

ВЛИЯНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ИОНЕ NeAr^+

А. А. Наритц

На примере слабосвязанного иона NeAr^+ обсуждается зависимость сил осцилляторов электрических и магнитных дипольных переходов от спин-орбитальной связи в слабосвязанных гетероядерных ионах инертных газов. Показано, что даже при небольшой величине спин-орбитального взаимодействия его влияние на оптические переходы в слабосвязанных системах не сводится лишь к расщеплению линий. Продемонстрирована связь между характерной величиной спин-орбитальной энергии, расщеплением исходных термов и изменением сил осциллятора электрических и магнитных дипольных переходов.

Ключевые слова: слабосвязанные молекулярные ионы, благородные газы, спин-орбитальное взаимодействие, электронные термы, силы осцилляторов.

Введение. Смеси инертных газов активно применяются в составе активных сред газовых лазеров [1–4], эксимерных ламп [5] и лазеров на инертных газах с оптической накачкой [6]. Низкотемпературная плазма таких смесей, возникающая при накачке разрядом или электронным пучком, содержит, наряду с атомами, атомарными ионами и гомоядерными ионами и эксимерами, также и гетероядерные ионы благородных газов. Подобные ионы могут играть важную роль в каскаде накачки газовых лазеров [2, 3], прежде всего вследствие процесса диссоциативной рекомбинации с электронами. Также они могут непосредственно служить в качестве основной системы при генерации излучения [7, 8], в том числе в УФ-диапазоне.

Для гетероядерных катионов инертных газов характерны небольшие энергии диссоциации [9, 10], что, в сочетании с присущей благородным газам существенной ролью

спин-орбитального взаимодействия, приводит к тому, что эти ионы описываются случаем “с” классификации связи по Гунду. Это значительно затрудняет теоретическое исследование процессов с их участием, так как, строго говоря, требует применения методов релятивистской квантовой химии для описания электронных состояний. Вместе с тем известно [11], что во многих случаях влияние большого спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия можно с хорошей точностью учесть путем использования многоэталонных (multi-reference) расчетных методов и многочастичной теории возмущений в условиях квазивырожденных состояний (QDPT). Это, в частности, было недавно продемонстрировано [12–14] для ионов ArXe^+ и KrXe^+ . Также для описания роли спин-орбитального взаимодействия в гетероядерных ионах инертных газов активно применяется атомное приближение [9–10], в рамках которого матричные элементы спин-орбитальной связи заменяются на независимые от межъядерного расстояния величины, выражаемые через значения тонкого расщепления в атомарных ионах элементов, составляющих гетероядерную систему. При этом влияние указанного взаимодействия сводится к изменению значений расщепляемых электронных термов, в то время как электронные волновые функции, используемые при вычислении дипольных моментов переходов, зачастую предполагаются невозмущенными.

Хорошо известно [11], что сильное спин-орбитальное взаимодействие в молекулах может приводить к тому, что многие запрещенные оптические переходы оказываются в действительности разрешены, а иногда и сравнимы по эффективности [15] с разрешенными без учета этого взаимодействия переходами. В настоящее время активно исследуется [16, 17] роль спин-орбитальной связи в спектральных свойствах слабосвязанных систем, содержащих благородные газы. При этом основное внимание уделяется изменению ключевых для традиционной молекулярной спектроскопии констант: D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e и др. В то же время влияние спин-орбитального взаимодействия на силы осцилляторов магнито-дипольных электронных переходов активно исследуется в системах с большими энергиями диссоциации [18]. Цель данной работы состоит в выяснении роли этого взаимодействия в эффективности электронных переходов в слабосвязанном ионе NeAr^+ . На основе *ab initio* расчетов проведено сравнение сил осцилляторов электродипольных и магнито-дипольных переходов с учетом и без учета спин-орбитальной связи при изменении межъядерного расстояния. Показано, что роль данного взаимодействия не ограничивается расщеплением электронных состояний и может приводить к двукратному снижению эффективности наиболее сильных молекулярных переходов в системе.

Метод расчета. Детальное описание методики проведения расчетов представлено в работах [13, 14]. Вычисления проводились в рамках подхода Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF) с прямым описанием динамики 13 внешних электронов, размещенных на 13 активных орбиталях. Для описания части релятивистских эффектов применялся скалярно-релятивистский гамильтониан Дугласа–Кролла–Хесса второго порядка (DKH2). Динамическая корреляция электронного движения учитывалась с использованием теории n -electron valence state perturbation theory (NEVPT2) [19] с обобщением [20] на случай квазивырожденных состояний (QDNEVPT2), позволяющим корректно учесть влияние неадиабатического взаимодействия в системе. Спин-орбитальное взаимодействие описывалось в рамках теории возмущений для квазивырожденных состояний [11]. Межъядерное расстояние изменялось в пределе от 1.5 до 5 Å. Были определены величины первых шести электронных термов $U(R)$ и силы осцилляторов f электродипольных и магнито-дипольных переходов между ними. Расчеты электронной структуры выполнялись в пакете программ Orca [21] версии 6.0.

Результаты. На рис. 1(а) представлены кривые потенциальной энергии шести нижних состояний NeAr^+ : $|X\Omega = 1/2\rangle \equiv |X1/2\rangle, |A_13/2\rangle, |A_21/2\rangle, |C_13/2\rangle, |B1/2\rangle$ и $|C_21/2\rangle$, где Ω – это проекция полного электронного момента на ось молекулы. Отметим, что в пределе диссоциации состояния $|A_13/2\rangle$ и $|A_21/2\rangle$ оказываются разделены по энергии на величину тонкого расщепления иона Ar^+ , а состояния $|C_13/2\rangle$ и $|C_21/2\rangle$ – на величину тонкого расщепления Ne^+ . При этом без учета спин-орбитального взаимодействия пары термов $|A_13/2\rangle, |A_21/2\rangle$ и $|C_13/2\rangle, |C_21/2\rangle$ переходят в $1^2\Pi$ и $2^2\Pi$, соответственно. Аналогично, невозмущенными состояниями для $|X1/2\rangle$ и $|B1/2\rangle$ являются $X^2\Sigma$ и $1^2\Sigma$. Три верхних термина обладают перезарядочным характером, то есть при $R \rightarrow \infty$ переходят в конфигурацию $\text{Ne}^+ + \text{Ar}$. Как известно [22], между перезарядочными терминами и основным состоянием могут происходить интенсивные излучательные переходы с частотами в УФ-диапазоне.

Степень влияния спин-орбитального взаимодействия на электронные термы определяется, в первую очередь, соотношением между разницей энергий соседних невозмущенных электронных термов и характерной величиной тонкого расщепления. На рис. 1(б) изображены зависимости от межъядерного расстояния величин тонкого расщепления состояний $|A_13/2\rangle$ и $|A_21/2\rangle$ ($\Delta U^{\text{SO}}(A_2 - A_1)$), а также $|C_13/2\rangle$ и $|C_21/2\rangle$ ($\Delta U^{\text{SO}}(C_2 - C_1)$). Как видно из рисунка, первая величина плавно меняется в интервале от 0.1 до 0.2 эВ, в то время как вторая демонстрирует довольно резкое изменение в области межъядерных расстояний 1.5–2 Å, после чего плавно выходит на асимпто-

тическое значение, равное тонкому расщеплению иона Ne^+ . Такое поведение является следствием неадиабатического взаимодействия с расположенными выше состояниями, не показанными на рис. 1(a) по причине того, что уже при 2.2 \AA разница энергии между ними и изображенными состояниями превышает 7 эВ .

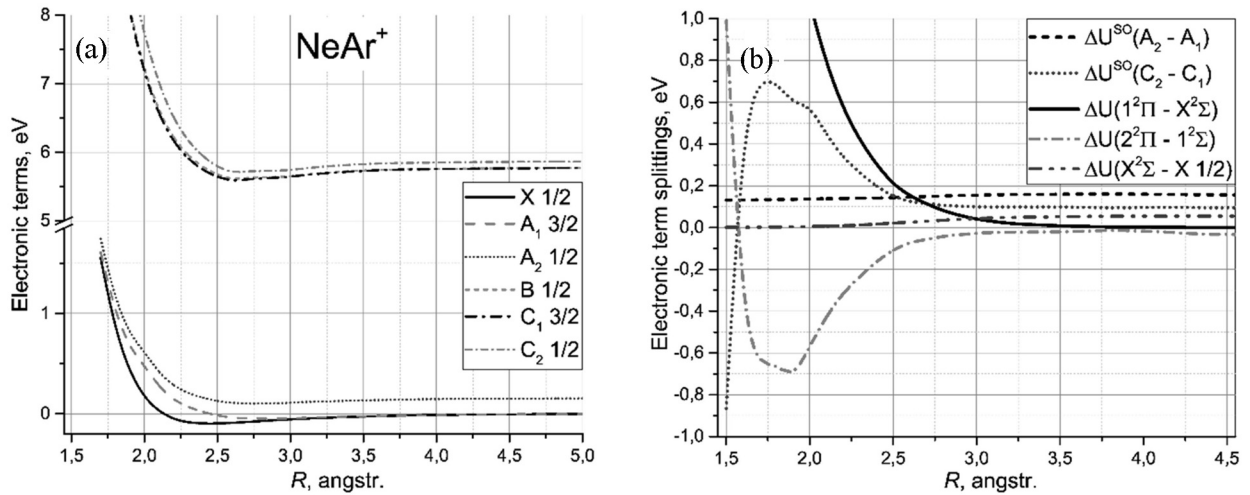


Рис. 1: (a) кривые потенциальной энергии шести нижних электронных термов иона NeAr^+ , рассчитанные с учетом спин-орбитального взаимодействия; (b) тонкие расщепления термов, рассчитанных с учетом спин-орбитальной связи ($\Delta U^{\text{SO}}(A_2 - A_1)$ и $\Delta U^{\text{SO}}(C_2 - C_1)$), расщепления невозмущенных термов ($\Delta U(1^2\Pi - X^2\Sigma)$ и $\Delta U(2^2\Pi - 1^2\Sigma)$), а также энергия спин-орбитальной стабилизации ($\Delta U(X^2\Sigma - X 1/2)$), при различных межъядерных расстояниях R .

Также на рис. 1(b) представлены значения расщепления между невозмущенными термами $X^2\Sigma$ и $1^2\Pi$ ($\Delta U(1^2\Pi - X^2\Sigma)$), а также $1^2\Sigma$ и $2^2\Pi$ ($\Delta U(2^2\Pi - 1^2\Sigma)$). Дополнительно к этому на рис. 1 изображена величина спин-орбитальной стабилизации, равной разнице энергий между невозмущенным и возмущенным значением энергии основного состояния. Как видно из рис. 1(b), значения ΔU^{SO} оказываются сравнимыми с $\Delta U(1^2\Pi - X^2\Sigma)$ и $\Delta U(2^2\Pi - 1^2\Sigma)$ при $R \approx 2.5 \text{ \AA}$. Соответственно, можно ожидать, что при $R \gtrsim 2.5 \text{ \AA}$ влияние связи спин-орбита на структуру электронных волновых функций будет значительной.

При сравнении сил осцилляторов, f , переходов, рассчитанных с возмущенными и невозмущенными волновыми функциями, необходимо учесть, что тонкое расщепление дополнительно изменяет частоту перехода, от которой линейно зависит f . Для этого

удобно ввести приведенную силу осциллятора \tilde{f} , определенную как

$$\tilde{f}(\omega^{\text{SO}}, \omega^{\text{non-SO}}) = f(\omega^{\text{SO}}) \frac{\omega^{\text{non-SO}}}{\omega^{\text{SO}}}, \quad (1)$$

где $\omega^{\text{non-SO}}$ – невозмущенная частота перехода, а ω^{SO} – частота, вычисленная с учетом влияния спин-орбитального взаимодействия. Также требуется принять во внимание, что при рассмотрении переходов на состояния, оказывающиеся расщепленными под действием возмущения, нужно провести суммирование по состояниям тонкой структуры в конечном канале. Это связано с тем, что силы осцилляторов переходов на разные компоненты этой структуры могут радикально отличаться, а для корректного определения влияния спин-орбитального взаимодействия на эффективность переходов важен интегральный результат. Для оценки этого влияния мы вводим параметр

$$\eta(\{\dots\}) = 1 - \frac{\sum_i f_i^{\text{non-SO}}(\omega_i^{\text{non-SO}})}{\sum_{i \in \{\dots\}} \sum_j \tilde{f}_{ij}(\omega_{ij}^{\text{SO}}, \omega_i^{\text{non-SO}})}, \quad (2)$$

где $f_i^{\text{non-SO}}(\omega_i^{\text{non-SO}})$ – сила осциллятора невозмущенного перехода из основного состояния в возбужденное состояние i , вычисленная без учета спин-орбитальной связи, сумма по j в знаменателе выполняется по всем компонентам тонкой структуры, возникших вследствие расщепления конечного состояния, а $\{\dots\}$ означает набор конечных невозмущенных состояний, к которому могут принадлежать состояния i . Такой параметр позволяет группировать конечные термы, которые могут испытывать неадиабатическое взаимодействие. Для рассматриваемой системы это состояния $1^2\Sigma$ и $2^2\Pi$, возмущенные термы которых $|B1/2\rangle$ и $|C_21/2\rangle$ обладают одинаковой симметрией.

Величина η может принимать значения от $-\infty$ до $+1$, причем $-\infty$ соответствует тому, что эффективность перехода с учетом взаимодействия спин-орбита пренебрежимо мала в сравнении с невозмущенным переходом. Аналогично, $+1$ показывает, что силы осцилляторов невозмущенного перехода оказываются малы в сравнении со значением, полученным для спин-орбитально возмущенного перехода (такая ситуация типична для интеркомбинационных переходов). Наконец, $\eta = 0$ указывает на то, что эффективность перехода не изменилась.

На рис. 2(a) представлены результаты расчетов относительного изменения сил осцилляторов для переходов $X^2\Sigma \rightarrow 1^2\Pi$ и $X^2\Sigma \rightarrow \{1^2\Sigma, 2^2\Pi\}$, соответствующие переходам $|X1/2\rangle \rightarrow \{A_13/2, A_21/2\}$ $|X1/2\rangle \rightarrow \{|B1/2\rangle |C_13/2\rangle, |C_21/2\rangle\}$ при учете тонкого расщепления. Как видно из рис. 2, величина η для первого перехода при увеличении межъядерного расстояния сначала быстро растет почти до $+1$. Такое поведение типично для слабых дипольных переходов $\Sigma \rightarrow \Pi$ между близкими состояниями, поскольку

вероятность перехода на одну из компонент расщепленного П-терма обычно оказывается заметно больше вероятности перехода на вторую компоненту, а невозмущенное значение $f_i^{\text{non-SO}}(\omega_i^{\text{non-SO}})$ при этом близко к нулю. Однако затем наблюдается область R от 2.2 до 3.2 Å, в которой η оказывается меньше 1. Расчет показывает, что данное обстоятельство связано с резким падением вероятности перехода $X1/2 \rightarrow A_13/2$ при переходе в область потенциальной ямы нижнего терма.

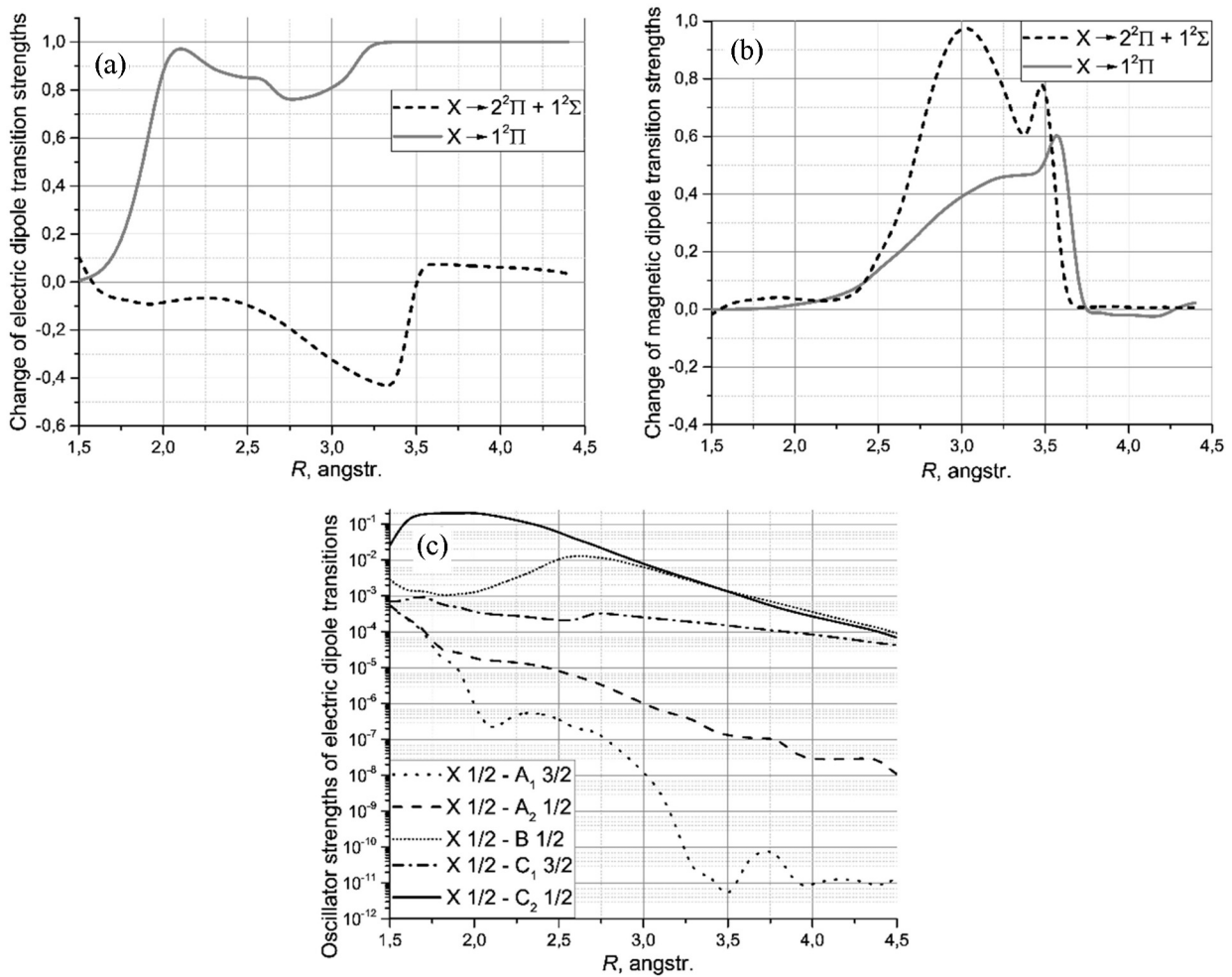


Рис. 2: (a) относительное изменение сил осцилляторов электрических дипольных переходов $X^2\Sigma \rightarrow 1^2\Pi$ (сплошная линия) и $X^2\Sigma \rightarrow \{1^2\Sigma, 2^2\Pi\}$ (пунктирная линия) в зависимости от межъядерного расстояния R в ионе NeAr^+ , рассчитанное по формуле (2); (b) то же самое для магнитных дипольных переходов; (c) абсолютные значения сил осцилляторов электрических дипольных переходов из основного состояния $|X1/2\rangle$ в пять первых возбужденных состояний: $|A_13/2\rangle$, $|A_21/2\rangle$, $|C_13/2\rangle$, $|B1/2\rangle$ и $|C_21/2\rangle$.

Величина $\eta(\{1^2\Sigma, 2^2\Pi\})$ при малых R близка к нулю, что указывает на то, что в этом диапазоне R влиянием спин-орбитального взаимодействия на эффективность перехода можно пренебречь. Заметим, что тонкое расщепление состояний в этой области может быть довольно большим (см. рис. 1(b)). После достижения значения $R \approx 2.4 \text{ \AA}$ величина $\eta(\{1^2\Sigma, 2^2\Pi\})$ начинает резко убывать, достигая -0.45 (что соответствует почти двукратному снижению характерных значений сил осцилляторов). Однако при $R \gtrsim 3.3 \text{ \AA}$ тренд меняется и уже в области $R \gtrsim 3.6 \text{ \AA}$ относительное изменение эффективности оказывается близким к нулю. Сравнение с рис. 1(b) указывает на то, что в этом диапазоне межъядерных расстояний характерное значение тонкого расщепления как состояний A_1 и A_2 , так и состояний C_1 и C_2 многократно превышает разницы между невозмущенными состояниями $\Delta U(1^2\Pi - X^2\Sigma)$ и $\Delta U(2^2\Pi - 1^2\Sigma)$. В таком режиме, как следует из рис. 1(a), поведение электронных термов в основном определяется именно спин-орбитальным взаимодействием, и система ведет себя скорее как взаимодействующие атом и ион, нежели как молекула.

На рис. 2(b) представлены результаты аналогичных расчетов для магнитных дипольных переходов. В отличие от электрических дипольных переходов, величина η здесь четко демонстрирует увеличение в интервале межъядерных расстояний от 2.4 \AA до 3.5 \AA . В целом, магнитные переходы оказываются более чувствительными к спин-орбитальному взаимодействию, что, в принципе, ожидаемо. Таким образом, можно утверждать, что, помимо снятия запрета на интеркомбинационные переходы и повышения вероятности слабых переходов, спин-орбитальная связь оказывает существенное влияние на величины сил осцилляторов разрешенных переходов в промежуточной области, когда характерное значение тонкого расщепления сравнимо по величине с разницей между невозмущенными энергиями соседних термов, участвующих в фотопроцессе. Заметим, что, как следует из представленных на рис. 1(b) данных, величина тонкого расщепления в системе довольно невелика. Это существенно отличает рассматриваемую ситуацию от, например, молекулярных комплексов с участием ионов переходных металлов и лантанидов, где характерные значения энергии спин-орбитального взаимодействия значительны.

На рис. 2(c) представлены результаты расчета величин сил осцилляторов электрических дипольных переходов из основного состояния в каждое из рассмотренных возбужденных. Из рис. 2(a) и рис. 1(a) видно, что установленный выше диапазон $R \in (2.4, 3.5) \text{ \AA}$ соответствует наиболее эффективному УФ поглощению системы NeAr^+ , находящейся в основном состоянии. Это демонстрирует важность корректного учета

эффектов спин-орбитального взаимодействия для последовательного описания спектральных свойств слабосвязанных систем.

Выводы. Проанализировано влияние спин-орбитального взаимодействия в ионе NeAg^+ на силы осцилляторов электрического и магнитного дипольных переходов. Показано, что при малых межъядерных расстояниях $R \lesssim 2.0 \text{ \AA}$ роль этого взаимодействия сводится к изменению частот переходов. При больших $R \gtrsim 3.7 \text{ \AA}$ влияние спин-орбитальной связи, помимо изменения частоты, также проявляется в снятии запрета на интеркомбинационные переходы, а также возможном усилении слабых переходов. В интервале межъядерных расстояний от 2.4 до 3.6 \AA , при котором наиболее эффективно происходит УФ поглощение и излучение системы, спин-орбитальное взаимодействие приводит к значительному изменению значений сил осцилляторов дипольных переходов. В этом интервале характерные значения тонкого расщепления сравнимы с разницей энергий невозмущенных термов и реализуется промежуточный режим связи. Таким образом, продемонстрировано, что для корректного описания спектров поглощения и излучения изучаемой системы необходим корректный учет влияния спин-орбитального взаимодействия не только на частоты переходов, но и на структуру электронных волновых функций, используемых при расчете дипольных матричных элементов переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (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. Ф. Тарасенко, С. И. Яковленко, Квантовая электроника **24**, 1145 (1997). <https://doi.org/10.1070/QE1997v027n12ABEH001103>.
- [4] А. П. Широких, С. Б. Мамаев, Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(9), 14 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1068335623090063>.
- [5] M. I. Lomaev, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, Chem. Eng. Technol. **39**, 39 (2016). <https://doi.org/10.1002/ceat.201500229>.
- [6] P. Sun, D. Zuo, P. A. Mikheyev, et al., Opt. Express **27**, 22289 (2019). <https://doi.org/10.1364/OE.27.022289>.
- [7] А. М. Бойченко, С. И. Яковленко, Квантовая электроника **30**, 681 (2000). <https://doi.org/10.1070/QE2000v030n08ABEH001791>.

- [8] M. U. Khasenov, in: *High Energy and Short Pulse Lasers* ed. by Richard Viskup, IntechOpen, 2016. <https://doi.org/10.5772/63823>.
- [9] L. A. Viehland, B. R. Gray, T. G. Wright, *Mol. Phys.* **108**, 547 (2010). <https://doi.org/10.1080/00268971003604583>.
- [10] L. A. Viehland, B. R. Gray, T. G. Wright, *Mol. Phys.* **107**, 2127 (2009). <https://doi.org/10.1080/00268970903183433>.
- [11] C. M. Marian, in *Reviews in Computational Chemistry* vol. 17 eds. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Wiley, 2001 <https://doi.org/10.1002/0471224413.ch3>.
- [12] A. A. Narits, K. S. Kislov, V. S. Lebedev, *J. Chem. Phys.* **157**, 204307 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0118068>.
- [13] А. А. Наритц, К. С. Кислов, Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(11), 15 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1068335622110069>.
- [14] А. А. Наритц, К. С. Кислов, Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(11), 24 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1068335622110070>.
- [15] J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **293-294**, 19 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>.
- [16] D. Liu, Yu. Yang, T. Wang, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **317**, 108924 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2024.108924>.
- [17] H. Berriche, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 1349 (2013). <https://doi.org/10.1002/qua.24302>.
- [18] H. D. Ludowieg, M. Srebro-Hooper, J. Crassous, J. Autschbach, *Chemistry Open* **11**, e202200020 (2022). <https://doi.org/10.1002/open.202200020>.
- [19] C. Angeli, R. Cimирaglia, S. Evangelisti, et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 10252 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1361246>.
- [20] C. Angeli, S. Borini, M. Cestari, R. Cimирaglia, *J. Chem. Phys.* **121**, 4043 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1778711>.
- [21] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **e1606** (2022). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- [22] Y. Tanaka, K. Yoshino, D. E. Freeman, *J. Chem. Phys.* **62**, 4484 (1975). <https://doi.org/10.1063/1.430356>.

Поступила в редакцию 1 ноября 2024 г.

После доработки 5 ноября 2024 г.

Принята к публикации 7 ноября 2024 г.