получены энергии диссоциации на ион димера и атом, находящиеся в хорошем согласии с экспериментами.

В условиях электрических разрядов в инертных газах при давлениях порядка атмосферного и выше важную роль играют комплексные ионы /1/, характеристики которых изучены недостаточно. Их структуру и энергетические параметры можно определить на основе знания поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), теоретическому исследованию которых посвящен ряд работ /2–7/. В /2/ с помощью метода функционала плотности X_a получена равновесная геометрия основного состояния для Ar_3^+ в виде равностороннего треугольника. Согласно /2/ ионы R_3^+ частично ответственны за широкополосное излучение инертных газов, накачиваемых электронным пучком /8/. В /3–7/ применены методы ДКМ и вариационный и получена линейная равновесная геометрия основного состояния для $\text{Ne}_3^+ - \text{Xe}_3^+$. Расчеты /4–6/ проведены также по методу ДКМ для Ne_3^+ , Ar_3^+ и Xe_3^+ соответственно, а в /7/ Ar_3^+ исследовался методом MRD-CI. В /5/ указывается на то, что именно Ar_3^+ является ядром кластеров Ar_n^+ . Следует отметить, что за исключением /4/ все работы касались только термов основных состояний и не рассматривалась структура ППЭ. В данной работе проводится систематическое исследование термов R_3^+ ($R = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) с учетом спин-орбитального (СО) взаимодействия методом ДКМ.

Подробное описание методики расчета содержится в /4/. Метод ДКМ путем разбиения полного гамильтониана молекулы на части, соответствующие двух- и одноатомным фрагментам, позволяет использовать уже известные из других источников термы этих фрагментов. Для учета СО взаимодействия использована процедура /9/, основанная на определении молекулярного расщепления через атомные.

В качестве исходных термов R_2^+ приняты данные из вариационного CI расчета /9/ для неона, для остальных – из вычислений по методу X_a /10/. Для определения энергий R_2 использованы потенциалы из /9/ и /11/ для Ne_2 и из /12/ для $\text{Ar}_2 - \text{Xe}_2$.

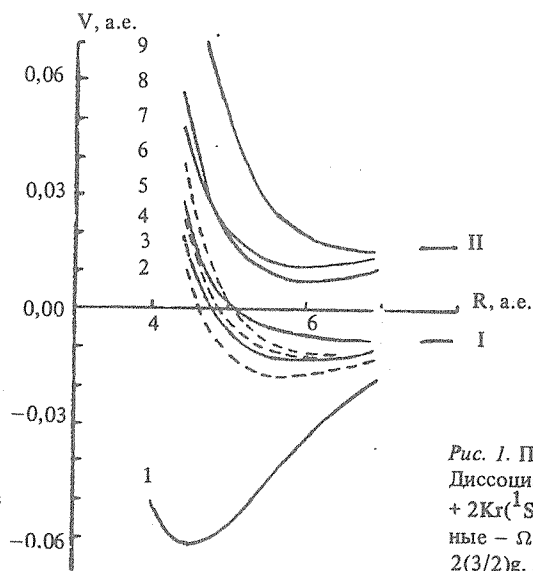


Рис. 1. Профили термов Kr_3^+ в равнобедренной линейной конфигурации. Диссоциационные пределы: I – $\text{Kr}^+(^2P_{3/2}) + 2\text{Kr}(^1S_0)$; II – $\text{Kr}^+(^2P_{1/2}) + 2\text{Kr}(^1S_0)$. Сплошные линии соответствуют термам с $\Omega = 1/2$, пунктирные – $\Omega = 3/2$; обозначения: 1 – $1(1/2)$ и, 2 – $1(3/2)$ и, 3 – $2(1/2)$ г, 4 – $2(3/2)$ г, 5 – $3(1/2)$ и, 6 – $3(3/2)$ и, 7 – $4(1/2)$ и, 8 – $5(1/2)$ и, 9 – $6(1/2)$ и.

В результате получено по 9 ППЭ для каждого вида атомов: шесть с полным моментом $\Omega = 1/2$ и три — с $\Omega = 3/2$, коррелирующих при бесконечном разведении атомов с $R^+ (^2P_{1/2, 3/2}) + 2R (^1S_0)$. На рис. 1 приведен профиль термов Kr_3^+ (качественно сходный для всех газов) для равнобедренной линейной геометрии. По мере перехода от Ne_3^+ к Xe_3^+ наблюдается увеличение расстояния между термами, в том числе в группах с одним диссоциационным пределом. Для основного состояния наблюдается увеличение R_e и D_e (по отношению к распаду на R_2^+ в основном состоянии и атом), при этом R_e тример-иона превышает значение для димер-иона на 0,2–0,3 Å. Тенденция D_e для трехатомного случая обратна двухатомному, где D_e уменьшается /10/, при этом величина энергии диссоциации у R_3^+ намного меньше, чем у R_2^+ . Значения R_e и D_e для основного терма приведены в табл. 1. Там же дано сравнение с результатами других теоретических и экспериментальных работ. Данные расчеты хорошо согласуются с опытными данными (в отличие от /3/). Отметим, что использование для Ne_3^+ исходных термов Ne_2^+ из /2/ приводит к той же величине D_e . В минимуме основного терма для всех R_3^+ распределение заряда по атомам приблизительно одинаково: веса конфигураций составляют 50% ($R - R^+ - R$) и по 25% ($R^+ - R - R$ и $R - R - R^+$), как и в работе /5/. (Под весом конфигурации подразумевается квадрат коэффициента при соответствующей волновой функции.)

Т а б л и ц а 1

Спектроскопические характеристики D_e , эВ (R_e , Å) для R_3^+ в основном состоянии

Источник	Ne_3^+	Ar_3^+	Kr_3^+	Xe_3^+
Данная работа	0,05 (1,89)	0,20 (2,62)	0,29 (2,92)	0,35 (3,35)
/2/, X_a	—	0,17 (2,95)	—	—
/3/, ДКМ	0,09	0,10 – 0,13	0,14	0,12
С1	0,12	0,18	—	—
/4/, ДКМ	0,02 ± 0,06 (1,86)	—	—	—
/5/, ДКМ	—	0,197 (2,61)	—	—
/6/, ДКМ	—	—	—	0,36 (3,32)
/7/, С1	—	0,16 (2,62)	—	—
/13/, эксп	—	0,217*	—	—
/14/, эксп	—	0,219 ± 0,005*	—	—
/15/, эксп	—	0,18 ± 0,05*	—	—
/16/, эксп	—	0,20*	0,27*	—
/17/, эксп	—	—	—	0,27 ± 0,02*

* Приведено значение D_0 .

Расчет в равнобедренной изогнутой геометрии без учета СО взаимодействия подтвердил линейную оптимальную по энергии структуру основного состояния и выявил возможность существования устойчивых нелинейных структур возбужденных состояний, детальное исследование которых выходит за рамки данной работы.

Таким образом, получена полная система термов для R_3^+ ($R = \text{Ne} - \text{Xe}$), коррелирующих при бесконечном удалении атомов с $R^+(^2P_{1/2, 3/2}) + 2R(^1S_0)$. Энергия диссоциации основного терма на димер-ион в основном состоянии и атом в ряду $\text{Ne}_3^+ - \text{Xe}_3^+$ увеличивается от 0,05 до 0,35 эВ в согласии с экспериментами. Высокая чувствительность результатов к исходным термам (в первую очередь к $^2\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$ /5/) может повлиять на точность этих данных, особенно для неона. Причиной несоответствия результатов /3/ экспериментам может являться недооценка D_e для R_2^+ ввиду недостаточной полноты базиса, как отмечалось в /2/. Обнаружена возможность существования связанных возбужденных состояний в нелинейной геометрии.

В заключение подчеркнем, что метод ДКМ хорошо зарекомендовал себя в расчетах систем типа R_3^+ , что особенно заметно в сравнении с работой /7/. Очевидна сильная зависимость результатов /7/ от базиса, и лишь специальным подбором его удалось получить оценку D_e , близкую к эксперименту (табл. 1). Используемый в данной работе метод дает намного более точное значение, а также несопоставимо больший объем информации о структуре ППЭ за существенно меньшее время расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газовые лазеры. Под ред. Мак-Даниэля. И., Нигэна У. М., Мир, 1986.
2. Michels H. H. et al. Appl. Phys. Lett., 35, 153 (1979).
3. Wadt W. R. Appl. Phys. Lett., 38, 1030 (1981).
4. Булавин Н. Д. Препринт ФИАН № 168, М., 1982.
5. Hebllich J., Kuntz P. J. Z. Phys. D, 2, 251 (1986).
6. Amarouche M. et al. J. Chem. Phys., 88, 1010 (1988).
7. Böhmer H.-U., Peyerimhoff S. D. Z. Phys. D, 3, 195 (1986).
8. Zamir E. et al. IEEE J. Quant. Electr., 15, 281 (1979).
9. Cohen J. C., Schneider B. J. Chem. Phys., 64, 3230 (1974).
10. Michels H. H., Hobbs R. H. J. Chem. Phys., 69, 5151 (1978).
11. Brunetti B. et al. Chem. Phys., 42, 397 (1979).
12. Aycz R. A., Slaman M. J. Mol. Phys., 57, 825; 58, 679 (1986).
13. Fehsenfeld F. C. et al. Bull. Am. Phys. Soc., 24, 124 (1979).
14. Turner D. L., Conway D. C. J. Chem. Phys., 71, 1899 (1979).
15. Dehmer P. H., Pratt S. J. Chem. Phys., 76, 843 (1982).
16. Fehsenfeld F. C. et al. Proc. 31st Gas. Electr. Conf., Buffalo. N.-Y., 1978.
17. Heim H. Phys. Rev. A, 14, 680 (1976).