

УДК 539.194

ЗАВИСИМОСТЬ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ ОТ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНАХ ArXe^+

А. А. Нарич, К. С. Кислов

Теоретически исследована зависимость параметров спин-орбитальной связи электронных состояний иона ArXe^+ от межъядерного расстояния. Проанализирована применимость моделей, пренебрегающих этой зависимостью, для описания низколежащих электронных термов системы. Продемонстрирована роль изучаемой зависимости в динамике возбужденных электронных уровней, определяющих основные оптические свойства иона.

Ключевые слова: молекулярные ионы, благородные газы, ксенон, электронные термы, спин-орбитальное взаимодействие.

Введение. Молекулярные катионы ArXe^+ играют важную роль в кинетике заселения рабочих переходов в газовых лазерах [1–3], эксимерных лампах [4] и лазерах на благородных газах с оптической накачкой [5]. Высокий атомный номер ксенона, а также присущий тяжелым инертным газам особый тип связи [6] обуславливает сильную роль спин-орбитального взаимодействия в формировании электронных состояний молекул и молекулярных ионов с их участием. Это, в частности, может приводить к необычному поведению сечений фотопоглощения в тяжелых гомоядерных ионах благородных газов [7]. Ионы ArXe^+ обладают энергией диссоциации 183 мэВ [8], много меньшей спин-орбитального расщепления между первыми двумя уровнями Xe^+ , 1.3064 эВ [9]. Это делает их довольно сложным объектом для исследований, основанных на расчетах из первых принципов, т. к. надежное описание электронных термов в таких условиях требует применения либо методов релятивистской квантовой химии, либо высокоуровневых многоэталонных подходов с последующим учетом спин-орбитальных поправок в рамках различных реализаций теории возмущений. Использование первых для систем типа ArXe^+ требует огромных вычислительных затрат и, насколько нам известно, на

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kislov93@mail.ru.

настоящий момент не выполнялось. Второй вариант, требуя существенных вычислительных усилий, реализуем на данном этапе развития вычислительной техники, однако, опираясь на теорию возмущения, иногда может давать некорректные результаты и требует тщательного анализа полученных данных. В связи с этим в работах [8, 10] был развит полуэмпирический подход для описания низких электронных состояний гетероядерных ионов инертных газов, использующий матрицу эффективного гамильтониана, параметры компонентов которой варьируются с целью достижения хорошего согласия со спектроскопическими данными. В рамках такого подхода был успешно количественно описан электронный терм основного состояния ионов ArXe^+ и KrXe^+ , а также получены согласующиеся с экспериментом данные по основным характеристикам двух возбужденных состояний, играющих наиболее существенную роль в излучении этих ионов. В рамках использованной модели авторы [8, 10] пренебрегали зависимостью компонентов матрицы гамильтониана, отвечающих за спин-орбитальную связь состояний от межъядерного расстояния R и заменяли их на соответствующие данные для ионов Xe^+ , Ar^+ и Kr^+ . Это было связано со сложностью определения этой зависимости для тяжелых молекул и их ионов.

В последние годы проводятся активные исследования зависимостей параметров спин-орбитальной и спин-спиновой связи от R [11, 12]. В нашей недавней работе [13] в рамках многоэталонного подхода и метода n -electron valence perturbation theory (NEVPT2) с использованием пакета ORCA [14] были выполнены расчеты из первых принципов первых семи электронных термов иона ArXe^+ . Целью настоящей работы является теоретический анализ поведения спин-орбитального взаимодействия в этой системе при изменении межъядерного расстояния.

Метод расчета. Детальное описание методики проведения расчетов представлено в работе [13]. Кратко отметим, что вычисления проводились в рамках подхода Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) с прямым описанием динамики 11 внешних электронов, размещенных на 13 активных орбиталях. Динамическая корреляция электронного движения учитывалась с использованием теории NEVPT2. Спин-орбитальное взаимодействие описывалось в рамках теории возмущений для квазивырожденных состояний [15]. Межъядерное расстояние изменялось в пределе от 2 до 8 Å.

Сдвиги электронных термов вследствие спин-орбитального взаимодействия вычислялись как разница между результатами, полученными для относящихся к типу связи “с” по Гунду состояний, учитывающих поправки от спин-орбитальной связи ($|X\Omega = 1/2\rangle$, $|A\Omega = 3/2\rangle$, $|A\Omega = 1/2\rangle$, $|B\Omega = 1/2\rangle$, $|C\Omega = 3/2\rangle$, $|C\Omega = 1/2\rangle$), и величиной

невозмущенных электронных термов $X^2\Sigma$, $A^2\Pi^+$, $A^2\Pi^-$, $A^2\Sigma$, $B^2\Pi^+$, $B^2\Pi^-$ (индексы + и - обозначают компоненту Λ -удвоения [15]), соответственно, полученных при расчете CASSCF + NEVPT2 в рамках типа связи “а”, где влиянием спин-орбитального взаимодействия на энергию термов $U(R)$ мы пренебрегали. Матричные элементы спин-орбитальной связи вычислялись напрямую.

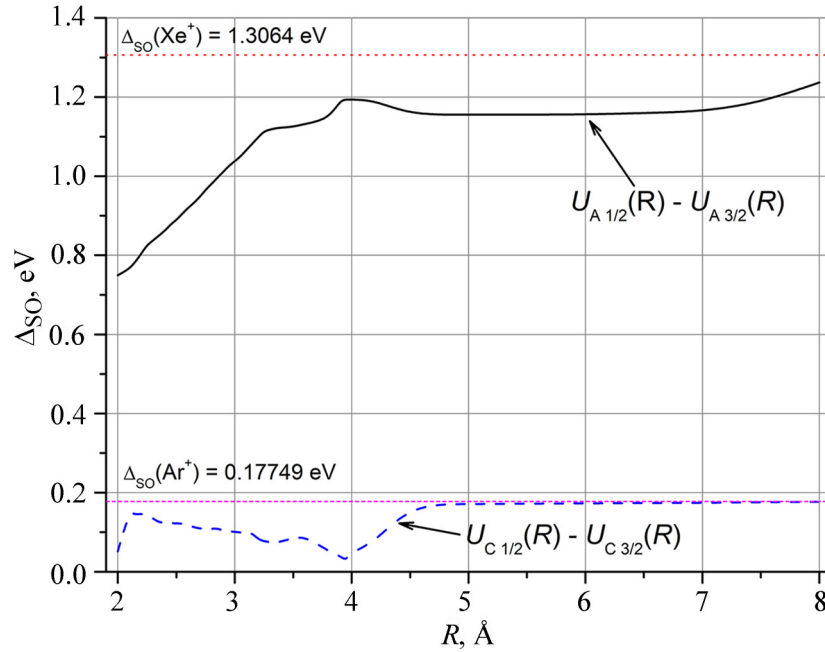


Рис. 1: Спин-орбитальные расщепления между состояниями $|A\Omega = 3/2\rangle$ и $|A\Omega = 1/2\rangle$ (сплошная линия), а также $|C\Omega = 3/2\rangle$ и $|C\Omega = 1/2\rangle$ (штриховая линия). Соответствующие величины для ионов Xe^+ и Ar^+ показаны горизонтальными линиями.

Результаты. Рассмотрим, как меняется величина спин-орбитального расщепления Δ_{SO} между состояниями $|A\Omega = 3/2\rangle$ и $|A\Omega = 1/2\rangle$, а также $|C\Omega = 3/2\rangle$ и $|C\Omega = 1/2\rangle$. В пределе диссоциации эти величины должны переходить в значения расщепления между основным и первым возбужденным состояниями в Xe^+ и Ar^+ , соответственно. Зависимости $\Delta_{SO}(R)$ для этих состояний изображены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что для $|A\Omega = 3/2\rangle$ и $|A\Omega = 1/2\rangle$ предельное значение расщепления не достигается даже при $R = 8 \text{ \AA}$. Для этих термов $\Delta_{SO}(R)$ демонстрирует немонотонное поведение с особенностями, приходящимися на область, занимаемую основной частью потенциальной ямы терма $|X\Omega = 1/2\rangle$ (от 2.9 до 4.5 \AA). Это указывает на то, что корректное описание $\Delta_{SO}(R)$ является принципиальным для описания оптических свойств, связанных со связанно-связанными переходами в ионе $ArXe^+$.

Энергия спин-орбитального расщепления состояний $|C\Omega = 3/2\rangle$ и $|C\Omega = 1/2\rangle$ быстро выходит на предельное значение (уже при $R = 5 \text{ \AA}$), однако демонстрирует сложное поведение в областях локализации ионов в нижних и верхних термах. Данное обстоятельство показывает, что динамика возбужденных электронных состояний сильно зависит от поведения спин-орбитального взаимодействия при изменении R .

На рис. 2 показан сдвиг состояний $X^2\Sigma$, $A^2\Sigma$ и $B^2\Pi^-$, переходящих в $|X\Omega = 1/2\rangle$, $|B\Omega = 1/2\rangle$ и $|C\Omega = 1/2\rangle$ при учете спин-орбитальной связи, при различных значениях R . Ожидаемые из полуэмпирической модели [8, 10] значения, определяемые предельными значениями Δ_{SO} , отмечены горизонтальными линиями. Из рис. 2 видно, что для состояний $|X\Omega = 1/2\rangle$ и $|C\Omega = 1/2\rangle$ “атомарные” значения сдвига дают хорошее приближение при $R > 5 \text{ \AA}$, в то время как для состояния $|B\Omega = 1/2\rangle$ хорошее согласие с предельной величиной сдвига наблюдается только в области от 3.2 до 4.2 \AA . В целом зависимость сдвигов уровней от R указывает на то, что модельный подход,

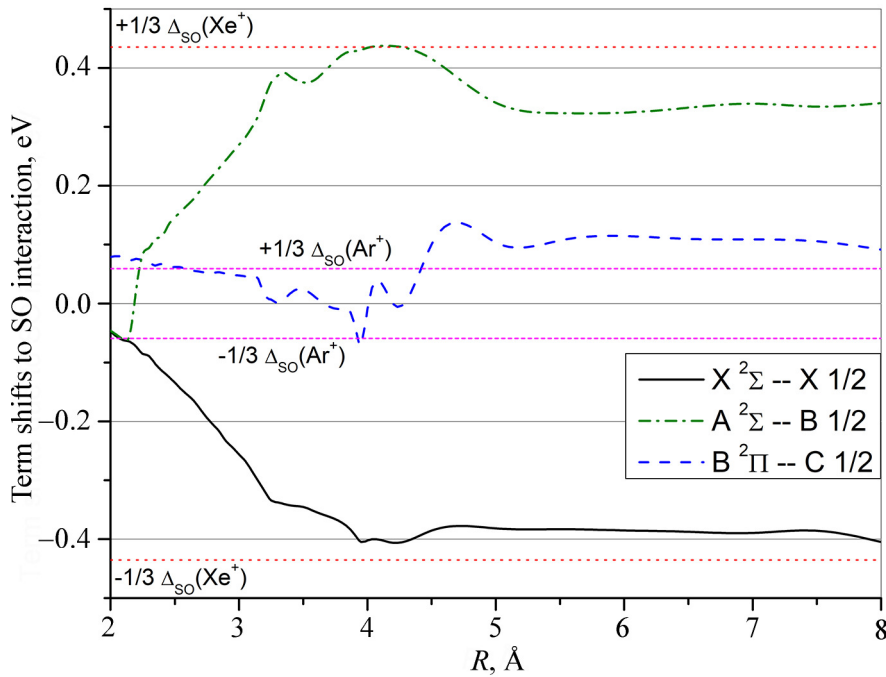


Рис. 2: Сдвиги электронных состояний $X^2\Sigma \rightarrow |X\Omega = 1/2\rangle$ (сплошная линия), $A^2\Sigma \rightarrow |B\Omega = 1/2\rangle$ (штрихпунктирная линия) и $B^2\Pi^- \rightarrow |C\Omega = 1/2\rangle$ (штриховая линия) вследствие спин-орбитального взаимодействия в зависимости от R . Горизонтальные линии отмечают предельные значения, определяемые тонким расщеплением в ионах Xe^+ и Ar^+ .

пренебрегающий R -зависимостью спин-орбитальной связи, может являться хорошим первым приближением при описании оптических свойств изучаемого иона.

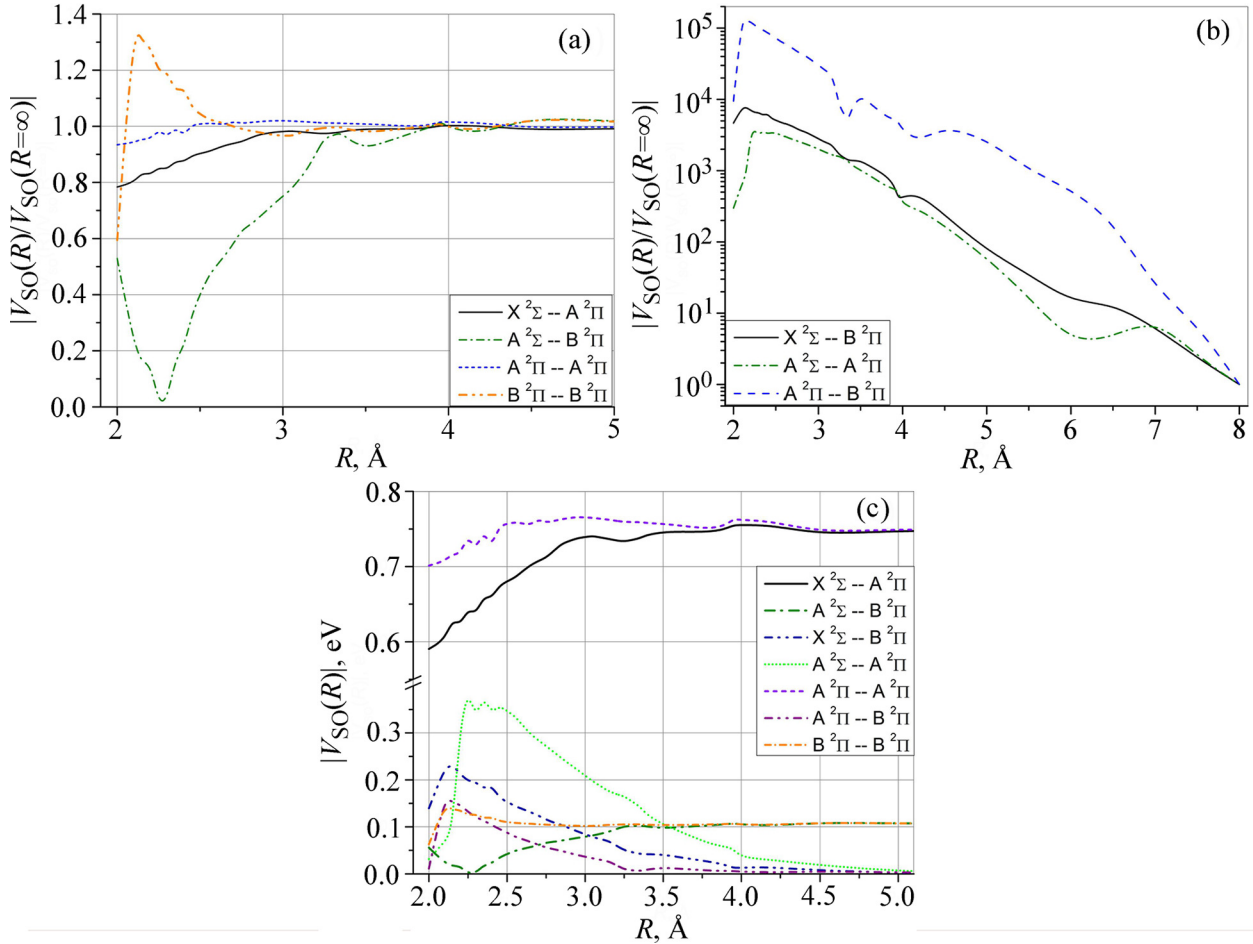


Рис. 3: Нормированные на значение при $R \rightarrow \infty$ значения матричных элементов спин-орбитальной связи состояний $X^2\Sigma \leftrightarrow A^2\Pi$, $A^2\Sigma \leftrightarrow B^2\Pi$, $A^2\Pi \leftrightarrow A^2\Pi$, $B^2\Pi \leftrightarrow B^2\Pi$ (панель (a)) и $X^2\Sigma \leftrightarrow B^2\Pi$, $A^2\Sigma \leftrightarrow A^2\Pi$, $A^2\Pi \leftrightarrow B^2\Pi$ (панель (b)). Поведение модулей матричных элементов спин-орбитального взаимодействия между рассматриваемыми состояниями при изменении R (панель (c)).

Результаты расчетов матричных элементов спин-орбитального взаимодействия (с учетом только членов первого порядка) представлены на рис. 3. Важно отметить, что, хотя эти данные являются непосредственной характеристикой для оценки зависимости спин-орбитальной связи от R , они в существенной степени определяются спецификой применяемого вычислительного метода, и могут не в полной мере отражать физическую картину. На рис. 3(a) изображены нормированные на предель-

ное при $R \rightarrow \infty$ значение матричных элементов спин-орбитальной связи состояний $X^2\Sigma \leftrightarrow A^2\Pi$, $A^2\Sigma \leftrightarrow B^2\Pi$, $A^2\Pi \leftrightarrow A^2\Pi$, $B^2\Pi \leftrightarrow B^2\Pi$. Из полученных результатов следует, что пренебрежение зависимостью параметра связи от R является оправданным при исследовании состояний $|X\Omega = 1/2\rangle$, $|A\Omega = 3/2\rangle$ и $|A\Omega = 1/2\rangle$. Напротив, для описания динамики возбужденных состояний $|B\Omega = 1/2\rangle$, $|C\Omega = 1/2\rangle$ и $|C\Omega = 3/2\rangle$, дающих основной вклад в спектры излучения этой системы, учет зависимости спин-орбитальной связи от R является принципиальным. Как и следовало ожидать, матричные элементы связи состояний, сходящихся к разным пределам диссоциации (без учета релятивистских поправок), демонстрируют экспоненциальную зависимость от R (рис. 3(b)). С учетом того, что вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия разрешенными оказываются переходы между всеми рассматриваемыми состояниями [13], последовательное количественное описание спектров поглощения и испускания света ионами ArXe^+ требует корректного учета изучаемых в настоящей работе зависимостей. Как показано на рис. 3(c), величины быстро меняющихся матричных элементов сопоставимы или превышают значения медленно меняющихся матричных элементов при рассмотрении возбужденных состояний.

Выводы. Проанализирована зависимость спин-орбитального взаимодействия в ионе ArXe^+ от межъядерного расстояния R . Показано, что для корректного описания спектров поглощения и излучения этой системы необходим учет зависимости матричных элементов спин-орбитальной связи электронных состояний от R .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, УФН **148**, 55 (1986). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0148.198601d.0055>.
- [2] И. В. Холин, Квантовая электроника **33**, 129 (2003). <https://doi.org/10.1070/QE2003v033n02ABEH002374>.
- [3] В. Д. Зворыкин, А. О. Левченко, А. Г. Молчанов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(2), 49 (2010). <http://doi.org/10.3103/S1068335610020077>.
- [4] M. I. Lomaev, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, Chem. Eng. Technol. **39**, 50 (2016). <https://doi.org/10.1002/ceat.201500229>.
- [5] P. Sun, D. Zuo, P. A. Mikheyev, et al., Opt. Express **27**, 22289 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.022289>.

- [6] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992).
- [7] К. С. Кислов, А. А. Нарич, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН **47**(10), 24 (2020). <https://doi.org/10.3103/S1068335620100061>.
- [8] O. Zehnder, F. Merkt, J. Chem. Phys. **128**, 014306 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2815801>.
- [9] H. J. Wörner, M. Grütter, E. Vliegen, F. Merkt, Phys. Rev. A **71**, 052504 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.71.052504>.
- [10] D. Hausamann, H. Morgner, Mol. Phys. **54**, 1085 (1985). <https://doi.org/10.1080/00268978500100871>.
- [11] O. Zehnder, R. Mastalerz, M. Reiher, et al., J. Chem. Phys. **128**, 234306 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2937133>.
- [12] S. V. Kozlov, E. A. Vormotova, A. A. Medvedev, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 2295 (2020). <https://doi.org/10.1039/c9cp06421d>.
- [13] А. А. Нарич, К. С. Кислов, Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(11), 15 (2022).
- [14] F. Neese, WIREs Comput Mol Sci. e1606 (2022). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- [15] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М., Физматлит, 2004).

Поступила в редакцию 6 сентября 2022 г.

После доработки 4 октября 2022 г.

Принята к публикации 5 октября 2022 г.