

- [1] А. А. Киселев. *Опт. и спектр.*, **20**, 195, 1967.  
 [2] А. А. Киселев. *Опт. и спектр.*, **20**, 282, 1968.  
 [3] J. K. G. Watson. *Molec. Phys.*, **11**, 678, 1968.  
 [4] B. J. Howard, R. E. Moss. *Molec. Phys.*, **19**, 433, 1970.  
 [5] А. Н. Петелин, А. А. Киселев. *Вестн. ЛГУ*, № 16, 24, 1970.  
 [6] М. Н. Адамов, Г. А. Натанзон. *Вестн. ЛГУ*, № 4, 50, 1970.  
 [7] М. Н. Адамов, Г. А. Натанзон. *Вестн. ЛГУ*, № 22, 30, 1970.  
 [8] B. J. Howard, R. E. Moss. *Molec. Phys.*, **20**, 147, 1971.  
 [9] G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago. *Rotation-vibration of polyatomic molecules*. New-York, 1971.  
 [10] А. Е. Боловкин, В. С. Макушкин. *Опт. и спектр.*, **32**, 264, 1972.  
 [11] Г. А. Натанзон, М. Н. Адамов. *Вестн. ЛГУ*, № 4, 28, 1974.  
 [12] A. V. Liarzev, A. A. Kiselev. *Phys. Stat. Sol.*, **B62**, 677, 1974.  
 [13] А. А. Киселев, А. В. Лянда. *Опт. и спектр.*, **74**, 289, 1975.  
 [14] J. D. Louck. *J. Molec. Spectr.*, **62**, 907, 1976.  
 [15] J. D. Louck, H. W. Galbraith. *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 69, 1976.  
 [16] C. R. Quade. *J. Chem. Phys.*, **64**, 2783, 1976.  
 [17] Л. А. Грибов. *Введение в теорию и расчет колебаний молекул*, 105. Изд. ЛГУ, 1965.  
 [18] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельцинская, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, изд. 2, 102. «Наука», М., 1974.  
 [19] В. А. Фок. *Начала квантовой механики*. «Наука», М., 1976.  
 [20] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Квантовая механика*. «Наука», М., 1974.  
 [21] П. А. М. Дирак. *Принципы квантовой механики*. Физматгиз, М., 1960.  
 [22] G. R. Gruber. *Foundations of Physics*, **1**, 227, 1971.  
 [23] G. R. Gruber. *Intern. J. Theor. Phys.*, **6**, 31, 1972.  
 [24] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, **36**, 475, 1974.  
 [25] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, **36**, 1098, 1974.  
 [26] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. *Опт. и спектр.*, **37**, 453, 1974.  
 [27] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. *ДАН СССР*, **218**, 307, 1974.

Поступило в Редакцию 20 июля 1977 г.

УДК 539.194.01

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ $AlF_6^{3-}$ И $SiF_6^{2-}$

Д. Е. Оношко и С. А. Титов

В настоящей работе проведен самосогласованный расчет электронной структуры и спектров октаэдрических комплексов  $AlF_6^{3-}$  и  $SiF_6^{2-}$ . Расчет проводился с помощью метода рассеянных волн  $X_\alpha$  (РВ). В основе этого метода лежит использование локального обмена и  $MT$ -потенциала [1, 2]. Расстояние между центральным атомом и лигандами полагалось для обоих комплексов равным 3.42 ат. ед. Это значение соответствует кристаллической структуре  $Li_3AlF_6$ . Для комплекса  $AlF_6^{3-}$  атомные радиусы определялись из условия равенства значений потенциала на границах соприкасающихся атомных сфер ( $R_{Al} = 1.95$  ат. ед.,  $R_F = 1.47$  ат. ед.). Эти же значения радиусов атомных сфер были использованы и для комплекса  $SiF_6^{2-}$ . Значения параметра  $\alpha$  обменного потенциала были взяты из работы [3]. При расчете  $1s$ -орбитали всех атомов считались «замороженными» и не изменялись в процессе самосогласования.

Нами был произведен расчет основных состояний указанных комплексов. Были также вычислены значения потенциалов ионизации (энергий связи) для валентных и ряда глубоких орбиталей с использованием переходных состояний Слэтера [4]. В рамках метода  $X_\alpha$  разность полных энергий ионизированного и основного состояний в хорошем приближении равна абсолютной величине орбитальной энергии, полученной из расчета соответствующего переходного состояния. Использование переходного состояния позволяет учесть релаксацию орбиталей.

Результаты расчета для комплексов  $AlF_6^{3-}$  и  $SiF_6^{2-}$  представлены в табл. 1. Для основного состояния приводятся одноэлектронные энергии  $\epsilon_i$  и соответствующие им заряды внутри центральной и лигандных сфер  $q_C$  и  $q_L$  (в процентах от заряда электрона). Молекулярные орбитали  $1a_{1g}$  и  $1t_{1u}$  лишь незначительно отличаются от  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей центрального атома. Орбитали  $2a_{1g}$ ,  $1e_g$  и  $2t_{1u}$  оказываются близкими  $2s$ -орбиталам фтора. Остальные из приведенных состояний соответствуют  $2p$ -орбиталам фтора. Все приведенные валентные уровни полностью заполнены. Самым верхним из них является уровень  $1t_{1g}$ .

Таблица 1  
Электронная структура комплексов  $AlF_6^{3-}$  и  $SiF_6^{2-}$

	$AlF_6^{3-}$					$SiF_6^{2-}$				
	$q_C$	$q_L$	$-\varepsilon_i$ , эВ	$I_{расч.}$ , эВ	$I_{эксп.}$ , эВ	$q_C$	$q_L$	$-\varepsilon_i$ , эВ	$I_{расч.}$ , эВ	$I_{эксп.}$ , эВ
$1t_{1g}$	0	82	8.94	12.15	14.1	0	83	10.42	13.76	14.4
$4t_{1u}$	3	64	9.19	12.37		3	65	10.71	14.04	
$2e_g$	3	81	9.27	12.46*		4	80	10.88	14.28**	
$1t_{2u}$	0	77	9.36	12.56		0	78	10.82	14.14	
$1t_{2g}$	1	69	10.44	13.61		1	70	11.86	15.16	
$3t_{1u}$	5	50	10.64	13.81	16.4	9	52	12.56	15.86	17.5
$3a_{1g}$	14	63	11.71	14.93		27	50	14.98	18.31	19.7
$1e_g$	1	95	27.77	30.99	35.8	1	95	29.31	32.67	36.8
$2t_{1u}$	1	94	27.99	31.21		2	94	29.56	32.92	
$2a_{1g}$	2	82	28.54	31.77		3	80	30.24	33.59	
$1e_{1u}$	100	0	72.49	85.26	81.0	100	0	102.30	116.09	109.9
$1a_{1g}$	100	0	109.87			100	0	144.78		

\* В работе [5] уровень  $2e_g$  (комплекс  $AlF_6^{3-}$ ) отнесен к максимуму 16.4 эВ.

\*\* В работе [5] для уровня  $2e_g$  (комплекс  $SiF_6^{2-}$ ) предположительно дано значение 15.8 эВ.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения потенциалов ионизации ( $I$ ) для указанных комплексов в соединениях  $Li_3AlF_6$  и  $Li_2SiF_6$  [5], которые были получены методом рентгеноэлектронной спектроскопии, а также вычисленные нами значения этих величин. В целом между экспериментальными и теоретическими значениями имеется хорошее соответствие. Следует отметить существенное различие орбитальных энергий для основного и переходного состояний, причем для глубоких уровней это различие увеличивается.

Идентификация системы уровней в [5] дана по аналогии со спектром  $SF_6$ , рассчитанным на основе упрощенного варианта метода МО ЛКАО. Расчет в целом подтвердил эту идентификацию, за исключением относительного положения двух уровней  $2l_g$  и  $1t_{2u}$ .

Таким образом, идентификацию уровней комплексов  $AlF_6^{3-}$  и  $SiF_6^{2-}$  можно теперь считать в основном установленной. Следует отметить, что полученный нами порядок уровней согласуется с результатами расчета Коннолли и Джонсона молекулы  $SF_6$  с помощью метода РВ [6].

Расчет верно передает увеличение потенциалов ионизации для орбиталей лигандного типа при переходе от Al к Si. Также верно передано увеличение расщепления уровней F 2s и F 2p, связанное с уменьшением степени ионности молекулярной связи.

Таблица 2  
Энергии уровней относительно уровня  $1t_{1u}$  ( $L_{III}$ ) центрального атома (эВ)

	$AlF_6^{3-}$				$SiF_6^{2-}$			
	расчет		эксперимент		расчет		эксперимент	
	основное	переходное	РС	РЭ	основное	переходное	РС	РЭ
$2t_{1u}$	44.50	54.05	45.4	45.2	72.74	83.17	72.6	73.1
$3a_{1g}$	60.78	70.33	62.8		87.32	97.78	89.1	90.2
$3t_{1u}$	61.85	71.45	64.9	64.6	89.74	100.23	91.8	92.4
$4t_{1u}$	63.30	72.89	66.9		91.59	102.05	94.9	95.5

В табл. 2 приведены рентгеноспектральные (РС) и рентгеноэлектронные (РЭ) [5] значения энергий ряда валентных уровней относительно уровня  $L_{III}$  ( $1t_{1u}$ ) центрального атома. Там же представлены расчетные значения, полученные с помощью одноэлектронных энергий для переходных состояний  $I_{1t_{1u}} - I_i$ , а также для основного состояния  $\varepsilon_i - \varepsilon_{1t_{1u}}$ . В обоих случаях взаимное расположение валентных уровней достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Однако в первом случае для значений

энергий относительно глубокого уровня  $1s_{\alpha}$ , получается значительно худшее согласие с экспериментом, чем для основного состояния. Это связано с тем, что при вычислении относительных энергий в первом случае отклонения одноэлектронных энергий от экспериментальных значений имеют разные знаки, а во втором случае одинаковые. Подобная ситуация имела место и в расчетах ряда других объектов по методу РВ [7, 8], хотя и не во всех случаях [9]. Является ли рассматриваемое обстоятельство случайностью, или свидетельствует о каких-либо особенностях метода РВ, и в частности концепции переходного состояния, требуют дальнейшего исследования.

Комплексы  $AlF_3^-$  и  $SiF_4^-$  были рассчитаны в работе [10] на основе варианта ПДДП метода МО ЛКАО. Полученный порядок уровней заметно отличается от нашего, однако детальное сравнение результатов затруднено вследствие различия используемых величин межатомных расстояний.

Результаты нашего расчета свидетельствуют о том, что метод РВ  $X_{\alpha}$  с успехом может применяться при анализе рентгеновских кристаллических спектров.

Авторы выражают признательность Н. В. Спиросткину за обсуждение полученных результатов.

#### Литература

- [1] K. H. Johnson. *Adv. Quant. Chem.*, **7**, 143, 1973.
- [2] Д. Е. Оношко, С. А. Титов. *ФТТ*, **18**, 1413, 1976.
- [3] K. Schwarz. *Phys. Rev.*, **B5**, 2466, 1972.
- [4] J. C. Slater. K. H. Johnson. *Phys. Rev.*, **B5**, 844, 1972.
- [5] В. И. Нефедов, Ю. А. Буслаев. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **33**, 4486, 1974.
- [6] J. W. D. Connolly, K. H. Johnson. *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 616, 1971.
- [7] J. W. D. Connolly, H. Siegbahn, U. Gelius, C. Nordling. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4265, 1973.
- [8] J. Weber. *Chem. Phys. Lett.*, **40**, 275, 1976.
- [9] V. A. Gubanov. *J. Electr. Spectr.*, **9**, 85, 1976.
- [10] Е. Л. Розенберг, М. Е. Дяткина. *Ж. структ. хим.*, **12**, 548, 1971.

Поступило в Редакцию 27 июля 1977 г.

УДК 537.53 : (546.295+546.294)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РЕЛАКСАЦИИ РЕЗОНАНСНЫХ УРОВНЕЙ КРИПТОНА И КСЕНОНА МЕТОДОМ ВЫСТРАИВАНИЯ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

С. А. Казанцев, М. П. Чайка и В. Эйдук

Эффект выстраивания атомов в плазме газового разряда широко используется для определения времен жизни и сечений деполяризующих соударений. При этом имеют место две разновидности этого явления: макроскопическое и скрытое выстраивание. Макроскопическое выстраивание [1, 3-7] <sup>1</sup> возбужденных атомов обусловлено поглощением анизотропных световых потоков, определяемых геометрией разрядной трубки. Скрытое выстраивание [2] связано с конечностью ширины спектра, характеризующего излучение, им может обладать подансамбль атомов с фиксированным значением вектора скорости движения.

Влияние выстраивания на плетение резонансного излучения в газе приводит к зависимости интегральной яркости спектральных линий от напряженности внешнего магнитного поля, прикладываемого к исследуемому участку плазмы положительного столба. В некоторых случаях этот эффект наблюдается на уровнях  $np^5(n+1)p$ -конфигурации инертных газов, имеющих полный момент  $J=0$ , что позволяет определять времена релаксации резонансных  $np^5(n+1)s$ -уровней инертных газов по излучению в более удобной спектральной области, чем резонансное излучение, которое для всех инертных газов приходится на вакуумный ультрафиолет. В работах [8, 8, 9], таким образом, были определены времена жизни первых резонансных уровней неона и аргона.

В настоящей работе аналогичная методика применена для исследования резонансных уровней тяжелых инертных газов криптона и ксенона. В эксперименте использовались четные изотопы  $Kr^{86}$  и  $Xe^{136}$ . Исследовалось изменение с магнитным полем интегральной яркости спектральных линий на переходах между первыми резонансными

<sup>1</sup> В работе [6] допущена опечатка. Измеренное время жизни  $2s_{\alpha}$  уровня неона составляет  $(66 \pm 10)$  нс.