

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

**С. В. Малиновская^{*}, С. В. Даньков, А. И. Дроздов, А. Ф. Кивганов,
А. Н. Полевой, В. Н. Хохлов**

УДК 539.186+541.27

*Одесский гидрометеорологический институт, Украина,
270016, Одесса, ул. Львовская, 15*

(Поступила 28 февраля 1997)

На основе метода эффективного псевдопотенциала с использованием новой формы потенциала поляризованного 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^+ , Kr^+ — Ne , Ar , Kr , Xe . Приведены результаты расчета на его основе квазимолекулярных термов искомым ван-дер-ваальсовых систем, уточняющие имеющиеся данные; часть результатов получена впервые.

Ключевые слова: потенциал взаимодействия, квазимолекулярный терм, псевдопотенциал, атом, ион, инертный газ

Введение. Настоящая работа посвящена изучению потенциалов взаимодействия двухатомных ван-дер-ваальсовых (ВДВ) молекулярных ионов: ион инертного газа типа галогена в основном состоянии—атом инертного газа (ИИГ—АИГ). Знание соответствующих параметров искомым потенциалов является очень важным для многих приложений. Основой анализа элементарных процессов при медленных столкновениях атомных частиц (А) как в основном, так и в возбужденном состоянии, с другими атомами (В) являются квазимолекулярные термы системы А—В [1—16]. К настоящему времени для расчета квазимолекулярных систем широкое распространение получили методы эффективного потенциала и псевдопотенциала (ПП), свободные от обычных для традиционных квантовохимических 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 [5—18]. Ключевой момент любой схемы расчета связан с корректным выбором 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 системы типа ИИГ—АИГ к настоящему времени изучены недостаточно полно. Достаточно полные данные имеются фактически лишь для легких систем с Ne^+ , Ne . Для остальных подобных систем точность имеющихся данных либо невысока (см. [1]), либо информация отсутствует. В этой связи задача расчета их спектроскопических параметров представляется очень актуальной. Отметим, что однократно ионизированные АИГ в известном смысле напоминают атомы щелочных элементов. Последние, как известно, имеют один внешний валентный электрон над остовом замкнутых электронных оболочек. Однократно ионизированный АИГ, как и атом галогена, может рассматриваться как система с одной вакансией в остова замкнутых электронных оболочек. Это обстоятельство достаточно успешно использовалось при апробации известных методик расчета спектроскопических характеристик щелочных атомов и ионов для расчета атомов галогенов, двухатомных систем типа "атом галогена в основном состоянии—АИГ" [18—22]. Оно будет также использовано ниже в расчете межатомных потенциалов с соответствующей модификацией метода расчета. Далее отметим, что для расчета межатомных потенциалов взаимодействия ВДВ систем использовались различные подходы: обменная теория возмущений (ТВ), формализм функционала плотности, метод ПП [2—18]. На наш взгляд, наиболее эффективным представляется метод ПП в варианте, использованном Байлисом в расчетах систем типа "атом щелочного элемента—АИГ", Дюреном в расчете " Na — Hg " и др. [8—12]. Важным моментом этих расчетов является применение эффективного поляризационного ПП типа Далгарно [13] для учета эффектов поляризационного взаимодействия внешнего электрона щелочного атома с остовом через поляризуемый АИГ или атом ртути. Такой ПП обладает рядом недостатков, в частности, необходимо предварительное, достаточно точное определение дипольной, а также квадрупольной поляризуемости и др. В данной работе приведены результаты расчета межатомных потенциалов для систем ИИГ—АИГ: Ne^+ , Kr^+ — Ne , Ar , Kr , Xe на основе метода эффективного ПП [9—12] с использованием новой формы поляризационного потенциала, полученной путем эффективного вычисления вкладов важнейших поляризационных диаграмм ТВ типа Рэля—Шредингера в приближении Томаса—Ферми [19—24]. Полученные результаты уточняют имеющиеся данные для параметров потенциалов; поскольку используемая нами методика расчета детально излагалась ранее (см. [9—12, 18]), остано-

вимся здесь лишь на некоторых важных для данного расчета особенностях.

Метод расчета и результаты. Эффективный потенциал вакансии (в дальнейшем квазичастицы) в остове замкнутых электронных оболочек (основная конфигурация АИГ) для однократно ионизованного АИГ (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.):

$$G(r, R) = \left(\frac{h^2}{2m_e}\right) [3\pi^2 \rho_B(r')]^{2/3} \text{ и} \\ W(r) = \left(\frac{3}{10} \frac{h^2}{2m_e}\right) (3\pi^2)^{2/3} + \int dr [\rho_A + \rho_B]^{5/3} - \rho_A^{5/3} - \rho_B^{5/3}. \quad (2)$$

Здесь ρ_A и ρ_B — электронные плотности атома типа галогена и АИГ соответственно; r' — координата квазичастицы по отношению к АИГ. Для учета взаимодействия, определяемого поляризуемостью АИГ α_B , обычно применяются выражения вида

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

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, порядка в мультипольном разложении, дающих нередко существенный вклад во взаимодействие. В последнем случае приближение (3) является недостаточно корректным. В [9] предложено подобное упрощение компенсировать рассмотрением наряду с α_B в (3) в качестве второго, подгоночного эмпирического параметра r_0 , что с учетом ограниченности используемого базиса обусловило значительные погрешности в определении, например, потенциала взаимодействия атома щелочно-го элемента и ртути, АИГ. В настоящей работе используется новая, теоретически более последовательная, беспараметрическая форма потенциала F , лишенная указанных выше недостатков, предложенная ранее в работах [10—12]:

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

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, в каждом конкретном случае правила отбора по угловой симметрии оставляют вклады конечного числа членов мультипольного разложения. Подчеркнем также, что область малых r , где применение потенциалов типа Далгарно, вообще говоря, не оправдано, исключается посредством обрезającego множителя. Между тем эта область важна для частиц с орбиталями, проникающими в область поляризуемого атома, и учтена в (4). Отметим, что выражения типа (4) с успехом применялись нами в прецизионных расчетах энергий уровней, сил осцилляторов в атомах и ионах, потенциалов других ВДВ систем (см. [18—22, 25]). За исключением использования потенциала (4), наша схема расчета соответствует стандартной схеме ПП подхода (см. [8—12]).

Приведем результаты расчета параметров межатомных потенциалов для систем: Ne^+ , Ar^+ — A ($\text{A} = \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). 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 пара-

метров потенциалов (равновесные расстояния R , глубина потенциальной ямы T) искомым систем приведены в табл. 1, где для сравнения представлены данные, рекомендуемые в [1]. Анализируя полученные результаты для системы вида $\text{Ne}^+ - \text{Ne}$, $\text{Kr}^+ - \text{Kr}$, можно отметить определенное согласие со справочными данными [1]. Для остальных ионов корректные данные параметров потенциалов в литературе отсутствуют. В заключение заметим, что, хотя достоинством данной работы и является примененная корректная процедура учета поляризационных эффектов, использование в расчете достаточно ограниченного базиса, очевидно, привело к определенной погрешности в результатах. В этой связи представляется важным дальнейшее, особенно экспериментальное, изучение искомым систем, учитывая важную роль, которую они играют в таких приложениях, как плазмохимия, лазерная физика и др.

Т а б л и ц а 1. Параметры затравочного модельного потенциала V_M (а.е.) и экспериментальные энергии ионизации E щелочных атомов (эВ)

Ион	Параметр	Источник информации	Атом инертного газа			
			Ne	Ar	Kr	Xe
$\text{Ne}^+ (X 1/2)$	E	[1]	1300	—	—	—
	E	настоящая работа	1390	246	334	430
	R	[1]	1,7	—	—	—
	R	настоящая работа	1,9	2,3	2,6	2,9
$\text{Kr}^+ (X 1/2)$	E	[1]	—	—	1210	—
	E	настоящая работа	375	508	1230	856
	R	[1]	—	—	2,6	—
	R	настоящая работа	2,4	2,6	2,8	3,1

Примечание. $X 1/2$ — основное состояние.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. А. В. Глушкову за полезные советы и консультации.

Список цитируемой литературы

1. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов. Справочник по атомной и молекулярной физике, Москва (1986)
2. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский. Полуэмпирические методы расчета потенциалов и взаимодействия атомов. Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Строение молекул и химическая связь, вып. 4 (1980)
3. Н. Haberland, Y. T. Lee, P. E. Siska/ Excited States in Chem. Phys., ed. J. W. McGowan, Adv. Chem. Phys., **45** (1981) 457
4. Ph. Durand, J. P. Marliou. Ab initio methods of Quantum Chemistry, ed. K. P. Lawley, Chichester etc., New York (1987)
5. U. Buck. Rev. Mod. Phys., **46** (1974) 369
6. А. З. Девдариани, А. Л. Загребин. Химия плазмы, **15** (1989) 44
7. А. Л. Загребин, С. И. Церковный. Хим. физика, **10** (1991) 595
8. W. E. Baylis. J. Chem. Phys., **51** (1969) 2665
9. D. Duren. Chem. Phys. Lett., **39** (1976) 481
10. А. В. Глушков. Журн. структур. химии, **36**, № 4 (1995) 608
11. А. В. Глушков. Опт. и спектр., **77** (1994) 5
12. А. В. Глушков. Изв. вузов. Физика, **37**, № 6 (1994) 41
13. C. Bottcher, A. Dalgarno. Proc. Roy. Soc. London A., **340** (1974) 187
14. Г. К. Иванов. Теор. и эксп. химия, **14** (1978) 110; **15** (1979) 44
15. А. В. Глушков. Журн. физ. химии, **66** (1992) 1259
16. И. Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Москва (1982)
17. P. Gombas. Pseudopotentiale, Berlin (1967)
18. А. В. Глушков., С. В. Амбросов, Т. В. Буюджи и др. Журн. прикл. спектр., **64** (1997) 256—259
19. E. P. Ivanova, L. N. Ivanov, A. V. Glushkov, A. E. Kramida. Phys. Scripta, **32** (1985) 512
20. A. V. Glushkov, E. P. Ivanova. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., **36** (1986) 127
21. А. В. Глушков. Журн. структур. химии, **29**, № 4 (1988) 3; **31**, № 1 (1990) 13
22. А. В. Глушков. Журн. физ. химии, **63** (1989) 2895; **66** (1992) 589
23. V. V. Tolmachev. Adv. Chem. Phys., **14** (1969) 421
24. В. В. Толмачев, Л. Н. Иванов, Е. П. Иванова. Изв. вузов. Физика, **12** (1969) 84
25. A. V. Glushkov, S. V. Ambrosov, V. E. Orlova, S. V. Orlov. Proc. 5th Atomic Spectra & Oscillator Strengths for Astrophysics and Laboratory Plasma Conf. (5thASOSALP), Paris-Meudon (1995)