

СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДУБЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ МОЛЕКУЛ

Б. Ф. Минаев

Обсуждается надежность полуэмпирических расчетов спектральных свойств, зависящих от спин-орбитального взаимодействия. Приведены расчеты дублетного расщепления для ряда молекулярных ионов по методу ППДП.

Исследование спин-орбитального взаимодействия имеет важное значение для молекулярной спектроскопии [1]. Расчет вероятностей интеркомбинационных переходов и констант мультиплетного расщепления для различных состояний молекул и их ионов может быть полезным при интерпретации экспериментальных спектров. Уолкер и Ричардс [2] провели недавно серию *ab initio* расчетов спин-орбитального (СО) взаимодействия в двухатомных молекулах, используя волновые функции метода Хартри—Фока. Среднее значение энергии мультиплетного расщепления вычислялось с помощью полного оператора СО взаимодействия (вращение молекулы не учитывается)

$$H_{CO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{jA} \frac{Z_A}{r_{jA}^3} (l_{jA} s_j) - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} \left[\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \mathbf{p}_j \right] (s_j + 2s_i). \quad (1)$$

Здесь α — постоянная тонкой структуры, Z_A — заряд ядра А, индексы i и j относятся к электронам, \mathbf{r}_{jA} — вектор расстояния между частицами, l и s — операторы орбитального и спинового моментов, \mathbf{p} — оператор импульса. Оператор (1) задан в атомных единицах.

Первый член в (1) представляет собой сумму СО взаимодействий всех электронов. Второй член, входящий со знаком минус, описывает взаимодействие «спин—другая орбита» между всеми парами электронов. Это взаимодействие как бы экранирует заряд ядра Z_A , входящий в одноэлектронную часть оператора (1). Строго говоря, оператор (1) нельзя представить в виде эффективного одноэлектронного оператора даже для атомной задачи из-за наличия обменного взаимодействия, вносимого двухэлектронной частью оператора (1) при хартри-фокковском описании атома. Однако большая часть этого взаимодействия, а именно взаимодействие между электронами заполненной и открытой оболочек, ведет себя как эффективный одночастичный потенциал [3]. Пренебрегая малым «остаточным» взаимодействием оператор (1) для атома может быть сведен к виду

$$H_{CO} = \zeta \sum_j l_j s_j, \quad (2)$$

где ζ — константа для данной атомной конфигурации. Подробное вычисление констант ζ для ряда атомов и ионов дано в [3].

Для молекул в случае ЛКАО МО функций матричные элементы оператора (1) распадаются на одно и двухцентровые интегралы. В работе [2] все интегралы были вычислены аналитически или с помощью численного интегрирования. Для упомянутых обменных интегралов использовалась

аппроксимация [4]. Авторы [2] получили хорошее согласие с экспериментом для мультиплетного расщепления в двухатомных молекулах. При этом в работе [2] получен еще один важный результат. Уотсон и Ричардс показали, что двухцентровые члены для одно- и двухэлектронной частей оператора (1) взаимно компенсируются.

Таким образом, учитывая одноцентровое двухэлектронное экранирование с помощью эффективного заряда ядра и пренебрегая двухцентровыми членами в матричных элементах оператора (1), можно получить хорошее приближение для расчета СО взаимодействия в молекулах. Другими словами, можно использовать одноэлектронный оператор H_{CO} , а радиальные одноцентровые интегралы рассматривать как параметры, определяемые из атомных спектров:

$$\frac{\alpha^2}{2} \left\langle \varphi_{nl}^A \left| \frac{Z_A^{\text{эфф.}}(r_{jA})}{r_{jA}^3} \right| \varphi_{nl}^A \right\rangle = r_{nl}^A. \quad (3)$$

Оператор (1) сводится тогда к виду

$$H_{CO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{jA} \frac{Z_A^{\text{эфф.}}(r_{jA})}{r_{jA}^3} I_{jA} S_j = \sum_A r_{nl}^A \sum_j I_{jA} S_j. \quad (4)$$

При вычислении матричных элементов оператора (4) необходимо пренебрегать дифференциальным перекрыванием. Это приближение использовалось ранее неоднократно для расчетов вероятностей синглет-триплетных переходов в больших органических молекулах. (Обзор работ дан в [5]). Однако только неэмпирические расчеты [2] показали степень надежности этого приближения.

Автор данной статьи провел ряд расчетов молекулярных спектров по методу ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) [6, 7] с последующим учетом возмущения (4) [8]. По-видимому, систематическое применение такого подхода может оказаться полезным в решении различных задач молекулярной спектроскопии. Использование аппроксимации ППДП как для вычисления матричных элементов оператора возмущения (4), так и для решения задачи нулевого приближения¹ является последовательным и упрощает расчеты. В этом смысле данный подход можно рассматривать как полуэмпирический аналог *ab initio* схемы [2]. Было бы интересно в рамках метода ППДП провести расчет констант СО взаимодействия, так как они в ряде случаев известны из эксперимента [1].

Энергия спин-орбитального расщепления в линейных молекулах

В линейных многоатомных молекулах спин-орбитальное расщепление наблюдалось в основном для дублетных состояний ²Π-типа. Рассмотрим это расщепление, используя вышеописанный подход. В методе ППДП базис выбирается в виде слейтеровских АО, заданных в декартовой системе координат. Направляя ось *z* вдоль молекулярной оси, волновые функции ²Π-дублета можно представить в виде

$$\Psi(^2\Pi_{3/2}) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \{ \det | (\text{зап. об.}) \pi_x^\alpha | + i \det | (\text{зап. об.}) \pi_y^\alpha | \}, \quad (5)$$

$$\Psi(^2\Pi_{1/2}) = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \{ \det | (\text{зап. об.}) \pi_x^\beta | + i \det | (\text{зап. об.}) \pi_y^\beta | \}. \quad (6)$$

Здесь использовано условное обозначение для части детерминанта, которая соответствует заполненной оболочке, π_x и π_y — вырожденные МО от-

¹ Речь идет о собственных функциях трех операторов H_0 , S^2 и S_z , где H_0 — гамильтониан, включающий операторы кинетической и потенциальной энергии, а S — оператор полного спина ($S = \sum_j S_j$).

крытой оболочки, α и β — спиновые функции Паули, $i = \sqrt{-1}$, N — число электронов в молекуле. В отсутствие возмущения (4) оба состояния (5, 6) вырождены. Поправка к энергии состояния (5) за счет СО взаимодействия равна

$$\varepsilon(2\Pi_{3/2}) = \langle \Psi^*(2\Pi_{3/2}) | H_{CO} | \Psi(2\Pi_{3/2}) \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi_x - i\pi_y \left| \sum_A \zeta_{nA}^A l_A^z \right| \pi_x + i\pi_y \rangle \langle \alpha | s^z | \alpha \rangle. \quad (7)$$

В (7) учтено, что заполненная оболочка не дает вклада в матричный элемент одноэлектронного оператора, так же как и x -, y -компоненты скалярного произведения ls . Выражение для $\varepsilon(2\Pi_{1/2})$ — аналогично (7). Поскольку

$$\langle \alpha | s^z | \alpha \rangle = \frac{1}{2}, \quad \langle \beta | s^z | \beta \rangle = -\frac{1}{2}$$

и

$$\langle np_x | l^z | np_y \rangle = -\langle np_y | l^z | np_x \rangle = \frac{1}{i} \langle np_x | np_x \rangle = \frac{1}{i},$$

имеем

$$\varepsilon(2\Pi_{3/2}) - \varepsilon(2\Pi_{1/2}) = \sum_A (C_{np,\pi}^A)^2 \zeta_{np}^A, \quad (8)$$

где $C_{np,\pi}^A = C_{np_x,\pi_x}^A = C_{np_y,\pi_y}^A$ — коэффициент разложения π -орбитали на атоме A , n — главное квантовое число для валентной оболочки атома.

Результаты расчетов

В данной работе использован простой ПИДП — вариант метода Рутана для молекул с четным числом электронов, обладающих в основном состоянии структурой заполненных оболочек $1^{6,9}$. Однократно ионизованные состояния таких молекул являются дублетными. Пренебрегая электронной перестройкой при ионизации, можно описать свойства этих ионов на основе ССП — расчета основного состояния нейтральной молекулы [9]. При этом предполагаем, что i -тое состояние иона определяется удалением электрона с i -той МО. В ионизованных состояниях молекулы радиальный интеграл ζ для атома A будем считать зависящим от состояния молекулярного иона ²

$$\zeta_{ni,i}^A = \zeta_{ni}^A + (C_{ni,i}^A)^2 (\zeta_{ni}^{A+} - \zeta_{ni}^A), \quad (9)$$

где $C_{ni,i}^A$ — коэффициент при nl орбитали атома A на i -той МО, ζ_{ni}^{A+} и ζ_{ni}^A — константы СО взаимодействия для основного состояния атома A и его иона A^+ . Эти величины определены из атомных спектров [10]. Для $(ns)^2$ (np)² конфигураций основные состояния атомов и ионов имеют ² P - и ³ P -термы, если $k \neq 3$. Константы ζ определим из расщепления этих термов по формулам

$$\zeta = \frac{2}{3} [\varepsilon(2P_{3/2}) - \varepsilon(2P_{1/2})] \text{ для } 2P\text{-термов}, \quad (10)$$

$$\zeta = \frac{1}{2} \{[\varepsilon(3P_2) - \varepsilon(3P_1)] + 2[\varepsilon(3P_1) - \varepsilon(3P_0)]\} \text{ для } 3P\text{-термов}. \quad (11)$$

Случай $k=3$ определяется интерполяцией по ряду ионизованных состояний данного атома. Хотя реальное расщепление зависит от СО «смешивания» различных конфигураций, простое усреднение (11) и интерполяция дают неплохое совпадение с величинами ζ , рассчитанными теоретически [3] (табл. 1).

При вычислении СО расщепления в молекулах константу ζ берем со знаком плюс или минус в зависимости от того, является ли np -оболочка данного атома заполненной менее или более чем на половину.

² Формула (9) основана на таком качественном соображении: чем больший вклад дает данная атомная орбиталь в i -тую МО, тем ближе электронная структура атома A к структуре иона A^+ в i -том состоянии молекулярного иона.

Таблица 1

Атомные параметры спин-орбитального расщепления

$(np)^k$	$(2p)^1$ C+	$(2p)^2$ C	$(2p)^2$ N+	$(2p)^3$ N	$(2p)^3$ O+	$(2p)^4$ O	$(3p)^3$ S+	$(3p)^4$ S
$\zeta_{\text{эксп.}}^*$	42.67	29.95	90.2	~ 74	~ 170	147.25	~ 473	375.2
$\zeta_{\text{теор.}}^*$	—	31.2	94.5	74.2	172	146	—	363

* Взято из работы [2]. В [2] отмечено, что теоретические значения ζ получаются заниженными для 3p- и 4p-оболочек. Во всех таблицах энергия СО расщепления дана в обратных сантиметрах.

Таблица 2

Спектры энергий возбужденных состояний ионов и их тонкая структура

Молекула	Состояние X	$\epsilon(^2X^{3/2}) - \epsilon(^2X^{1/2})$		$\epsilon(X)_{\text{эВ}}$	
		расчет	экспер.*	расчет	экспер.*
CO ₂	$\tilde{X}^1 \Sigma_g^+$	0	0	0	0
	$\tilde{X}^2 \Pi_g$	-158.6	-159.5	12.94	13.78
CO ₂ ⁺	$\tilde{A}^2 \Pi_u$	-82.1	-95.0	19.02	18.07
	$\tilde{B}^2 \Sigma_u^+$	0	0	19.09	18.23
	$\tilde{C}^2 \Sigma_g^+$	0	0	22.70	19.38
CS ₂	$\tilde{X}^1 \Sigma_g^+$	0	0	0	0
	$\tilde{X}^2 \Pi_g$	-424.1	-440.4	9.58	10.08
CS ₂ ⁺	$\tilde{A}^2 \Sigma_u^+$	0	0	13.34	14.47
	$\tilde{B}^2 \Pi_u$	-185.5	?	15.79	16.18
	$\tilde{C}^2 \Sigma_g^+$	0	0	19.14	19.51
CO	$\tilde{X}^1 \Sigma^+$	0	0	0	0
	$\tilde{X}^2 \Sigma^+$	0	0	15.21	14.01
CO ⁺	$\tilde{A}^2 \Pi$	-115.1	-117.5	17.26	16.54
	$\tilde{B}^2 \Sigma^+$	0	0	22.22	19.65

* Взято из работ [1, 12]. Символ $\epsilon(X)$ означает энергию состояния X.

Таблица 3

Тонкая структура в спектрах ABC⁺ ионов

ABC ⁺	Состояние	$\epsilon(^2\Pi^{3/2}) - \epsilon(^2\Pi^{1/2})$		$C_{\text{пр}, i}^A$ для π МО		
		расч.	эксп. [12]	A	B	C
NNO ⁺	$\tilde{X}^2 \Pi_i$	-126.4	-132.4	-0.266	0.367	0.891
	$\tilde{B}^2 \Pi$	-93.6	?	0.961	0.032	0.273
OCS ⁺	$\tilde{X}^2 \Pi_i$	-345.2	-372	-0.548	0.145	0.823
	$\tilde{A}^2 \Pi$	-113.9	-121	0.755	0.584	0.298

Результаты ПДП-расчетов приведены в табл. 2 и 3. Для атомов С, N, O использованы параметры [7], для атома серы — параметры, близкие к [11]. Во всех расчетах использованы полуэмпирические оценки кулоновских интегралов $\gamma_{\mu\nu}$ и учет особенностей π -системы [7, 8]. Молекула OCS рассчитана в sp -базисе, молекула CS_2 — в базисе spd' . Вклад $3d_{xz(yz)}$ -орбиталей в π_g МО молекулы CS_2 пренебрежимо мал. Орбиталь π_u имеет вид

$$\varphi(\pi_u) \sim 0.645 \cdot 2p_{\pi}(C) + 0.490 \cdot 3p_{\pi}(S) - 0.228 \cdot 3d_{\pi}(S).$$

(Знаки для $3d_{\pi}$ -АО на атомах S и S' различны, для $3p_{\pi}$ — одинаковы).

Константа ζ_{3d} качественно оценена из соотношения $\zeta_{3d} = \frac{1}{5} \zeta_{3p}$, поскольку

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = \frac{1}{5} \langle r^{-3} \rangle_{3p}.$$

Как видно из табл. 2 и 3, расчет тонкой структуры для спектров ионов хорошо согласуется с экспериментом [1, 12]. В целом метод ПДП дает хорошее описание для ионов AB_2^+ - и AB^+ -типа (табл. 2). Для молекул типа ABC получена одинаковая последовательность МО

$$\dots (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (4\sigma)^2 (2\pi)^4.$$

При этом совпадение по энергии МО с экспериментом [12] несколько хуже, чем в табл. 2. Экспериментальная интерпретация спектров ионов [12] не является во всех случаях полностью исчерпывающей. Возможно результаты расчета окажутся полезными при более детальном анализе состояний ${}^2\Pi_u(CS_2^+)$ и ${}^2\Pi(N_2O^+)$.

Из формулы (8) следует, что величина СО расщепления для ${}^2\pi_g$ -состояний линейных молекул AB_2 -типа 3 равна $\zeta_{nl,i}^B$. Эта качественная закономерность хорошо подтверждается экспериментальными данными по всем радикалам и ионам, приведенным в [1] (табл. 4).

Таблица 4

Расщепление ${}^2\Pi_g$ -состояний		
Молекула	Эксперимент	Расчет
CNC	26.4	29.9
N_3	— 71.3	— 74
BO_2	— 148.6	— 147.2
CO_2^+	— 159.5	— 158.6
CS_2^+	— 440.4	— 424.1
$C_4H_2^+$	33.3	35.8

Таблица 5

Энергии возбужденных состояний иона $C_6H_6^+$ (по отношению к основному состоянию бензола ${}^1A_{1g}$) и их СО расщепления

D_{ch}	$\delta(^2X^{3/2}) - \delta(^2X^{1/2})$, cm^{-1}	$\delta(^2X)$, эв		
		расч.*	расч.**	эксп.***
${}^2E_{1g}$	0.5	10.35	10.15	9.25
${}^2E_{2g}$	19.83	12.57	14.26	11.49
${}^2A_{2u}$	0	13.35	14.56	12.2
${}^2E_{1u}$	10.97	15.61	16.92	13.15
${}^2B_{2u}$	0	16.81	17.8	16.82

* Данная работа.

** Работа [13].

*** работа [14, 15].

Совпадение с экспериментом по расщеплению возбужденных ${}^2\Pi$ -состояний ионов, видимо, указывает на отсутствие значительной электронной перестройки при ионизации. Для ${}^2\Sigma$ -состояний это косвенно подтверждается расчетом интенсивностей переходов. Дипольный момент перехода $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ в CO_2^+ оценен равным $0.135 e\text{Å}$ [с учетом только одноцентровых $\langle 2s | x | 2px \rangle$ интегралов]. Это соответствует радиационному времени жизни $\tau = 182.5$ нсек. (При условии, что энергия перехода $\Delta E = 4.3$ эв). Экспериментальное значение $\tau = 114 \pm 12$ нсек. [13]. Сила осциллятора (f)

${}^3\pi_g$ МО в молекулах типа AB_2 имеет вид $2^{-1/2} (\varphi_B - \varphi_{B'})$. Результат сохраняется и для ${}^2\Pi_g$ -состояний молекул типа $V_1H_2^+$.

для перехода $A^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ в ионе N_2O^+ рассчитана равной 0.0134 (при $\Delta E=3.49$ эв.). Эксперимент дает $f=0.0037$ [1]. Такие совпадения в пределах порядка величины можно рассматривать как удовлетворительные.

Особый интерес представляет интерпретация ионизованных состояний бензола [14, 15]. Результаты ППДП-расчета этой молекулы с учетом СО, возмущения приведены в табл. 5. Вновь использовано упрощенное описание возбужденных состояний иона на основе расчета нейтральной молекулы [9]. Заметим, что последовательность энергий МО, полученная в данной работе, совпадает с результатами ab initio расчета в гауссовском базисе [16]. В состоянии $^2E_{1g}$ вклад в СО расщепление дают только трехцентровые интегралы, которые в данном расчете не учитываются. Для этого состояния в табл. 5 приведен верхний предел, полученный из анализа работы [17]. Расчет показывает качественные различия в энергиях СО расщепления для разных состояний. Однако ценность этих выводов остается не ясной, пока не учтен эффект Яна—Теллера [1] для орбитально вырожденных состояний иона $C_6H_6^+$.

Литература

- [1] Г. Герцберг. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Изд. «Мир». М., 1969; G. Herzberg. Spectra of Diatomic Molecules, 2-nd ed. Van Nostrand, New York, 1950.
- [2] Т. Е. Н. Уолкер, У. Г. Ричардс. J. Chem. Phys., 52, 1311, 1970.
- [3] М. Блуме, Р. Е. Уатсон. Proc. Roy. Soc., A270, 127, 1962; A271, 565, 1963.
- [4] Р. Мулликен. J. Chem. Phys., 46, 497, 1949.
- [5] У. С. Уиeman, Дж. Н. Ван дер Ваалс. Mol. Phys., 18, 63, 1970.
- [6] Дж. А. Попл, Г. А. Сегал. J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
- [7] Дж. Дел Вене, Н. Н. Яффе. J. Chem. Phys., 48, 1807, 4050, 1968.
- [8] Б. Ф. Минаев. Изв. вузов, физика, № 4, 144, 1971; № 5, 93, 1971; № 8, 118, 1971.
- [9] С. С. Дж. Рoothaan. Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
- [10] С. Мооре. Atomic Energy Levels. U. S. Nat. Bur. Stand., Circul. 467, 1949.
- [11] Д. Р. Сантри, Г. А. Сегал. J. Chem. Phys., 47, 158, 1967.
- [12] Дж. Танака, А. С. Джурса, Ф. Дж. Ле Блане. J. Chem. Phys., 32, 1205, 1960.
- [13] Т. Т. Баснев, Ю. Н. Малахов, С. Н. Цысь. Опт. и спектр., 30, 421, 1971.
- [14] М. Е. El-Sayed, М. Каша, Дж. Танака. J. Chem. Phys., 34, 334, 1961.
- [15] М. Дж. El-Joubouty, Д. У. Турнер. J. Chem. Phys., 619, 1965.
- [16] Дж. М. Шульман, Дж. У. Москowitz. J. Chem. Phys., 47, 3491, 1967.
- [17] Е. Клементи, J. Mol. Spectr., 6, 497, 1961.

Поступило в Редакцию 9 декабря 1970 г.