

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.186

*А. В. ГЛУШКОВ, А. Ф. КИВГАНОВ, В. Н. ХОХЛОВ, Т. В. БУЯДЖИ,
Л. А. ВИТАВЕЦКАЯ, В. П. БОРОВСКАЯ, В. Н. ПОЛИЩУК*

**РАСЧЕТ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ДВУХАТОМНЫХ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ МОЛЕКУЛ И ИОНОВ:
АТОМ ИНЕРТНОГО ГАЗА — ИОН ИНЕРТНОГО ГАЗА
ТИПА ГАЛОГЕНА В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ**

На основе метода эффективного псевдопотенциала с использованием новой формы потенциала поляризационного взаимодействия, полученной на основе вычисления важнейших поляризационных диаграмм теории возмущений в приближении Томаса—Ферми, выполнен расчет межатомных потенциалов в системе ион инертного газа в основном состоянии — атом инертного газа: Ne^+ , Ar^+ — Ne , Ar , Kr , Xe . Приведены результаты расчета квазимолекулярных термов искомым ван-дер-ваальсовым систем, уточняющие имеющиеся данные; часть данных получена впервые.

Настоящая работа посвящена изучению потенциалов взаимодействия двухатомных ван-дер-ваальсовых (ВДВ) молекулярных ионов: ион инертного газа типа галогена в основном состоянии — атом инертного газа. Знание соответствующих параметров искомым потенциалов оказывается очень важным для решения многих физико-химических задач. Основой теоретического анализа элементарных процессов при медленных столкновениях атомных частиц A как в основном, так и в возбужденном состоянии, с другими атомами B являются квазимолекулярные термы системы $A—B$ [1—16]. К настоящему времени для расчета квазимолекулярных систем широкое распространение получили методы эффективного и псевдопотенциала (ПП), свободные от обычных для традиционных квантово-химических методов трудностей при расчете квазимолекулярных термов в области больших и средних межатомных расстояний, представляющей наибольший интерес для анализа различных элементарных процессов. Наиболее часто метод ПП использовался в вариантах Иванова, Девдариани—Загребина, Байлиса (см. [5—18]). Ключевой момент любой схемы расчета связан с корректным выбором соответствующих составляющих межатомного потенциала (см. ниже). Среди систем, которым уделяется значительное внимание как в теоретическом, так и в экспериментальном плане, в последние годы особенно активно изучались системы, содержащие атомы и ионы щелочных элементов, инертных газов, галогенов. Двухатомные ван-дер-ваальсовы молекулярные ионы типа ион инертного газа типа галоген—атом инертного газа к настоящему времени изучены недостаточно полно. Фактически, достаточно точные данные имеются лишь для легких систем с He^+ , He . Для остальных ван-дер-ваальсовых систем подобного типа точность имеющихся данных либо невысока (см. [1]), либо информация отсутствует. Важные детали межатомных потенциалов остаются невыясненными. В этой связи задача расчета их спектроскопических параметров потенциалов искомым двухатомных систем представляется очень актуальной и важной. Отметим, что однократно ионизированные атомы инертных газов в известном смысле напоминают

атомы щелочных элементов. Последние, как известно, имеют один внешний валентный электрон над остовом замкнутых электронных оболочек. Однократно ионизированный атом инертного газа, как и атом галогена, может рассматриваться как система с одной вакансией в остоле замкнутых электронных оболочек. Это обстоятельство достаточно успешно использовалось при апробации известных методик расчета спектроскопических характеристик щелочных атомов и ионов применительно к расчетам атомов галогенов, а также двухатомных систем типа атом галогена в основном состоянии — атом инертного газа (см. [18—22]). Ниже это будет также использовано в расчете межатомных потенциалов с соответствующей модификацией метода расчета. Далее отметим, что для расчета межатомных потенциалов взаимодействия двухатомных ван-дер-ваальсовых систем использовались различные подходы: обменная теория возмущений, формализм функционала плотности, метод ПП (см. [2—18]). На наш взгляд, наиболее эффективным представляется метод ПП в варианте, использованном Байлисом в расчетах систем типа атом щелочного элемента— атом инертного газа и Дюреном в расчете «Na—Hg» и др. (см. [8—12]). Существенным моментом этих расчетов является применение эффективного поляризованного потенциала типа Далгарно [13] для учета важных эффектов поляризованного взаимодействия внешнего электрона щелочного атома с его остовом через поляризуемый атом инертного газа или ртути, обладающего рядом значительных недостатков, в частности, здесь необходимо предварительное, достаточно точное определение дипольной, а в некоторых случаях и квадрупольной поляризуемости (это, как правило, делается с высокой погрешностью), а также некоторые другие недостатки (см. ниже). В настоящей работе приведены результаты расчета межатомных потенциалов для систем ион инертного газа в основном состоянии— атом инертного газа: Ne^+ , Ar^+ —Ne, Ar, Kr, Xe на основе метода эффективного ПП [9—12] с использованием новой формы поляризованного потенциала, полученной путем эффективного вычисления вкладов важнейших поляризованных диаграмм теории возмущений типа Рэля—Шредингера в приближении Томаса—Ферми (см. [19—24]). Полученные результаты уточняют имеющиеся данные для параметров потенциалов. Поскольку используемая нами методика расчета межатомных потенциалов взаимодействия детально излагалась ранее (см. [9—12, 18]), остановимся здесь лишь на некоторых отличительных особенностях, важных для данного расчета.

Эффективный потенциал вакансии (в дальнейшем квазичастицы) в остоле замкнутых электронных оболочек (основная конфигурация атома инертного газа) для однократно ионизованного атома инертного газа (в дальнейшем атома типа галогена) в рамках ПП подхода [9—12] определяется как

$$V_1(r, R) = F(r, R) + G(r, R) + W(R), \quad (1)$$

где r описывает координату квазичастицы по отношению к остову замкнутых электронных оболочек; R — межъядерное расстояние; G и W — ПП вида (в обычных ед.):

$$G(r, R) = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right) [3\pi^2 \rho_B(r')]^{2/3} \quad (2)$$

и

$$W(r) = \left(\frac{3}{10} \hbar/2m_e\right) (3\pi^2)^{2/3} + \int dr [(\rho_A + \rho_B)^{5/3} - \rho_A^{5/3} - \rho_B^{5/3}]$$

Здесь ρ_A и ρ_B — электронные плотности соответствующего атома типа галогена и атом инертного газа; r' — координата квазичастицы по отношению к атому инертного газа. Для учета взаимодействия, опре-

деляемого поляризуемостью атома инертного газа α_B , обычно применяются выражения вида:

$$F(r, R) = -\frac{1}{2} \alpha_B e^2 \left(R/R^3 - r'/r^3 \right)^2, \quad r' \geq r_0$$

$$F(r, R) = -\frac{1}{2} \alpha_B e^2 \left(1/R^4 + 1/r_0^4 \right), \quad r' < r_0, \quad (3)$$

где r_0 — известный радиус обрезания для потенциалов Далгарно. Как подчеркивалось, например, в [9, 10], потенциал F фактически описывает индуцированное дипольное взаимодействие. Во многих случаях это приближение оказывается приемлемым. Более последовательный подход предполагает учет членов более высокого, чем дипольный, в мультипольном разложении, дающих нередко существенный вклад во взаимодействие. В последнем случае приближение (3) является достаточно упрощенным и недостаточно корректным. В [9] предложено подобное упрощение компенсировать рассмотрением r_0 , как второго, наряду с α_B , в (3) подгоночного эмпирического параметра, что с учетом ограниченности используемого базиса обусловило значительные погрешности в определении, например, потенциала взаимодействия атома щелочного элемента и ртути, инертного газа. В настоящей работе используется новая, теоретически более последовательная, беспараметрическая форма потенциала F , лишенная указанных выше недостатков, предложенная ранее в работах [10—12]:

$$F(r_1, r_2) = X \left(\int dr' \rho_B^{(0)1/3}(r') / |r_1 - r_2| |r' - r_2| - \right. \\ \left. \int dr' \rho_B^{(0)1/3}(r') / |r_1 - r'| \int dr'' \rho_B^{(0)1/3}(r'') / |r'' - r_2| \right) / \langle \rho_B^{(0)1/3} \rangle; \\ \langle \rho_B^{(0)1/3} \rangle = \int dr \rho_B^{(0)1/3}(r), \quad (4)$$

где X — численный коэффициент (детальный вывод (4) см. в [10]). Эффект поляризации остова учтен в приближении Томаса—Ферми. В этом приближении учтена поляризация всех мультипольностей. Разумеется, вообще говоря, в каждом конкретном случае правила отбора по угловой симметрии оставляют вклады конечного числа членов мультипольного разложения. Отметим также, что область малых r , где применение потенциалов (3) типа Далгарно, вообще говоря, не оправдано, исключается посредством обрезającego множителя. Между тем эта область важна для частиц с орбитальями, проникающими в область поляризуемого атома, и учтена в (4). Отметим, что выражения типа (4) с успехом применялись нами в прецизионных расчетах энергий возбужденных состояний, сил осцилляторов в атомах и ионах, других ван-дер-ваальсовых систем (см. [18—22, 26]). За исключением использования новой формы для поляризационного потенциала, в остальном наша схема расчета соответствует вычислительной схеме стандартного ПП-подхода (см. [8—12]).

Приведем далее результаты расчета параметров межатомных потенциалов для систем: Ne^+ , Ar^+ — A ($A = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). Отметим также, что матричные элементы эффективного потенциала рассчитывались на волновых функциях для одноквазичастичного гамильтониана атома типа галогена. Для получения вклада W выражение (2) численно интегрировалось.

Рассчитанные нами значения основных параметров межатомных потенциалов (равновесные расстояния R , глубина потенциальной ямы E) искомым систем приведены в таблице, где для сравнения представлены данные, рекомендуемые в [1]. Анализируя полученные результаты для системы вида $\text{Ne}^+ - \text{Ne}$, $\text{Ar}^+ - \text{Ar}$, можно отметить определенное согласие со справочными данными [1]. Для остальных ионов коррект-

ные данные параметров потенциалов в литературе отсутствуют. В заключение заметим, что, хотя достоинством данной работы и является примененная корректная процедура учета поляризационных эффектов, однако использование в расчете достаточно ограниченного базиса очевидно привело к определенной погрешности в результатах. В этой

**Параметры межатомных потенциалов
для систем Ne^+ , Ar^+ —A (A = Ne, Ar, Kr, Xe);
R, Å и E, мэВ**

Ион	Параметры, литература	Атом инертного газа			
		Ne	Ar	Kr	Xe
Xe^+ (X 1/2)	E, [1]	1300	—	—	—
	E, наст. раб.	1390	246	334	430
	R, [1]	1,7	—	—	—
	R, наст. раб.	1,9	2,3	2,6	2,9
Ar^+ (X 1/2)	E, [1]	—	1340	—	—
	E, наст. раб.	290	1305	430	644
	R, [1]	—	2,4	—	—
	R, наст. раб.	2,2	2,5	2,7	3,0

связи представляется важным дальнейшее, особенно экспериментальное, изучение искомых систем, учитывая ту важную роль, которую подобные системы играют в целом ряде приложений, включающих плазмохимию, лазерную физику и т.д.

Эта работа частично поддержана Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант N SPU 061016 (А. В. Г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. Никитин Е. Е., Уманский С. Я. Полуэмпирические методы расчета потенциалов и взаимодействия атомов. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Строение молекул и химическая связь — 1980. — Вып. 4.
3. Haberland H., Lee Y. T., Siska P. E. // Excited States in Chemical Physics. — V. 2/Ed. J. W. McGowan: Adv. Chem. Phys. — N. Y.: Wiley. — 1981. — V. 45. — Ch. 6. — P. 457—478.
4. Durand Ph., Marlier J. P. Ab initio methods of Quantum Chemistry/Ed. Lawley K. P. Chichester etc. — N. Y.: Wiley, 1987.
5. Buck U. // Rev. Mod. Phys. — 1974. — V. 46. — P. 369—394.
6. Девдариани А. З., Загребин А. Л. Химия плазмы, Вып. 15/Под ред. Смирнова Б. М. — М.: 1989. — С. 44—93.
7. Загребин А. Л., Церковный С. И. // Хим. физ. — 1991. — Т. 10. — С. 595—606.
8. Baylis W. E. // J. Chem. Phys. — 1969. — V. 51. — P. 2665—2674.
9. Duren D. // Chem. Phys. Lett. — 1976. — V. 39. — P. 481—485.
10. Глушков А. В. // Журн. структ. химии. — 1995. — Т. 36. — № 4. — С. 608—614.
11. Глушков А. В. // Оптика и спектроскопия. — 1994. — Т. 77. — № 1. — С. 5—10.
12. Глушков А. В. // Известия вузов. Физика. — 1994. — Т. 37. — № 6. — С. 41—48.
13. Bottcher C., Dalgarno A. // Proc. Roy. Soc. Londonю A. — 1974. — V. 340. — P. 187—196.
14. Иванов Г. К. // Теор. и эксп. химия. — 1978. — Т. 14. — № 1. — С. 110—115; 1979. — Т. 15. — № 1. — С. 44—50.
15. Глушков А. В. // Журн. физ. химии. — 1992. — Т. 66. — № 6. — С. 1259—1268.
16. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982.
17. Gombas P. // Pseudopotentiale, B.: Springer Verlag, 1967.

18. Глушков А. В., Амбросов С. В., Буяджи Т. В. и др. // Журн. прикладной спектроскопии. — Т. 64. — № 2. — С. 260—263.
19. Ivanova E. P., Ivanov L. N., Glushkov A. V., Kramida A. E. // Phys. Scripta. — 1985. — V. 32. — № 4. — P. 512—524.
20. Glushkov A. V., Ivanova E. P. // J. Quant. Spectr. Rad. Transf. — 1986. — V. 36. — № 2. — P. 127—145.
21. Глушков А. В. // Журн. структур. химии. — 1988. — Т. 29. — № 4. — С. 3—10; 1990. — Т. 31. — № 1. — С. 13—18.
22. Глушков А. В. // Журн. физ. химии. — 1989. — Т. 63. — № 11. — С. 2895—2898; 1992. — Т. 66. — № 4. — С. 589—595.
23. Tolmachev V. V. // Adv. Chem. Phys. — 1969. — V. 14. — P. 421—482.
24. Толмачев В. В., Иванов Л. Н., Иванова Е. П. // Изв. вузов. Физикаю — 1969. — № 12. — С. 84—89.
25. Letochov V. S., Ivanov L. N. // Com. At. Mol. Phys. D. — 1985. — № 4. — P. 169—192.
26. Glushkov A. V., Ambrosov S. V., Orlova V. E., Orlov S. V. // Proc. 5th Atomic Spectra & Oscillator Strengths for Astrophysics and Laboratory Plasma Conf. (5th ASOSALP). — Paris—Meudon, 1995.