

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЗАПРЕЩЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ J_2 , JX

В. С. Ярунин и В. А. Ганин

При нарушении запрета дипольного перехода ${}^3\Pi_{0^+u} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ в молекуле J_2 спин-орбитальным взаимодействием перекрывание одноэлектронных функций слабо влияет на механизм нарушения запрета, предложенный Ван Флеком. Напротив, для механизма, предложенного Маллиkenом, учет перекрывания приводит к нарушению запрета в низшем порядке теории возмущений по спин-орбитальному взаимодействию. Для молекулы JX (X — галоген), кроме того, в матричном элементе дипольного момента перехода появляется дополнительное слагаемое вследствие нарушения g - и u -четности в гетероядерной молекуле. Величина этого слагаемого пропорциональна величине дипольного момента молекулы JX в основном состоянии.

Поглощение света молекулами J_2 и JX (где X — один из атомов Br, Cl, F) в ультрафиолетовой области спектра сопровождается возбуждением электронных оболочек молекул. Главный вклад в поглощение вносит переход ${}^3\Pi_{0^+} \rightarrow {}^1\Sigma^+$, запрещенный по спину в LS -приближении [1, 2]. Как известно, нахождение вероятности запрещенного перехода состоит в вычислении добавок противоположной мультиплетности к функциям нулевого LS -приближения и вычислении матричных элементов дипольного перехода между возмущенными функциями. Для молекулы J_2 основные особенности описания запрещенного перехода ${}^3\Pi_{0^+u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ по теории возмущений для спин-орбитального взаимодействия были давно сформулированы Ван Флеком и Маллиkenом [1]. Были рассмотрены два механизма нарушения запрета: возмущение основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$ вследствие примешивания триплетного состояния ${}^3\Pi_g$ (Ван Флек) и возмущение возбужденного состояния ${}^3\Pi_{0^+u}$ вследствие примешивания синглетного состояния ионного типа $({}^1\Sigma_u^+)_{\text{ion}}$ (Малликен). В своем недавнем обзоре [2] Малликен провел подробный анализ вероятностей этих переходов, используя экспериментальные значения энергии и сил осцилляторов в построенной им ранее [1] двухэлектронной модели спин-орбитального взаимодействия. В этой модели константа взаимодействия считалась известной и перекрывание одноэлектронных функций не рассматривалось.

В настоящей работе в рамках двухэлектронной полуэмпирической модели рассмотрено спин-орбитальное взаимодействие в молекулах J_2 , JX с учетом интегралов перекрывания. Обнаружено, что перекрывание одноэлектронных функций слабо влияет на возмущение спин-орбитальным взаимодействием основного состояния, и, напротив, может существенно менять возмущение возбужденного состояния. Вследствие этого в молекуле J_2 механизм снятия запрета перехода ${}^3\Pi_{0^+u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ через возмущение возбужденного состояния подвергается некоторой модификации. Кроме того, для молекулы JX в матричном элементе дипольного перехода появляется дополнительное слагаемое вследствие нарушения g - и u -четности в гетероядерной молекуле. Величина этого слагаемого определяется величиной дипольного момента молекулы JX в основном состоянии.

1. Спин-орбитальное взаимодействие в молекуле J_2 .

При рассмотрении поглощения света молекулами J_2 в полосе с максимумом 2.4 эв примем во внимание следующие термы:

$${}^1\Sigma_g^+, {}^3\Pi_{1u}, {}^3\Pi_{0+u}, {}^1\Pi_u, {}^3\Pi_g, ({}^1\Sigma_u^+)_{ion}. \quad (1)$$

Первые три из них в обозначениях [2] есть термы X , A и B соответственно, последний есть терм D ионного типа. Термы нулевого приближения (1) расположены в порядке возрастания экспериментальных значений энергий. Тем самым подразумевается, что матричные элементы спин-орбитального взаимодействия не превышают расстояния между уровнями нулевого приближения, значения которых обозначим через $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ и ϵ_4 (приняв энергию ${}^1\Sigma_g^+$ за нуль). До заполнения внешней $5p^5$ оболочки атома J (и других галогенов) не достаёт одного электрона. Поэтому приближенно можно считать, что состояния молекулы образуются вследствие взаимодействия двух нескомпенсированных p -электронов. Двухэлектронные волновые функции термов (1) возьмем Гайтлер-лондонского типа

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 ({}^1\Sigma_g^+) &= P^+ (1, 2) \sigma_a (1) \sigma_b (2) \chi_0, \\ \psi_2 ({}^3\Pi_{1u}) &= P^- (1, 2) P_{ab}^- \tau_a (1) \sigma_b (2) \chi_{1,0}, \\ \psi_3 ({}^3\Pi_{0+u}) &= P^- (1, 2) P_{ab}^- \tau_a (1) \sigma_b (2) \chi_{1,-1}, \\ \psi_4 ({}^1\Pi_u) &= P^+ (1, 2) P_{ab}^- \tau_a (1) \sigma_b (2) \chi_0, \\ \psi_{4g} ({}^3\Pi_g) &= P^- (1, 2) P_{ab}^+ \tau_a (1) \sigma_b (2) \chi_{1,-1}, \\ \psi_5 [({}^1\Sigma_u^+)_{ion}] &= P_{ab}^- \sigma_a (1) \sigma_a (2) \chi_0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В формулах (2) $\sigma = 5p\sigma$, $\pi = 5p\pi$ есть одноэлектронные функции. Операторы $P^\pm (1, 2)$ и P_{ab}^\pm есть операторы симметризации и антисимметризации (с учетом нормировки) по пространственным электронным координатам 1, 2 и индексам атомов, a, b . Атомы расположены на оси z на равных расстояниях от начала координат. Спиновые функции χ_0 и χ_1 выбраны обычным образом.

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия возьмем в виде

$$V = \gamma \sum_{j=1}^2 (S_j L_j) = \frac{\gamma}{2} \sum_{j=1}^2 [S_j \cdot L_a(j) + L_b(\gamma)], \quad (3)$$

где γ — константа спин-орбитального взаимодействия атома J и в правой части равенства операторы угловых моментов электронов представлены в виде полусуммы моментов относительно центров a и b .

Возмущенные волновые функции φ_i и энергии E_i для системы термов (2) находятся из уравнения Шредингера с учетом вырождения в первом порядке теории возмущений по взаимодействию (3)

$$\left. \begin{aligned} H_0 \varphi_i &= E_i^0 \varphi_i, \quad (H_0 + V) \varphi_i = E_i \varphi_i, \\ \sum_j [V_{kj} - \delta_{kj} (E_i - E_j^0)] C_{ij} &= 0, \quad V_{kj} = \langle \psi_k | V | \psi_j \rangle, \\ \varphi_i &= \sum_j \psi_j C_{ij}, \quad E_1^0 = 0, \quad E_2^0 = E_3^0 = \epsilon_1, \quad E_4^0 = \epsilon_2, \quad E_5^0 = \epsilon_4. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Взаимодействие (3) перемешивает термы лишь одной четности, и отличные от нуля матричные элементы V_{kj} равны

$$\left. \begin{aligned} V_{1,4g} &= \gamma \frac{1 + S_\sigma^2 + S_\sigma S_\pi}{\sqrt{(1 + S_\sigma^2)(1 + S_\sigma S_\pi)}}, \quad V_{35} = \gamma \frac{S_\pi - S_\sigma}{\sqrt{(1 - S_\sigma^2)(1 - S_\sigma S_\pi)}}, \\ V_{33} &= V_{4g,4g} = -V_{24} = -\gamma, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где S_σ и S_π обозначают интегралы перекрытия $\langle \sigma_a | \sigma_b \rangle$ и $\langle \pi_a | \pi_b \rangle$.

Для набора величин V_{kj} , определяемых формулами (5), система уравнений (4) распадается на три системы уравнений, описывающие возмущенные спин-орбитальным взаимодействием попарно термов ψ_1 и ψ_{4g} , ψ_3 и ψ_5 ,

ψ_2 и ψ_4 . Решение, определяющее вероятность запрещенного перехода ${}^3\Pi_{0+u} \leftarrow {}^1\Sigma^+$ в приближении

$$|\varepsilon_i - \varepsilon_j| \gg V_{kl} \quad (\text{для всех } i, j, k, l), \quad (6)$$

имеет вид (нормировка опущена)

$$\varphi_1 \sim \psi_1 - \frac{V_{1,4g}}{\varepsilon_3} \psi_{4g}, \quad (7a)$$

$$\varphi_3 \sim \psi_3 - \frac{V_{35}}{\varepsilon_4 - \varepsilon_1} \psi_5. \quad (7б)$$

Обсуждение полученного результата будет проведено в разд. 3.

2. Спин-орбитальное взаимодействие в молекуле JX.

В гетероядерной молекуле JX отсутствует классификация электронных состояний по симметрии относительно инверсии пространственных координат электронов. Поэтому число гайтлер-лондонских термов (2) удваивается в соответствии с возбуждением электрона или на атоме J, или на атоме X. Реальная ситуация отвечает суперпозиции этих возбуждений. Мы для простоты ограничимся термами, соответствующими возбуждению атома J, поскольку энергии этих термов расположены ниже, чем термов, отвечающих возбуждению атома X. Соответствующие ортонормированные гайтлер-лондонские волновые функции в обозначениях (2) есть

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 ({}^1\Sigma^+) &= P^+ (1, 2) \sigma_J (1) \sigma_X (2) \chi_0, \\ \psi_2 ({}^3\Pi_1) &= P^- (1, 2) \pi_J (1) \sigma_X (2) \chi_{1,0}, \\ \psi_3 ({}^3\Pi_{0+}) &= P^- (1, 2) \pi_J (1) \sigma_X (2) \chi_{1,-1}, \\ \psi_4 ({}^1\Pi_u) &= P^+ (1, 2) \pi_J (1) \sigma_X (2) \chi_0, \\ \psi_5 [({}^1\Sigma^+)_{\text{ion}}] &= P^- (X, Y) \sigma_X (1) \sigma_X (2) \chi_0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия в молекуле JX

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 (S_j, \gamma_J L_J(j) + \gamma_X L_X(j)) \quad (9)$$

аналогичен гамильтониану (3) в том смысле, что он нарушает мультиплетность термов нулевого приближения (8), сохраняя спин каждого атома в отдельности, но отличается от (3) отсутствием симметрии относительно перестановки ядер вследствие различия констант спин-орбитального взаимодействия γ_J и γ_X атомов J и X.

Отличные от нуля матричные элементы взаимодействия (9) в базисе (8) равны

$$\left. \begin{aligned} V_{13} &= \frac{\gamma_J (1 + s_\sigma^2) + \gamma_X (1 + S_\pi S_\sigma)}{\sqrt{1 + S_\sigma^2}}, \quad V_{35} = \gamma_X \frac{S_\pi - S_\sigma}{\sqrt{1 - S_\sigma^2}}, \\ V_{24} &= -V_{33} = \gamma_J + \gamma_X, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

и волновые функции, описывающие возмущение состояний термов ψ_1 и ψ_3 , имеют вид

$$\varphi_1 \sim \psi_1 + \frac{V_{13}}{\delta_1} \psi_2, \quad (11a)$$

$$\varphi_3 \sim \psi_3 + \frac{V_{13}}{\delta_1} \psi_1 + \frac{V_{35}}{\delta_3 + \delta_1} \psi_5. \quad (11б)$$

В этих формулах δ_1 и δ_3 обозначают энергии термов ψ_3 и ψ_5 в отсутствие спин-орбитального взаимодействия.

3. Вероятности запрещенных переходов в молекулах J_2 , JX .

Проведенное в разд. 1 рассмотрение спин-орбитального взаимодействия в молекуле J_2 отличается от [2] в двух отношениях: учтены интегралы перекрывания и в число термов (1) не включено высоковозбужденное состояние ионного типа $(^3\Pi_u)_{ion}$. Обратимся к формулам (7) и сравним следствия из этих формул с результатами работы [2]. Функция φ_1 определяет возмущение основного состояния вследствие примешивания триплетного состояния $^3\Pi_g$. Из формулы (7а) видно, что вклад интегралов перекрывания при этом невелик и, следовательно, механизм нарушения запрета оптического перехода по спину, предложенный Ван Фленом, практически не зависит от перекрывания одноэлектронных функций. Функция φ_3 определяет возмущение возбужденного состояния вследствие примешивания синглетного состояния $(^1\Sigma_u^+)_{ion}$. Из формулы (7б) видно, что без учета перекрывания матричный элемент V_{35} был бы равен нулю. Такая ситуация имела место в работе [2], где взаимное возмущение термов $^3\Pi_{0+u}$ и $(^1\Sigma_u^+)_{ion}$ спин-орбитальным взаимодействием осуществлялось через состояние $(^3\Pi_0)_{ion}$ во втором порядке теории возмущений. Следовательно, при учете перекрывания одноэлектронных функций механизм нарушения запрета по спину Малликена изменяется в том смысле, что становится возможным непосредственное возмущение терма $^3\Pi_{0+u}$ термом $(^1\Sigma_u^+)_{ion}$ в первом порядке теории возмущений.

Проведем численные оценки вклада перекрывания одноэлектронных функций в возмущение основного и возбужденного состояний молекулы (7). Для этого воспользуемся известными значениями константы взаимодействия и энергий возмущенных термов [2]

$$\gamma = -5060 \text{ см}^{-1}, E_3 = 2.35 \text{ эв}, E_{4g} = 4.10 \text{ эв}, E_5 = 6.81 \text{ эв},$$

а также значениями интегралов перекрывания, вычисленными для равновесного межъядерного расстояния 2.66 \AA ,

$$S_\sigma = -0.33, S_\pi = 0.30. \quad (12)$$

Интегралы перекрывания вычислялись по методу переразложения [3] с использованием хартри-фоковских одноэлектронных функций [4] атома J. Величины энергий невозмущенных термов, необходимые для оценок коэффициентов в формулах (7), находятся из решения системы уравнений (4) в приближении (6)

$$E_{4g} = \epsilon_3 + V_{4g,4g} + |V_{1,4g}|^2 (\epsilon_3 + V_{4g,4g})^{-1}, E_3 = \epsilon_1 - |V_{35}|^2 (\epsilon_4 - \epsilon_1 - V_{33})^{-1}, \\ E_5 = \epsilon_4 + V_{33} + |V_{35}|^2 (\epsilon_4 - \epsilon_1 + V_{33})^{-1}$$

с использованием приведенных выше цифр и оказываются равными

$$\epsilon_1 = 2.38 \text{ эв}, \epsilon_3 = 3.36 \text{ эв}, \epsilon_4 = 6.15 \text{ эв}.$$

Смещение терма $^3\Pi_{0+u}$ при этом равно 230 см^{-1} и по знаку совпадает с приведенной в [2] величиной смещения 250 см^{-1} . Следует отметить, что система уравнений, описывающая возмущение термов ψ_2 и ψ_4 в приближении (6), оказывается несовместимая. Это обстоятельство отражает тот факт, что в отношении термов ψ_2 и ψ_4 условие (6) противоречит реальной ситуации в молекуле J_2 , где в области максимума поглощения эти термы расположены очень близко.

В результате возмущенные волновые функции (7) основного и возбужденного состояний принимают вид

$$\varphi_1 = 0.981 \Sigma_g^+ - 0.186 ^3\Pi_g, \varphi_3 = 0.993 \Pi_{0+u} - 0.10 (^1\Sigma_u^+)_{ion}. \quad (13)$$

Коэффициент, определяющий возмущение основного состояния $^1\Sigma_g^+$, близок к величине, полученной в работе [2] и равной 0.153. Коэффициент, определяющий возмущение возбужденного состояния, равный 0.1, пре-

вышает значение [2], равное 0.064. Последнюю цифру в [2] можно считать завышенной, поскольку в цитированной работе матричный элемент спин-орбитального взаимодействия для второго порядка теории возмущений был принят равным $25\ 000\ \text{см}^{-1}$, что в несколько раз превышает величину константы спин-орбитального взаимодействия γ . Таким образом, учет перекрывания в первом порядке теории возмущений дает величину примеси ионного состояния $(^1\Sigma_u^+)_{\text{ion}}$, значительно большую, чем получается во втором порядке теории возмущений без учета перекрывания. Из приведенных оценок следует, что отношение сил осцилляторов переходов $^3\Pi_g \leftarrow ^3\Pi_{0+u}$ и $(^1\Sigma_u^+)_{\text{ion}} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ уменьшается по сравнению с [2] примерно в два раза.

Что касается молекулы JX, то вероятность перехода $^3\Pi_{0+}$ определяется матричным элементом дипольного момента между возмущенными волновыми функциями (11)

$$\langle \varphi_1 | r | \varphi_3 \rangle = \frac{V_{35}}{\delta_1 + \delta_3} \langle ^1\Sigma^+ | r | (^1\Sigma^+)_{\text{ion}} \rangle + \frac{V_{13}}{\delta_1} (\langle ^3\Pi | r | ^3\Pi \rangle + \langle ^1\Sigma | r | ^1\Sigma^+ \rangle). \quad (14)$$

Первое слагаемое в этой формуле описывает возмущение возбужденного состояния $^3\Pi_0$ с учетом перекрывания одноэлектронных функций по способу, описанному выше для молекулы J_2 . В круглых скобках формулы (14) первое слагаемое соответствует возмущению основного состояния $^1\Sigma^+$. Второе слагаемое в скобках не имеет аналога в формулах для молекулы J_2 и определяется отсутствием правил отбора по g - и u -четности для электронных состояний гетероядерной молекулы JX.

Это заключение не зависит от приближений при выборе базиса (8), который влияет лишь на явный вид матричных элементов (10).

Авторы благодарны А. Г. Власову за интерес к работе и В. Ю. Залескому за полезные обсуждения.

Литература

- [1] R. S. Mulliken. Phys. Rev., 57, 500, 1940.
- [2] R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 55, 288, 1971.
- [3] P. O. Lowdin. Thesis Upsalla, 1948.
- [4] I. Mann. Atomic Structure Calculations. Los Alamos Scient. Laboratory, 1967.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1973 г.