

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОТОПЕРЕХОДЫ МОЛЕКУЛЫ F₂

Г. В. Шляпников и И. П. Шматов

Исследованы потенциальные кривые различных электронных состояний молекулы F₂. Показано, что возбужденные термы ³Π_{0+u}, ³Π_{1u} и ¹Π_{1u} имеют «ямы» с глубиной ~200 К. Обсуждается возможность экспериментального подтверждения полученных результатов.

Спектроскопические исследования молекул галогенов позволили получить обширную информацию об их возбужденных состояниях. Экспериментально изучались два процесса: поглощение молекулами внешнего излучения и фоторекомбинационное излучение при столкновениях атомов.¹ На основе этих экспериментов достаточно надежно восстановлены потенциальные кривые электронных термов ¹Σ_g⁺ (основной терм), ³Π_{0u}⁺, ³Π_{1u} и ¹Π_{1u} молекул Cl₂, Br₂ и J₂. Молекула фтора несколько выпадает из этого ряда. В экспериментах по фотопоглощению во фторе до сих пор не было обнаружено системы полос. Поэтому не ясно, являются ли возбужденные электронные термы молекулы F₂ отталкивательными или имеют «яму».

В настоящей работе на основе асимптотического метода [3, 4] рассчитаны потенциальные кривые некоторых термов молекулы F₂ и интенсивности соответствующих фотопереходов. Показано, что возбужденные термы ³Π_{0u}⁺, ³Π_{1u} и ¹Π_{1u} имеют достаточно глубокие ямы с энергией диссоциации ~200 К, в которых уместается несколько колебательных уровней. Основной причиной того, что эти уровни не были зафиксированы в экспериментах по фотопоглощению, является большое различие между равновесными межъядерными расстояниями на потенциальных кривых основного и возбужденных термов. Поэтому молекула практически не может попасть за счет поглощения фотона в электронно-возбужденные связанные состояния с нижних колебательных уровней основного терма.

1. Энергия взаимодействия атомов на расстояниях, больших по сравнению с их размерами, складывается из двух частей

$$U(R) = U_{\text{дал.}}(R) + U_{\text{обм.}}(R), \quad (1)$$

R — межъядерное расстояние, $U_{\text{дал.}}(R)$ — дальнотействующее взаимодействие, возникающее за счет мультиплетных моментов атомов, $U_{\text{обм.}}(R)$ — обменное взаимодействие, связанное с перекрытием электронных оболочек атомов. Определим при таких расстояниях потенциальные кривые электронных термов молекулы F₂. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, состояния квазимолекулы можно характеризовать квантовыми числами L , L' , M_L , M_L' , S , S' , J и M_J — орбитальными моментами атомов, их проекциями на ось квазимолекулы, спинами атомов,

¹ Результаты экспериментальных исследований в достаточной степени суммированы в книгах [1, 2].

полным спином квазимолекулы и его проекцией на ось квазимолекулы. В этом случае энергия обменного взаимодействия определяется выражением [5]

$$U_{\text{обм.}}(R) = B(\gamma) R^{2\gamma-1} e^{-2\gamma R}. \quad (2)$$

Здесь $\gamma^2/2$ — энергия связи валентных электронов в атомах. Коэффициент $B(\gamma)$ зависит от квантовых чисел квазимолекулы и пропорционален четвертой степени асимптотического коэффициента Хартри—Фока. Выражение для $B(\gamma)$ приведено в [5]. Все величины в формуле (2) выражены в атомных единицах.

Молекула F_2 в рассматриваемом приближении имеет следующие электронные термы: по два терма ${}^1\Sigma_g^+$ и ${}^3\Sigma_u^+$; ${}^1\Sigma_u^-$, ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Pi_u$, ${}^1\Pi_g$, ${}^3\Pi_u$, ${}^3\Pi_g$, ${}^3\Delta_u$, ${}^1\Delta_g$. Из-за тонкого расщепления уровней энергии атомов эти термы перемешиваются и наряду с квантовыми числами LS -связи характеризуются числами JJ -связи. Гамильтониан электронов молекулы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - A\hat{L}_1\hat{S}_1 - A\hat{L}_2\hat{S}_2, \quad (3)$$

где \hat{H}_0 включает в себя только электростатическое взаимодействие, \hat{L} , \hat{S} — операторы орбитальных и спиновых моментов соответствующих атомов. Энергию взаимодействия атомов определим с помощью теории возмущений. Соответствующая методика для учета тонкого расщепления при взаимодействии атом—атом описана в [4]. В рассматриваемом случае матрица энергии $|H_{ik} - U_{\text{обм}}\delta_{ik}|$ распадается на несколько матриц, три из которых представлены в табл. 1. Матричные элементы гамильтониана

Таблица 1

Матрицы энергии, соответствующие термам молекулы F_2

а

$\frac{9}{2}\Delta_0 - \frac{\varepsilon_T}{3} - E$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$
$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	$9\Delta_0 - E$

б

$9\Delta_0 + \frac{2}{3}\varepsilon_T - E$	$-\frac{2}{3}\varepsilon_T$	0
$-\frac{2}{3}\varepsilon_T$	$\frac{9}{2}\Delta_0 + \frac{\varepsilon_T}{3} - E$	$-\frac{2}{3}\varepsilon_T$
0	$-\frac{2}{3}\varepsilon_T$	$\frac{9}{2}\Delta_0 - E$

в

$\frac{9}{2}\Delta_0 + \frac{\varepsilon_T}{3} - E$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	0
$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	$9\Delta_0 + \frac{2}{3}\varepsilon_T - E$	0	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$
$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	0	$\frac{9}{2}\Delta_0 - E$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$
0	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}\varepsilon_T$	$\frac{9}{2}\Delta_0 + \frac{\varepsilon_T}{3} - E$

Примечание. E — энергия терма, Δ_0 — одноэлектронное обменное расщепление [4, 5], ε_T — энергия тонкого расщепления в изолированном атоме. а — матрица, соответствующая термам ${}^1\Pi_u$, ${}^3\Sigma_u^+(1u)$; б — матрица, соответствующая ${}^3\Delta_u$, ${}^3\Pi_u$, ${}^3\Sigma_u^+(1u)$; в — матрица для термов ${}^3\Pi_{O+u}$, ${}^3\Sigma_u^+(O_u^+)$, ${}^3\Sigma_u^+(O_u^+)$, ${}^3\Pi_{O-u}$.

(3) H_{ik} вычислены на основе результатов, приведенных в [4]. Зависимости $U_{обм}(R)$ для термов $^1\Sigma_g^+(O_g^+)$, $^3\Pi_{0^+u}$, $^3\Pi_{1u}$ и $^1\Pi_{1u}$ молекулы F_2 , получен-

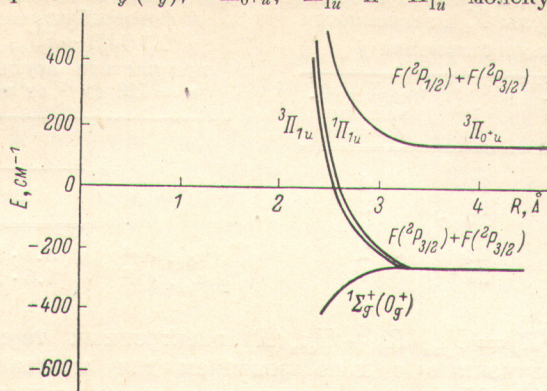


Рис. 1. Зависимость энергии обменного взаимодействия от межъядерного расстояния для термов $^1\Sigma_g^+(O_g^+)$, $^1\Pi_{1u}$, $^3\Pi_{0^+u}$, $^3\Pi_{1u}$.

E — энергия обменного взаимодействия, см^{-1} ; R — межъядерное расстояние, Å .

ные из решения секулярного уравнения, представлены на рис. 1. При расчете использовано значение коэффициента Хартри—Фока, вычисленное в работе [6].

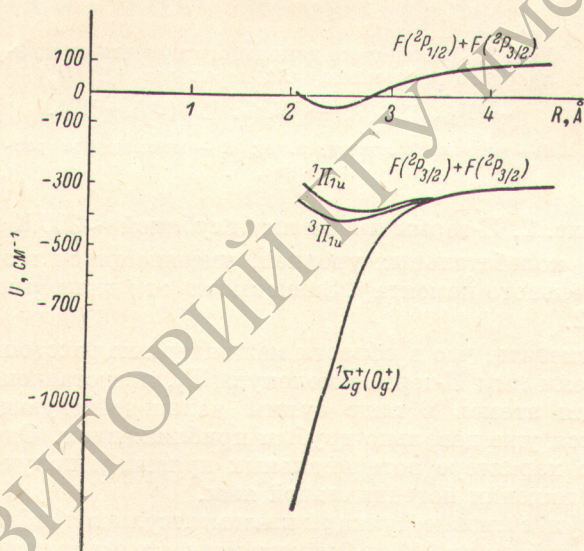


Рис. 2. Зависимость потенциала взаимодействия от межъядерного расстояния для термов $^1\Sigma_g^+(O_g^+)$, $^1\Pi_{1u}$, $^3\Pi_{0^+u}$, $^3\Pi_{1u}$.

U — потенциал взаимодействия, см^{-1} ; R — межъядерное расстояние, Å .

2. Дальнодействующее взаимодействие в рассматриваемом случае является ван-дер-ваальсовым

$$U_{\text{д.в.}} = -\frac{C}{R^6},$$

где C — константа ван-дер-ваальса. Квадруполь-квадрупольное взаимодействие при межъядерных расстояниях, представляющих наибольший интерес ($R \sim 3 \div 4 \text{ Å}$), значительно меньше ван-дер-ваальсова. Потенциаль-

Таблица 2

Число колебательных уровней энергии термина ${}^3\Pi_{0+u}$ молекулы F_2 в зависимости от вращательного момента j

j	Число колебательных уровней	j	Число колебательных уровней
0	5	14	4
2	5	18	3
4	5	20	2
10	4	22	2
		24	1

Таблица 3

Зависимость сечения фотодиссоциации и фотовозбуждения для перехода ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{0+u}$ молекулы F_2 при частоте поглощаемого фотона $\omega = 720 \text{ см}^{-1}$ от температуры газа

	T, K	
	2000	5000
$\sigma_{фв}, \text{ см}^2$	$3.3 \cdot 10^{-24}$	$1.9 \cdot 10^{-22}$
$\sigma_{фд}, \text{ см}^2$	$1.5 \cdot 10^{-25}$	$8.6 \cdot 10^{-24}$

ные кривые $U(R) = U_{\text{дал}}(R) + U_{\text{обм}}(R)$ электронных термов ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+)$, ${}^1\Pi_{1u}$, ${}^3\Pi_{1u}$, ${}^3\Pi_{0+u}$, полученные с использованием для константы C формулы Лондона [3, 4] ($C \sim 25$ а. е.) и вычисленных выше значений $U_{\text{обм}}(R)$ изо-

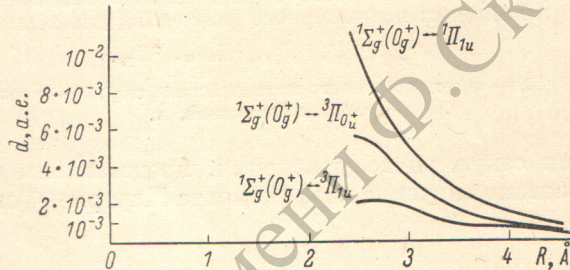


Рис. 3. Зависимость дипольного момента от межъядерного расстояния для переходов ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^1\Pi_{1u}$, ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{0+u}$, ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{1u}$.

d — дипольный момент, а. е.; R — межъядерное расстояние, Å.

бражены на рис. 2. Π -термы имеют яму глубины ~ 200 К на расстояниях ~ 3 Å. Число колебательных уровней, уместяющихся в этой яме, зависит от вращательного момента j . Зависимость от j для термина ${}^3\Pi_{0u}$ представлена в табл. 2.

Следует отметить, что в области межъядерных расстояний $R \sim 3 \div 4$ Å, где расположены ямы Π -термов молекулы F_2 , представление потенциала, взаимодействия атомов в виде суммы дальнедействующей и обменной частей является уже довольно грубым приближением. Однако оно позволяет судить о характере потенциальных кривых и получить оценку для глубины и положения потенциальной ямы.

3. Используя волновые функции квазиолекулы в приближении Борна—Оппенгеймера, найдем дипольный момент излучательных переходов ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^1\Pi_{1u}$, ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{1u}$, ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{0+u}$

$$d(R) = \int \Psi_{1эл.} D \Psi_{2эл.} d\mathbf{r}_i,$$

$\Psi_{1эл.}$ и $\Psi_{2эл.}$ — электронные волновые функции начального и конечного состояний, \mathbf{r}_i — координаты электронов, D — оператор момента молекулы. Зависимости $d(R)$ изображены на рис. 3. При их получении мы воспользовались результатами работы [7], где показано, что в приближении «чистой» LS -связи дипольный момент рассматриваемых переходов обусловлен диполь-квадрупольным взаимодействием атомов и имеет асимптотическую зависимость от межъядерного расстояния $\sim 1/R^4$.

С помощью найденной величины $d(R)$ определим сечение фотопоглощения для перехода ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{0u}^+$ при различных колебательных температурах газа. Переходы в электронно-возбужденные связанные состояния

будут эффективны лишь при больших колебательных температурах, когда достаточно сильно заселены высоковозбужденные колебательные уровни молекул в основном электронном состоянии. Проведенный анализ показывает, что основной вклад в данный процесс вносят колебательные уровни с энергией связи ~ 0.1 эВ. При этом частоты поглощаемых фотонов имеют величину $\sim 400 \div 1200$ см⁻¹. Переходы в связанные состояния терма ${}^3\Pi_{0u}^+$ с нижних колебательных уровней терма ${}^1\Sigma_g^+$ (O_g^+) малоэффективны из-за большого различия равновесных межъядерных расстояний на потенциальных кривых этих термов.

Сечение фотовозбуждения молекулы определяется выражением [8, 9]

$$\sigma_{\text{фв}} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar c\beta} \left| \int \Psi_1(R) d(R) \Psi_2(R) dR \right|^2 a_{\omega} f(j) g_2 g(\varepsilon) e^{-\varepsilon/T_k}. \quad (4)$$

Здесь ω — частота перехода, g_2 — статистический вес верхнего электронного терма, ε — энергия колебательного уровня, с которого происходит переход, j — вращательный момент молекулы, $f(j)$ — бальцовановская функция распределения по вращательным уровням, T_k — колебательная температура, β — статистическая сумма колебательных состояний, $g(\varepsilon)$ — плотность колебательных уровней, определяемая на основании правила квантования Бора—Зоммерфельда [8], a_{ω} — форма спектральной линии, $\Psi_1(R)$, $\Psi_2(R)$ — ядерные волновые функции начального и конечного состояний, которые мы будем использовать в виде произведения колебательной и вращательной частей. Мы будем рассматривать диапазон невысоких давлений газа ($\sim 10^{17}$ см⁻³), когда форма спектральной линии определяется доплеровским уширением. Значения $\sigma_{\text{фв}}$, соответствующие центрам спектральных линий и полученные из формулы (4) при комнатной температуре газа и частоте поглощаемого фотона $\omega \sim 720$ см⁻¹, приведены в табл. 3. Эти значения отвечают переходам на нулевой колебательный уровень возбужденного электронного терма. В качестве колебательных волновых функций использовались: функция гармонического осциллятора в верхнем состоянии и квазиклассическая волновая функция в нижнем состоянии [8].

Наряду с фотовозбуждением в рассматриваемой области частот достаточно эффективно идет процесс фотодиссоциации колебательно-возбужденных молекул. Мы воспользуемся формулой для сечения фотодиссоциации колебательно-возбужденных молекул, полученной на основе общих выражений [9, 10] в работе [11]

$$\sigma_{\text{фд}} = \frac{4\pi^2\omega d^2(R_{\omega}) g_2}{3\hbar c \Delta F(R_{\omega}) \beta} \left(\frac{\mu T_k}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-U_1(R_{\omega})/T_k}. \quad (5)$$

Точка резонанса R_{ω} определяется соотношением $\hbar\omega = U_2(R_{\omega}) - U_1(R_{\omega})$. $U_1(R)$ и $U_2(R)$ — потенциальные кривые нижнего и верхнего электронных термов, $\Delta F(R_{\omega})$ — разность наклонов потенциальных кривых в точке R_{ω} . Формула (5) соответствует тому случаю, когда энергии фотона достаточно для диссоциации молекул с энергией связи $U_1(R_{\omega})$ и меньше. Значения $\sigma_{\text{фд}}$ для перехода ${}^1\Sigma_g^+(O_g^+) \rightarrow {}^3\Pi_{0u}$ молекулы F_2 при частоте поглощения фотона $\omega = 720$ см⁻¹ приведены в табл. 3. Зависимость $\sigma_{\text{фд}}(\omega)$ является плавной.

4. Оценки показывают, что при рассматриваемых условиях расстояние между спектральными линиями, соответствующими электронному возбуждению молекулы фтора, значительно больше их ширины. Поэтому, основываясь на данных табл. 3, можно утверждать, что суммарный спектр фотопоглощения в исследуемой области частот имеет следующую картину: узкие резонансы (фотовозбуждение) на фоне плавной кривой (фотодиссоциация). Наличие этих резонансов можно зафиксировать на эксперименте по резкому увеличению концентрации атомарного фтора в разряде под действием лазерного излучения. Рост концентрации атомарного фтора связан с тем, что образующиеся электронно-возбужденные молекулы из-за малой энергии диссоциации разрушаются при соударениях с частицами газа.

Литература

- [1] Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. «Мир», М., 1969.
- [2] Т. Каррингтон, Д. Гарвин. В сб.: Возбужденные частицы в химической кинетике, 168. «Мир», М., 1973.
- [3] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, 1968.
- [4] Б. М. Смирнов. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. Атомиздат, 1973.
- [5] Е. Л. Думан, Б. М. Смирнов. Опт. и спектр., 29, 425, 1970.
- [6] А. А. Евсеев, А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. Опт. и спектр., 44, 833, 1978.
- [7] А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников. Опт. и спектр., 36, 1075, 1974.
- [8] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМ, М., 1963.
- [9] Б. М. Смирнов. Физика слабоионизованного газа. «Наука», М., 1972.
- [10] Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников. В сб.: Химия плазмы, 130. М., 1976.
- [11] С. М. Папернов, Г. В. Шляпников, М. Л. Янсон. Сенсibilизированная флуоресценция в парах металлов. Рига, 1977.

Поступило в Редакцию 26 сентября 1977 г.