

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ПАРНЫХ
СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНОВ© 2020 г. С. В. Алексеева^а, В. А. Алексеев^{б,с,*}^а Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,
Санкт-Петербург, 194021 Россия^б Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия^с Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: vadim-alekseev@mail.ru

Поступила в редакцию 09.07.2019 г.

После доработки 03.12.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Ионно-парные состояния молекул IBr, ICl и BrCl, коррелирующие к пределам диссоциации $X^+(^3P_{2,1,0}, ^1D_2) + Y^-(^1S_0)$, исследованы ССП (самосогласованного поля) методом полного активного пространства орбиталей с учетом динамических электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия. В согласии с экспериментом, расчетные значения равновесной энергии состояний $X^+Y^- (^3P_2)$, коррелирующих к нижнему состоянию иона $X^+(^3P_2)$, группируются в интервале $\Delta T_e \sim 100 \text{ см}^{-1}$, при этом ошибка их относительного расположения также порядка 100 см^{-1} . Расхождение с экспериментом по межъядерному расстоянию для большинства состояний не превышает величины $R_e^{\text{exp}} - R_e^{\text{calc}} = 0.02 \text{ \AA}$. С использованием результатов выполненных ранее неэмпирических расчетов для молекулы I_2 проведен сравнительный анализ структуры ионно-парных состояний гомоядерных и гетероядерных молекул галогенов. Обсуждаются вопросы, касающиеся состояний X^+Y^+ с “инвертированной” локализацией заряда, связанных с X^+Y^- -состояниями двухэлектронным переходом, и потенциальной возможности создания структур с двумя стабильными зарядовыми состояниями X^+-D-Y^- и X^--D-Y^+ , где X, Y – центры сродства к электрону (атомы, молекулы, кластеры), D – диэлектрические прослойки, которые могут представлять интерес для микроэлектроники.

Ключевые слова: ионно-парное состояние, галогены, неэмпирические расчеты, квантовая химия

DOI: 10.31857/S0044453720070043

ВВЕДЕНИЕ

Двухатомные молекулы, содержащие атом с положительным сродством к электрону, имеют ионно-парные (ИП) состояния, коррелирующие к пределу диссоциации $X^+ + Y^-$. Как правило, энергия предела $X^+ + Y^-$ значительно превышает энергию диссоциации нижних ридберговских состояний атомов и, как следствие этого, кулоновские потенциалы пересекаются с потенциалами многочисленных ридберговских состояний. В результате конфигурационного взаимодействия, кулоновский потенциал электронного состояния данной симметрии фрагментарно входит в состав нескольких электронных состояний той же симметрии, коррелирующих к разным пределам диссоциации. Во многих случаях кулоновский потенциал пересекается также с потенциалами отталкивательных валентных состояний, которые

коррелируют с высоколежащими возбужденными валентными состояниями атомов.

Галогены относятся к немногочисленной группе молекул, которые имеют невозмущенные ИП-состояния. Благодаря большому сродству к электрону атома галогена, область пересечения ИП-состояний и нижних ридберговских состояний располагается $\sim 1 \text{ эВ}$ ниже ионно-парного предела диссоциации. Для сравнения, типичное значение энергии диссоциации ИП-состояния галогена составляет $\sim 4 \text{ эВ}$. Существенно также, что атом галогена не имеет высоколежащих возбужденных валентных состояний и, как следствие этого, молекула галогена не имеет отталкивательных состояний, потенциалы которых могли бы пересекать потенциалы ИП-состояний вблизи их минимума.

В 1970–1980-е годы ИП-состояния галогенов были предметом многочисленных эксперимен-

тальных исследований, что во многом было обусловлено возможностью создания газофазного лазера на смесях галогеносодержащих молекул с инертными газами, генерирующего на переходе из нижнего ИП-состояния D' в валентное состояние A' . Генерация на переходе $D' \rightarrow A'$ была продемонстрирована для всех гомо- и гетероядерных молекул (см. [1, 2]). Однако эти лазеры не получили широкого распространения, так как их характеристики уступали лазерам на аналогичном переходе с переносом заряда в молекулах галогенидов инертных газов (переход $RgX(B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+)$). Исключением является лазер на переходе $D' \rightarrow A'$ молекулы F_2 . Благодаря рекордно короткой длине волны генерации (157 нм), этот лазер применяется в фотолитографическом процессе при производстве интегральных схем.

Гетероядерная молекула галогена XY имеет девять ИП-состояний, коррелирующих к четырем пределам $X^+(^3P_{J=2,1,0}, ^1D_2) + Y(^1S_0)$:

$$\begin{array}{ll} E\ 0^+, \beta\ 1, D'\ 2 & (^3P_2), \\ h\ 0^-, G\ 1 & (^3P_1), \\ f\ 0^+ & (^3P_0), \\ f'\ 0^+, g\ 1, \delta\ 2 & (^1D_2), \end{array}$$

где число, следующее за буквенным обозначением состояния, является проекцией полного углового момента электрона $\Omega = \Lambda + \Sigma$. В гомоядерной молекуле число состояний удваивается вследствие наличия центра инверсии.

Ионно-парные состояния галогенов изучены с разной степенью подробности. К настоящему времени известны спектроскопические параметры всех 18 ИП-состояний молекулы I_2 , коррелирующих к пределам $I^+(^3P_{J=2,1,0}, ^1D_2)$, а также большинства соответствующих состояний молекул Br_2 и Cl_2 (спектроскопические параметры и ссылки на литературу приводятся в [3]). Ионно-парные состояния F_2 остаются почти неизученными вследствие технических сложностей, связанных с нахождением ионно-ковалентных переходов в области вакуумного ультрафиолета.

Среди гетероядерных галогенов наиболее подробно изучены молекулы ICl , IBr (см. разделы 2.2 и 2.3) и ClF ([4] и ссылки в этой работе). За исключением $h\ 0^-$, известны спектроскопические параметры всех ИП-состояний этих молекул, коррелирующих к $X^+(^3P_{J=2,1,0})$. Имеются также данные по колебательной структуре состояний $f'\ 0^+$ и $g\ 1$ молекулы ICl , коррелирующих к верхнему пределу $I^+(^1D_2)$. Остальные гетероатомные молекулы изучены хуже. Например, в случае молекулы BrF спектроскопические параметры известны только для состояния $D'\ 2$ [5].

Благодаря доминантной роли электростатического взаимодействия, ИП-состояния данной молекулы ИП имеют весьма похожие потенциальные кривые. При этом для ИП-состояний гетероядерной молекулы, коррелирующих к одному пределу диссоциации, характерно значительное меньшее различие равновесных электронных энергий T_e по сравнению со случаем гомоядерной молекулы. В качестве примера на рис. 1а и рис. 1б сравниваются состояния, коррелирующие к нижнему ионно-парному пределу молекул I_2 и IBr .

Как видно из рис. 1б, ИП-состояния IBr группируются в узком энергетическом интервале $\Delta T_e \sim 100\text{ см}^{-1}$. Это характерно и для других гетероядерных галогенов, для ИП-состояний которых имеются экспериментальные данные, включая ICl (см. ниже) и IF ([7] и ссылки в этой работе) также группируются в пределах $\Delta T_e \sim 100\text{ см}^{-1}$; в случае молекулы ClF различие значений T_e несколько больше: $\Delta T_e \sim 250\text{ см}^{-1}$ [4].

Для ИП-состояний йода характерно значительно большее различие значений T_e (рис. 1а). Состояния $D'\ 2_g$ и $\delta\ 2_u$ являются соответственно нижним и верхним ИП-состояниями в рассматриваемой группе. Это справедливо и для соответствующих состояний Br_2 и Cl_2 , причем для всех гомоядерных молекул величина зазора $T_e(\delta\ 2_u) - T_e(D'\ 2_g)$ приблизительно одинакова и равна $\approx 1500\text{ см}^{-1}$.

В работах [6, 8] представлены результаты квантово-химического исследования ИП-состояний молекул I_2 и Br_2 . Расчеты выполнены ССП-методом (метод самосогласованного поля) полного активного пространства орбиталей с учетом (методом теории возмущений) динамических электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия. Активное пространство было ограничено валентными орбиталями атомов без включения возбужденных ридберговских состояний. Результаты [6, 8] для I_2 и Br_2 весьма хорошо согласуются с экспериментальными данными. В частности, расчет воспроизводит такое “тонкое” различие в структуре ИП-состояний I_2 и Br_2 как относительное расположение состояний $E\ 0_g^+$ и $D\ 0_u^+$, коррелирующих к нижнему пределу $X^+(^3P_2)$ ($X = I, Br$). Как видно из рис. 1а, состояние $I_2(E\ 0_g^+)$ располагается выше $I_2(D\ 0_u^+)$ (экспериментальное значение $\Delta T_e = T_e(E\ 0_g^+) - T_e(D\ 0_u^+) = 383\text{ см}^{-1}$), тогда как для соответствующих состояний Br_2 и Cl_2 справедливо обратное ($\Delta T_e = -150$ и -667 см^{-1} , соответственно (см. таблицу 1 в [3]). Отметим, что “неправильное” расположение $E\ 0_g^+$ и $D\ 0_u^+$ состояний молекулы йода обусловлено спин-орбитальным взаимодействием с

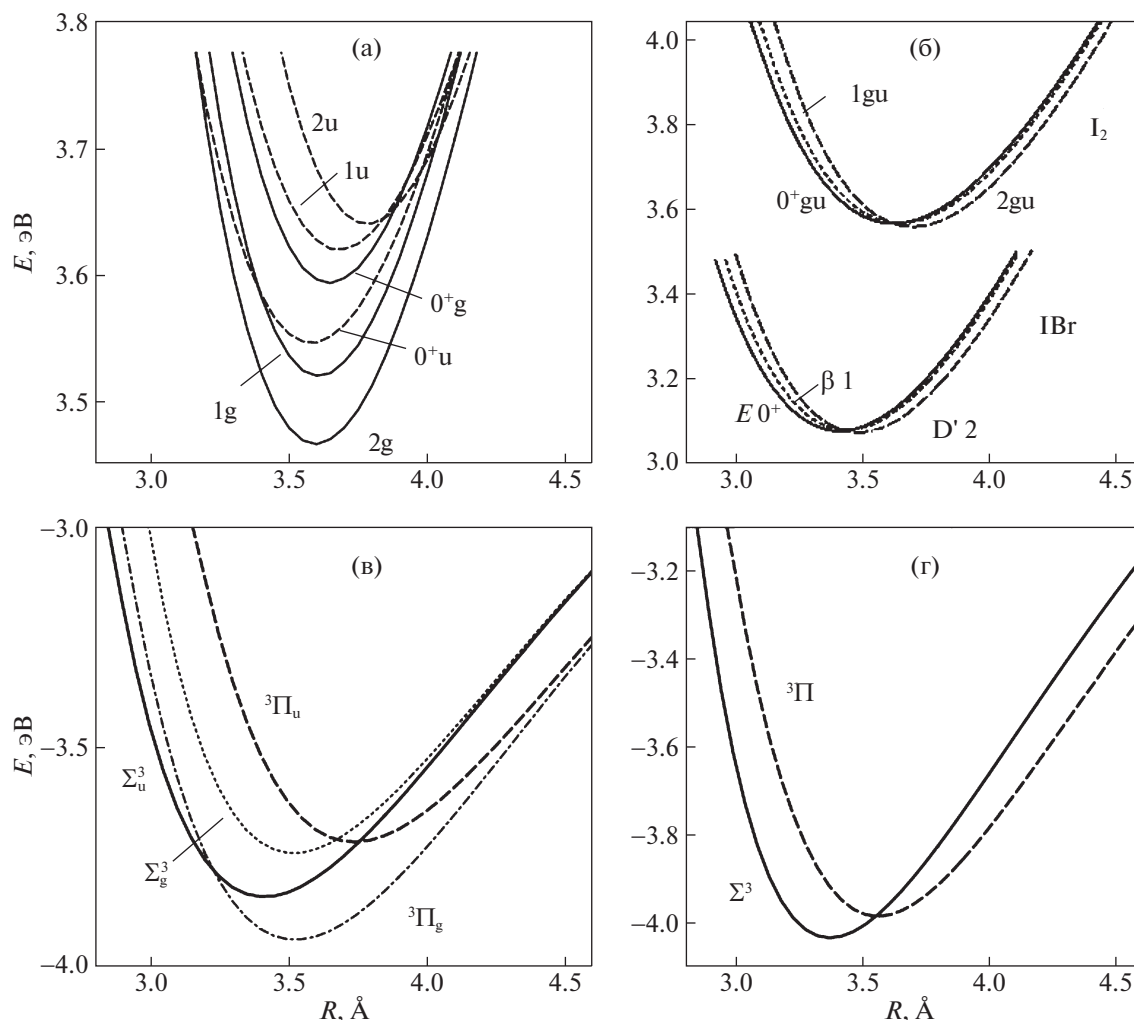


Рис. 1. Потенциалы ионно-парных состояний (а): $E 0_g^+$, $\beta 1_g$, $D' 2_g$, $D 0_u^+$, $\gamma 1_u$ и (б) $\delta 2_u$ молекулы I_2 , рассчитанные с использованием экспериментальных спектроскопических параметров (см. [3] и ссылки в этой работе). Потенциалы ионно-парных состояний (б): $E 0^+$, $\beta 1$ и $D' 2$ молекулы IBr , рассчитанные с использованием экспериментальных спектроскопических параметров. Для сравнения показаны потенциальные кривые, полученные при усреднении энергий четных и нечетных состояний I_2 (а) согласно формуле $E(\Omega_{gu}) = (E(\Omega_g) + E(\Omega_u))/2$: 0_{gu}^+ , 1_{gu} и 2_{gu} . Потенциалы триплетных ls -состояний I_2 (в) [6]. Асимптотическая энергия принята равной нулю. Потенциалы триплетных ls -состояний IBr (г). Асимптотическая энергия принята равной нулю.

вышележащей ионно-парной конфигурацией $1\Sigma_u^+$ (коррелирует к $I^+(^1D_2) + I^-(^1S_0)$).

Целью настоящей работы являлось выполнение аналогичных расчетов для ИП-состояний гетероядерных молекул IBr , ICl и $BrCl$. Квантово-химические исследования структуры этих молекул проводились ранее: IBr [9], ICl [10], и $BrCl$ [11] (и ссылки в этих работах). Однако исследования касались прежде всего валентных состояний, поэтому расчеты проводились или без включения ИП-конфигураций или с использованием неполного набора ИП-конфигураций, необходимых для описания всех ИП-состояний, коррелирующих к пределам $X^+(^3P_{J=2,1,0}, ^1D_2) + Y^-(^1S_0)$.

В данной статье представлены результаты расчетов потенциалов ИП-состояний IBr , ICl и $BrCl$. В связи с тем, что различия в структуре ИП-состояний этих молекул не имеют качественного характера, в статье подробно обсуждаются только результаты для молекулы IBr . При этом для всех трех молекул проводится детальное сравнение расчетных спектроскопических параметров с имеющимися экспериментальными данными. На примере молекул IBr и I_2 представлен сравнительный анализ конфигурационного состава ИП-состояний гомо- и гетероядерных молекул.

Ионно-парные состояния галогенов являются уникальным объектом для получения знаний о свойствах этого типа связи в молекулах, что объясняет актуальность их исследования. Фактиче-

Таблица 1. Сродство к электрону, потенциал ионизации и энергии нижних состояний атомов и ионов галогенов (см^{-1})

Параметр	I		Br		Cl	
	Расчет	Эксперимент [17]	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
E_A	25022	24670	26293	27131	27571	29139
I_P	83957	84295.1	94085	95284.8	103691	104591.01
$X(^2P_{1/2} - ^2P_{3/2})$	6863	7603.0	3460	3685.2	902	882.3515
$X^+(^3P_1 - ^3P_2)$	6423	7086.9	2896	3136.4	652	696
$X^+(^3P_0 - ^3P_2)$	6231	6447.9	3638	3837.5	941	996.47
$X^+(^1D_2 - ^3P_2)$	13231	13727.2	12018	12089.1	11488	11653.58
$X^+(^1S_0 - ^3P_2)$	28837	29501.3	28495	27867.1	29078	27878.02

ски аналогичными невозмущенными ИП-состояниями обладают только эксимерные молекулы галогенидов инертных газов RgX . Однако группа ИП-состояний этих молекул RgX сравнительно малочисленна и состоит из трех состояний, коррелирующих к $Rg^+ (^2P_{3/2,1/2}) + X^- (^1S_0)$. В отличие от RgX , гетероядерные галогены имеют два типа пределов диссоциации $X^+ + Y^-$ и $X^- + Y^+$. Экспериментальные сведения, касающиеся состояний $X-Y^+$ с “инвертированной” локализацией заряда к настоящему времени отсутствуют. Исследования этих состояний могут представлять не только научный, но и прикладной интерес, включая, в частности, вопрос о возможности создания структур с двумя стабильными зарядовыми состояниями X^+-D-Y^- и $X^- -D-Y^+$, где X, Y – центры сродства к электрону (атомы, молекулы, кластеры), D – диэлектрические прослойки, которые могут найти применение в устройствах микроэлектроники.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Методика расчета аналогична использованной ранее для I_2, Br_2 [6, 8] и молекул галогенидов инертных газов [12]. Расчеты выполнены с использованием пакета программ MOLCAS [13]. Энергии электронных состояний с учетом статической составляющей корреляционной энергии электронов рассчитываются ССП-методом полного активного пространства орбиталей CASSCF (complete active space self consistent field). Динамические электронные корреляции учитываются методом теории возмущений CASPT2 (complete active space with second order perturbation theory correction) [14]. Энергии и волновые функции, рассчитанные методом CASSCF/CASPT2, далее используются программой RASSI (restricted active space state interaction) [15] для расчета энергий с учетом спин-орбитального взаимодействия, а

также расчета дипольных моментов и скоростей излучательных переходов.

Расчеты проводились в симметрии C_{2v} . Активное пространство включало шесть орбиталей для 10 активных электронов. Как показали результаты расчетов для I_2, Br_2 [6, 8] и галогенидов инертных газов [12], энергии ИП-состояний, полученные методом CASSCF/CASPT2/RASSI для активного пространства, включающего только валентные p -орбитали, весьма хорошо согласуются с экспериментом.

Представленные в работе результаты получены с использованием базисных наборов

$I.$ ano-rcc.Roos.22s19p13d5f3g.10s9p8d5f3g

$Br.$ ano-rcc.Roos.20s17p11d4f2g.9s8p6d4f2g

$Cl.$ ano-rcc.Roos.17s12p5d4f2g.8s7p5d4f2g

(ano – atomic natural orbital; rcc – relativistic correlation consistent). Точность расчетов методом CASSCF/CASPT2/RASSI с базисами этого типа обсуждается в [16].

Для иллюстрации точности расчетов с выбранными базисами в табл. 1 представлены энергии ионов Br^+, I^+ и Cl^+ , а также сродство к электрону и энергия спин-возбужденного состояния $^2P_{1/2}$ нейтральных атомов. Результаты получены для пяти (четырёх – для ионов) активных электронов в активном пространстве, ограниченном валентными p -орбиталями.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Валентные состояния молекулы IBr

На рис. 2 представлены потенциальные кривые валентных и ИП-состояний молекулы IBr рассчитанные без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия (ls - и $\omega\omega$ -состояния соответственно). Группа валентных состояний молекулы IBr включает в себя 23 состояния, коррелирующих к четырем пределам диссоциации $I(^2P_J) + Br(^2P_J)$, $J, J' = 3/2, 1/2$. Потенциалы ва-

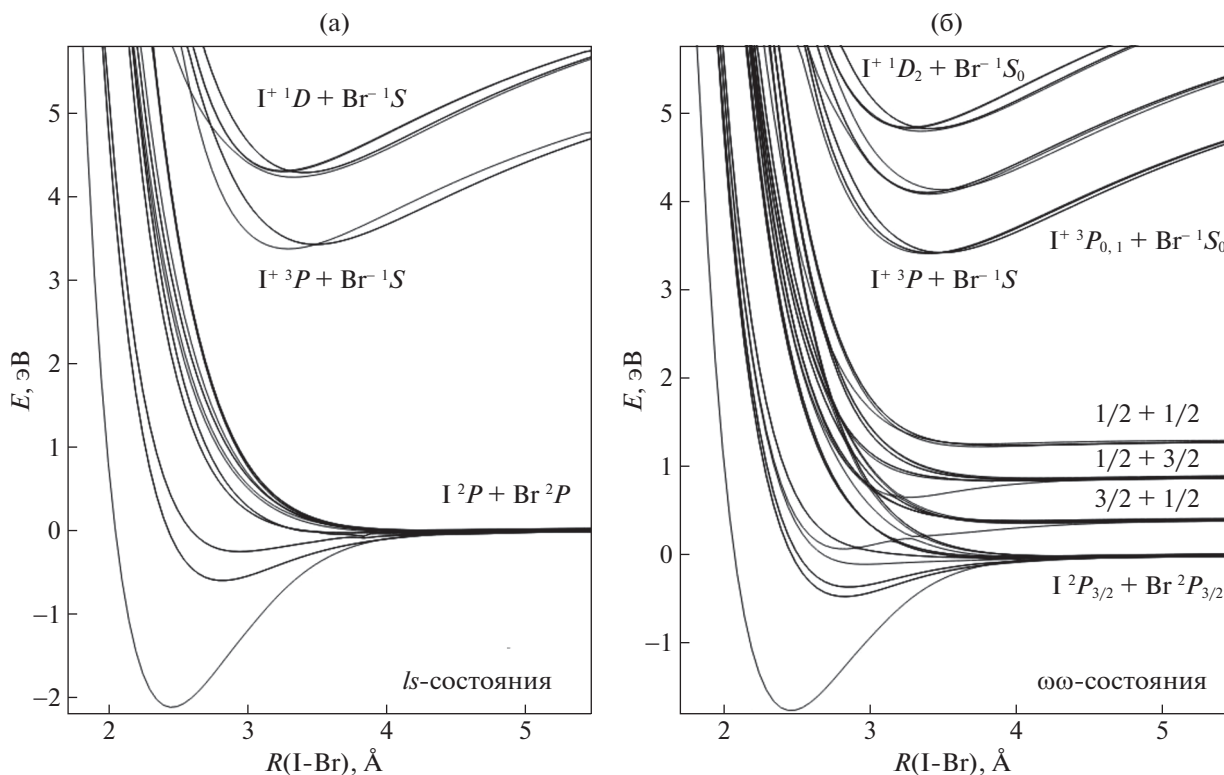


Рис. 2. Потенциалы молекулы IBr без учета (а) и с учетом (б) спин-орбитального взаимодействия.

лентных состояний показаны в нижней части рис. 2. Для иллюстрации точности расчетов валентных состояний, в табл. 2 представлены основные спектроскопические параметры основного электронного состояния $X0^+$ и двух возбужденных валентных состояний $A^1\pi_u$ и $A^1\sigma_u$. Для всех трех состояний различие расчетного и экспериментального значений энергии диссоциации составляет величину $\approx 500 \text{ см}^{-1}$. Результаты аналогичной точности были получены для энергии диссоциации валентных состояний молекул I_2 [6] и Br_2 [8]. Отметим хорошее согласие расчетных значений равновесного межъядерного расстояния. Для гомоядерных молекул согласие несколько хуже. Детальное квантовохимическое исследование валентных состояний IBr представлено в [9].

Ионно-парные состояния молекулы IBr

На рис. 3а представлены потенциалы ионно-парных ls - и $\omega\omega$ -состояний IBr. Спектроскопические параметры ls -состояний приведены в табл. 3. Для характеристики относительного расположения потенциалов состояний, коррелирующих к общему пределу диссоциации, в табл. 3 приводятся разности равновесных электронных энергий ΔT_e и равновесных межъядерных расстояний ΔR_e .

Состояния $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$ отвечают соответственно параллельной и перпендикулярной ориентациям дважды заполненной p -орбитали Br^+ относительно молекулярной оси. Как следует из рис. 3 и данных в табл. 3, потенциал $^3\Pi$ располагается несколько выше $^3\Sigma^-$ и имеет большее межъядерное расстояние. Такое расположение состояний $^3\Pi$ и $^3\Sigma^-$ характерно и для других гетероядерных молекул галогенов, включая ClF [4], ICl и BrCl (см. табл. 3).

Вследствие спин-орбитального (СО) взаимодействия триплетные состояния $E0^+$, $f0^+$, $\beta 1$, $G1$ являются смесью характеров $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$, состояния D^2 и $h0^-$ являются $^3\Pi$ -состояниями. Триплетные ИП-состояния $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$ также связаны СО

Таблица 2. Спектроскопические параметры валентных состояний $X0^+$, $A^1\pi_u$ и $A^1\sigma_u$ молекулы IBr

Состояние	Расчет/Эксперимент ^а		
	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$
$X0^+$	2.470/2.469	14204/14660	267.0/268.7
$A^1\pi_u$	2.839/2.842	3783/3357	148.5/147.6
$A^1\sigma_u$	2.865/2.858	2910/2424	136.6/135.2

^а [9] и ссылки в этой работе

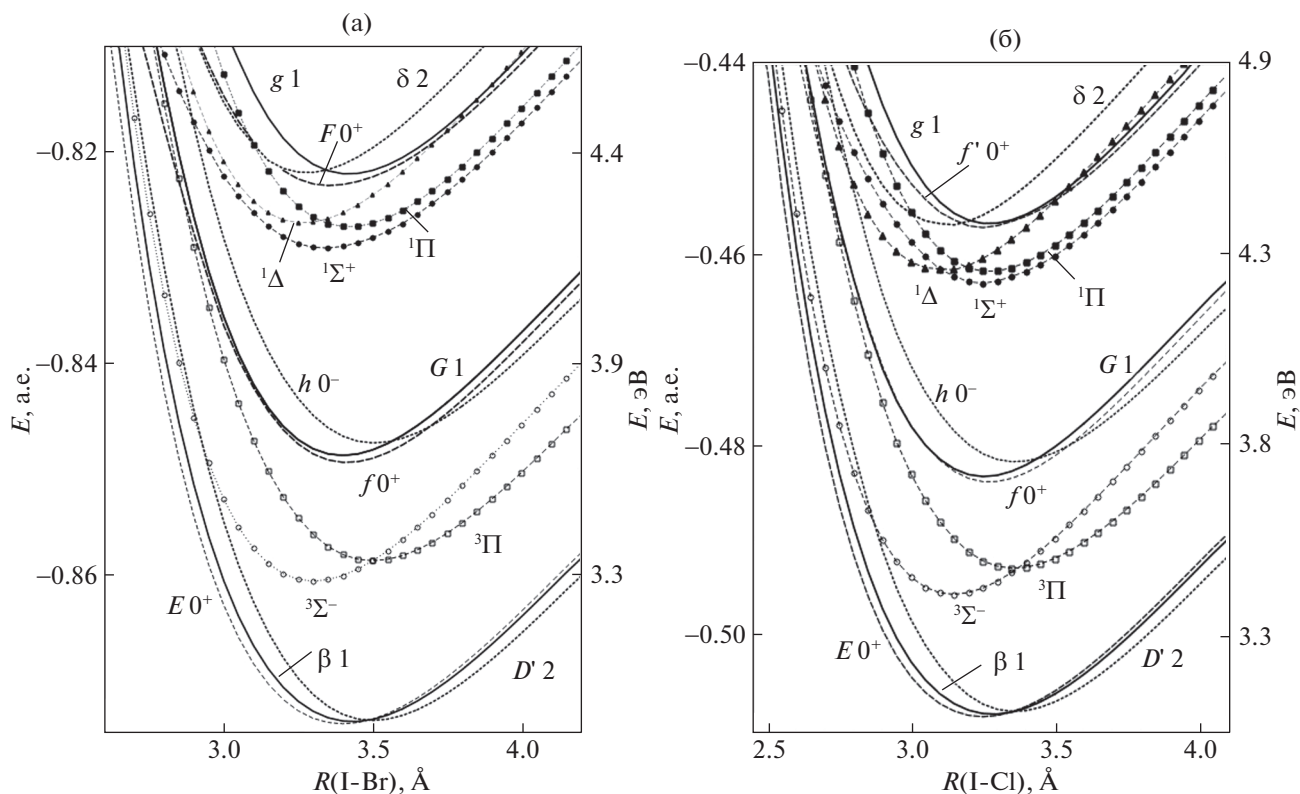


Рис. 3. Расчетные потенциальные кривые ионно-парных состояний молекулы IBr (а) и ICl(б). *ls*-состояния показаны линиями с символами и $\omega\omega$ -состояния линиями без символов. Величины энергии в атомных единицах смещены на 715 и 572 а.е. для IBr и ICl соответственно. Энергия в единицах эВ отсчитывается от нижнего предела диссоциации ($I^2P_{3/2} + Br^2P_{3/2}$ для IBr и $I^2P_{3/2} + Cl^2P_{3/2}$ для ICl).

взаимодействием с вышележащими синглетными ИП-состояниями. При этом матричный элемент синглет-триплетного СО-взаимодействия в $2^{1/2}$ раза меньше триплет-триплетного СО-взаимодействия [18]. Вследствие большой величины матричного элемента СО взаимодействия в ионе йода, синглетные $\omega\omega$ -состояния в йодсодержащих галогенах заметно смещены вверх по энергии относительно соответствующих *ls*-состояний (рис. 3). В свою очередь, триплетные $\omega\omega$ -состояния смещены вниз. Сдвиг составляет величину $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, а приобретаемая в результате синглет-триплетного СО-взаимодействия примесь противоположной мультиплетности имеет вес $\sim 7\%$. Отметим, что это относится не только к состояниям $E 0^+, f 0^+, \beta 1,$ и $G 1$, имеющим смешанный $^3\Sigma^- \sim ^3\Pi$ характер, но и к $^3\Pi$ -состоянию $D' 2$, так как конфигурация $^3\Pi$ связана СО взаимодействием с $^1\Delta$. Таким образом, единственным “чистым” триплетным состоянием является $h 0^-$. Вследствие запретов налагаемых правилами отбора для дипольных переходов, это состояние гетероядерных галогенов до сих пор не наблюдалось экспе-

риментально (см. [19, 20] о методике исследования состояний $0_{g/u}^+$ молекулы йода).

Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ИП-состояний IBr сравниваются в табл. 4. Как можно видеть, величина $\Delta R = R_e^{\text{exp}} - R_e^{\text{calc}}$ не превышает $\pm 0.02 \text{ \AA}$, различие расчетных и экспериментальных значений ω_e не превышает 2%. Исключением является состояние $G 1$, для которого $\Delta R = -0.036 \text{ \AA}$ и $(\omega_e^{\text{exp}} - \omega_e^{\text{calc}})/\omega_e^{\text{exp}} \approx 3\%$.

Равновесная электронная энергия T_e ИП-состояния относительно минимума основного электронного состояния $X 0^+$ определяется из соотношения

$$T_e(\text{IP}) = IP(X) - EA(Y) - D_e(\text{IPS}) + D_e(X 0^+),$$

где $IP(X)$ – потенциал ионизации атома X, $EA(Y)$ сродство к электрону атома Y, $D_e(\text{IP})$ и $D_e(X 0^+)$ энергия диссоциации ионно-парного и основного электронного состояния, соответственно. Точность расчета $T_e(\text{IPS})$ зависит от точности расчета величин, входящих в это соотношение. Отклоне-

Таблица 3. Расчетные спектроскопические параметры ионно-парных ls -состояний IBr, ICl и BrCl

Параметры		$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	$\Delta R_e, \text{Å}$	$\Delta T_e, \text{см}^{-1}$
IBr						
3P	$^3\Sigma^-$	3.304	135.0	0.356	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 0.198$	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 394$
	$^3\Pi$	3.502	126.2	0.374	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 0.083$	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 419$
1D_2	$^1\Pi$	3.423	130.6	0.319	$^1\Pi - ^1\Delta = 0.155$	$^1\Pi - ^1\Delta = -73$
	$^1\Sigma^+$	3.340	115.4	0.204		
	$^1\Delta$	3.268	135.7	0.348		
ICl						
3P	$^3\Sigma^-$	3.149	194.1	0.729	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 0.211$	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 571$
	$^3\Pi$	3.360	178.9	0.781	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 0.030$	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 250$
1D_2	$^1\Pi$	3.273	187.0	0.660	$^1\Pi - ^1\Delta = 0.172$	$\Pi - ^1\Delta = -102$
	$^1\Sigma^+$	3.243	192.9	0.650		
	$^1\Delta$	3.101	193.8	0.667		
BrCl						
3P	$^3\Sigma^-$	3.013	210.1	0.796	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 0.162$	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 214$
	$^3\Pi$	3.175	199.5	0.715	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 0.057$	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 507$
1D_2	$^1\Pi$	3.098	206.7	0.706	$^1\Pi - ^1\Delta = 0.119$	$\Pi - ^1\Delta = -462$
	$^1\Sigma^+$	3.041	183.4	0.429		
	$^1\Delta$	2.979	210.3	0.749		
I_2 u -состояния						
3P	$^3\Sigma^-$	3.75			$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 0.35$	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 998$
	$^3\Pi$	3.40			$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 0.45$	$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 4422$
1D_2	$^1\Pi$	3.70			$^1\Pi - ^1\Delta = 0.30$	$^1\Pi - ^1\Delta = 916$
	$^1\Sigma^+$	3.25				
	$^1\Delta$	3.40				
I_2 g -состояния						
3P	$^3\Sigma^-$	3.50			$^3\Pi - ^3\Sigma^- = 0.00$	$^3\Pi - ^3\Sigma^- = -1575$
	$^3\Pi$	3.50			$^1\Pi - ^1\Sigma^+ = 0.20$	$^1\Pi - ^1\Sigma^+$ (иррегулярность)
1D_2	$^1\Pi$	3.45			$^1\Pi - ^1\Delta = -0.05$	$^1\Pi - ^1\Delta = -2011$
	$^1\Sigma^+$	3.65				
	$^1\Delta$	3.50				

ния разного знака могут частично компенсировать друг друга, поэтому результирующее отклонение $T_e^{\text{exp}} - T_e^{\text{calc}}$ зависит не только от величин отклонений, но и их знаков. Так для состояния $E0^+$ молекулы IBr $T_e^{\text{exp}} - T_e^{\text{calc}} = 2266 \text{ см}^{-1}$ (см. сноску табл. 4).

Для характеристики точности расчета ИП-состояний относительно друг друга удобно сравнивать расчетные и экспериментальные энергии относительно одного из ионно-парных состояний. В качестве такого состояния мы выбрали состояние $E0^+$. Расчетные и экспериментальные значения энергетических зазоров $T_e(\text{IP}) - T_e(E0^+)$ сравниваются в табл. 4.

Как следует из представленных данных, три нижних ИП-состояния располагаются в пределах $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, при этом состояние $E0^+$ является нижним по энергии. Согласно экспериментальным данным, нижним является состояние $D' 2$, однако расхождение экспериментальных и расчетных значений $T_e(D' 2) - T_e(E0^+)$ составляет величину $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (табл. 4). Близость энергий трех нижних ИП-состояний характерна и для IBr и BrCl (см. ниже).

Для ИП-состояний, коррелирующих к вышележащим пределам диссоциации, точность величины $T_e(\text{IPS}) - T_e(E0^+)$ во многом определяется точностью расчета энергетических зазоров между состоянием $I^+(^3P_2)$ и соответствующими вышеле-

Таблица 4. Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ионно-парных состояний IBr, коррелирующих к пределам диссоциации $I^+(^3P_{2,1,0}, ^1D_2) + Br^-(^1S_0)$

		$T_e, \text{см}^{-1}$ (эксперимент)	Расчет/Эксперимент			
			$T_e - T_e(E 0^+)$	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$
3P_2	$D' 2$	39456.6 [21]	73/−31	3.502/3.4806	125.5/123.06	0.38/0.2813
	$\beta 1$	39507.8 [22]	47/20	3.435/3.4344	122.9/122.09	0.34/0.2546
	$E 0^+$	39487.8 [23]*	0/0	3.401/3.4067	120.8/119.43	0.20/0.2055
3P_1	$h 0^-$		5828/	3.507/	125.9/	0.37/
	$G 1$	45996.0 [24]	5568/6508	3.402/3.3636	132.4/128.5	0.46/0.3188
3P_0	$f 0^+$	45382.6 [23]	5424/5894	3.415/3.3937	131.1/128.8	0.42/0.363
1D_2	$f' 0^+$		11169/	3.357/	118.6/	0.20/
	$g 1$		11414/	3.422/	130.8/	0.33/
	$\delta 2$		~11490**/	3.280/	134.6/	0.34/

* Расчетное значение энергии $E 0^+$ состояния равно $T_e^{\text{calc}} = 41753 \text{ см}^{-1}$; соответственно, точность расчета $T_e^{\text{exp}} - T_e^{\text{calc}} = -2266 \text{ см}^{-1}$.

** Состояние расщеплено на две компоненты ($\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Приводятся средние значения.

жащими состояниями иона. Сравнение показывает, что расхождение между расчетными и экспериментальными энергиями ИП-состояний коррелирует с величиной расхождения для соответствующих состояний иона I^+ . Так экспериментальное и расчетное значения относительной энергии состояния IBr ($G 1$) различаются на 940 см^{-1} (табл. 3). Для сравнения, экспериментальные и расчетные значения энергетического зазора между состояниями $I^+(^3P_1)$ и $I^+(^3P_2)$ различаются на 664 см^{-1} (табл. 1). В свою очередь, для состояния IBr($f 0^+$) соответствующие величины различаются на 470 см^{-1} , а экспериментальные и расчетные значения энергетического зазора между состояниями $I^+(^3P_0)$ и $I^+(^3P_2)$ на 217 см^{-1} .

Ионно-парные состояния молекулы ICl

Результаты расчетов ИП-состояний ICl представлены на рис. 3б. Как можно видеть из сравнения с рис. 3а, относительное расположение потенциалов триплетных $\omega\omega$ -состояний молекул ICl и IBr практически одинаково. Интересно, что при этом зазор между ls -состояниями $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$ молекулы ICl приблизительно на 30% больше чем в молекуле IBr: 571 и 394 см^{-1} соответственно (табл. 3).

Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ИП-состояний ICl сравниваются в табл. 5. Как можно видеть, для большинства состояний величина $\Delta R = R_e^{\text{exp}} - R_e^{\text{calc}}$ не превышает $\pm 0.02 \text{ Å}$. Исключением является состояние $G 1$, для которого $\Delta R = -0.027 \text{ Å}$. Относительная точность расчета ω_e составляет величину $(\omega_e^{\text{exp}} - \omega_e^{\text{calc}})/\omega_e^{\text{exp}} \sim 3\%$. Здесь исключением яв-

ляется состояние $f' 0^+$, для которого $(\omega_e^{\text{exp}} - \omega_e^{\text{calc}})/\omega_e^{\text{exp}} \approx 7\%$. Это состояние также характеризуется весьма малым значением ангармонизма колебаний, $\omega_e x_e = 0.195 \text{ см}^{-1}$, что почти в два с половиной раза меньше расчетного значения. Причина расхождений расчетных и экспериментальных значений спектроскопических параметров состояния $f' 0^+$ остается не ясной.

Аналогично IBr, экспериментальные значения равновесных энергий T_e трех нижних ИП-состояний ICl различаются не более чем на 100 см^{-1} . В целом, расчеты воспроизводят этот результат. Однако для состояний ICl($g 1$) и ICl($f' 0^+$), также коррелирующих к общему пределу диссоциации, расхождение значительно: экспериментальное и расчетное значения величины $T_e(g 1) - T_e(f' 0^+)$ равны 416 и 98 см^{-1} соответственно.

Как отмечалось выше, точность расчета относительной энергий ИП-состояний (относительно $E 0^+$), коррелирующих к вышележащим пределам диссоциации, во многом определяется точностью расчета энергетических зазоров между состоянием $I^+(^3P_2)$ и вышележащими состояниями иона йода. Как следует из данных в табл. 4 и 5, экспериментальное значение $T_e(f 0^+) - T_e(E 0^+)$ для IBr и ICl различаются не более чем на 50 см^{-1} , что составляет менее 1% величины $T_e(f 0^+) - T_e(E 0^+)$. Интересно, что столь же хорошо согласуются и расчетные значения $T_e(f 0^+) - T_e(E 0^+)$ (см. табл. 4 и 5); это справедливо и для экспериментальных и расчетных значений $T_e(G 1) - T_e(E 0^+)$ для IBr и ICl. Отметим также, что расчетные значения относительных энергий состояний, коррелирую-

Таблица 5. Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ионно-парных состояний ICl, коррелирующих к пределам диссоциации $I^+ (^3P_{2,1,0}, ^1D_2) + Cl^- (^1S_0)$

		$T_e, \text{см}^{-1}$ (эксперимент)	Расчет/Эксперимент			
			$T_e - T_e(E 0^+)$	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$
3P_2	$D' 2$	39061.83 [25]	122/3	3.359/3.3502	177.1/173.63	0.770/0.5572
	$\beta 1$	39103.6 [25]	60/44	3.287/3.2930	170.6/170.31	0.462/0.4706
	$E 0^+$	39059.48 [26]*	0/0	3.251/3.2553	169.9/165.68	0.445/0.288
3P_1	$h 0^-$		5857/	3.364/	178.4/	0.800/
	$G 1$	45552.8 [27]	5515/6493	3.257/3.2294	185.8/184.85	0.631/0.6737
3P_0	$f 0^+$	44924.44 [26]	5398/5865	3.273/3.2582	190.2/184.16	1.118 /0.7439
1D_2	$f' 0^+$	51199.96 [28]	11232/12140	3.248/	172.0/160.72	0.483/0.195
	$g 1$	51615.6 [29]	11330/12556	3.273/	187.5/184.03	0.669/0.596
	$\delta 2$		$\sim 11330^{**}/$	3.130/	192.3/	0.64/

* Расчетное значение энергии $E 0^+$ состояния равно $T_e^{\text{calc}} = 40914 \text{ см}^{-1}$; соответственно, точность расчета $T_e^{\text{exp}} - T_e^{\text{calc}} = -1854 \text{ см}^{-1}$.

** Состояние расщеплено на две компоненты ($\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Приводятся средние значения.

щих к $I^+ (^1D_2)$, также оказались весьма близки. Например $T_e(f' 0^+) - T_e(E 0^+) = 11169$ и 11232 см^{-1} для IBr и ICl соответственно (см. табл. 4 и 5). Необходимые для сравнения экспериментальные данные отсутствуют.

Ионно-парные состояния молекулы BrCl

Результаты расчетов для молекулы BrCl представлены на рис. 4. Отличие от IBr и ICl (рис. 3а, 4б) носит количественный характер и обусловлено главным образом различием в величине СВ-взаимодействия в ионах I^+ и Br^+ . Матричный элемент СВ-взаимодействия в ионе Br^+ приблизительно в два раза меньше. Этим, в частности, объясняется сравнительно малое смещение $\omega\omega$ -состояний, коррелирующих к $Br^+ (^1D_2)$, относительно ls -состояний, коррелирующих к этому пределу. В молекулах галогенов, состоящих из легких атомов (Cl_2, F_2, ClF), обсуждаемое смещение становится пренебрежимо малым, вследствие малой величины СВ-взаимодействия (при этом зазор между ls -состояниями $X^+ (^1D)$ и $X^+ (^3P)$ приблизительно одинаков для всех галогенов).

В литературе имеются неполные экспериментальные данные только для трех нижних ИП-состояний. Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ИП-состояний BrCl сравниваются в табл. 6.

Наряду с BrF, молекула BrCl остается одной из наименее изученных. Эффективным методом исследования ИП-состояний галогенов является метод двойного оптического резонанса с использованием валентного состояния $A 1$ в качестве промежуточного. Состояние $A 1$ может быть оп-

тически заселено из основного состояния молекулы. В свою очередь, $A 1$ связано разрешенными переходами с ИП-состояниями $D' 2, \beta 1$ и $E 0^+$, а также с вышележащими ИП-состояниями симметрии $\Omega = 0^+, 1, 2$. В частности, эта методика ис-

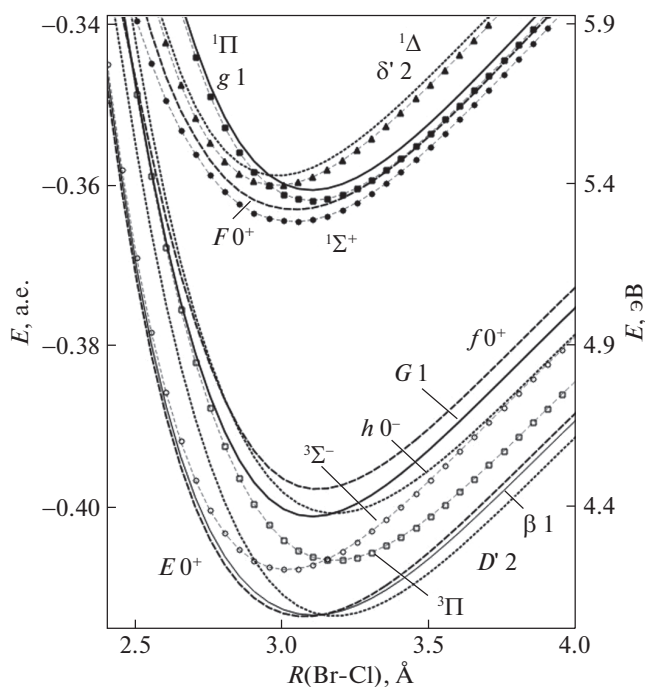


Рис. 4. Расчетные потенциальные кривые ионно-парных состояний молекулы BrCl. ls -состояния показаны линиями с символами и $\omega\omega$ -состояния линиями без символов. Величина энергии в атомных единицах смещена на 65 а.е. Энергия в единицах эВ отсчитывается от нижнего предела диссоциации $Br^2P_{3/2} + Cl^2P_{3/2}$.

Таблица 6. Расчетные и экспериментальные спектроскопические параметры ионно-парных состояний BrCl, коррелирующих к пределам диссоциации $\text{Br}^+(^3P_{2,1,0}, ^1D_2) + \text{Cl}^-(^1S_0)$

		$T_e, \text{см}^{-1}$	Расчет/Эксперимент			
			$T_e - T_e(E0^+)$	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e, \text{см}^{-1}$	$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$
3P_2	$D' 2$	$48830 \pm 3 [31]$	17/	3.176/3.113 [30]	199.4/197.88	0.729/0.71
	$\beta 1$		50/-24	3.103/3.082	186.3/	0.435
	$E 0^+$		0/0	3.075/3.042	191.1/196.4	0.514/1.7
3P_1	$h 0^-$	$48854.29 \pm 0.05 [31]^*$	2584/	3.175	199.3	0.710
	$G 1$		2496/	3.101	216.7	1.029
3P_0	$f 0^+$		3186/	3.119	211.4	0.943
1D_2	$f' 0^+$		10185/	3.044	184.7	0.401
	$g 1$		10670/	3.097	206.9	0.713
	$\delta 2^{**}$		$\sim 11070/$	2.981	210.6	0.768

* Расчетное значение энергии $E 0^+$ состояния равно $T_e^{\text{calc}} = 48278 \text{ см}^{-1}$; соответственно, точность расчета $T_e^{\text{exp}} - T_e^{\text{calc}} = 576 \text{ см}^{-1}$.

** Состояние расщеплено на две компоненты ($\Delta \sim 100 \text{ см}^{-1}$). Приводятся средние значения.

пользовалась для исследования ИП-состояний ClF [32].

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННО-ПАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ГОМОЯДЕРНЫХ И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНОВ

Как отмечалось во введении, существенным отличием структуры ИП-состояний гомоядерных молекул от гетероядерных является сравнительно большой разброс значений равновесной энергии T_e (см. рис. 1а, 2б). Расчеты достаточно точно воспроизводят указанное различие. Интересно, что это достигается в результате весьма *тонкого баланса* факторов, влияющих на относительное расположение состояний. Для иллюстрации на рис. 1в и рис. 1г сравниваются потенциальные кривые триплетных ls -состояний $^3\Pi$ - и $^3\Sigma^-$ -молекул I_2 и IBr . Как можно видеть, в смысле относительного расположения, потенциалы IBr весьма похожи на потенциалы нечетных ls -состояний I_2 . Величины $R_e(^3\Pi) - R_e(^3\Sigma^-)$ и $T_e(^3\Pi) - T_e(^3\Sigma^-)$ для состояний IBr и нечетных состояний I_2 различаются на $\approx 0.15 \text{ Å}$ и $\approx 600 \text{ см}^{-1}$ соответственно (табл. 3). При этом для трех нижних нечетных $\omega\omega$ -состояний I_2 , которые “получаются” из ls -состояний $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi_u$ при диагонализации матрицы гамильтониана на спин-орбитального взаимодействия, различие равновесных энергий составляет $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, тогда как для состояний $E 0^+$, $\beta 1$ и $D' 2$ IBr указанное различие не превышает 100 см^{-1} , при этом величина спин-орбитального взаимодействия в рассматриваемых молекулах одинакова.

Представляет интерес более подробно рассмотреть МО конфигурации ИП-состояний го-

мо- и гетероядерных молекул галогенов. На рис. 5а–5в представлены зависимости весовых коэффициентов МО-конфигураций от межъядерного расстояния для ионно-парных состояний молекулы IBr ; дополнительно в табл. 7 приведены численные значения весовых коэффициентов для трех значений межъядерного расстояния $R_e^{\Sigma\Pi}$ и $R_e^{\Sigma\Pi} \pm 1$, где $R_e^{\Sigma\Pi} = 3.4 \text{ Å}$, что приблизительно соответствует среднему значению равновесных межъядерных расстояний состояний $^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$, $R_e^{\Sigma\Pi} \approx (R_e(^3\Sigma^-) + R_e(^3\Pi))/2$. Как следует из этих данных, при $R = R_e^{\Sigma\Pi}$, состояния $^3\Pi$ и $^1\Pi$ являются смесью конфигураций 2431 ($\sim 80\%$) и 1432 ($\sim 20\%$). В свою очередь для состояний $^3\Sigma^-$ и $^1\Delta$ доминантной конфигурацией вблизи $R_e^{\Sigma\Pi}$ является 2422 ($>95\%$). Наконец, синглетное состояние $^1\Sigma^+$ является смесью трех конфигураций 2440 (58%), 1441 (21%) и 2422 (21%).

Для сравнения на рис. 5 (см. также табл. 7) представлены зависимости весовых коэффициентов МО-конфигураций ИП-состояний I_2 . При больших межъядерных расстояниях, при которых можно пренебречь обменным взаимодействием, конфигурации $\sigma_g^2\sigma_u^0$ и $\sigma_g^0\sigma_u^2$ энергетически эквивалентны и имеют одинаковый вес; это также относится к парам $\sigma_g^1\sigma_u^2/\sigma_g^2\sigma_u^1$, $\pi_u^4\pi_g^2/\pi_u^2\pi_g^4$ и $\pi_u^4\pi_g^3/\pi_u^3\pi_g^4$. Например $^3\Pi_g$ является смесью 1432(50%) + 2341(50%) (рис. 5). Конфигурации 1441 и 2332 являются “уникальными”. Как следует из рис. 5г $^1\Sigma_u^+$ является смесью конфигураций 1441 и 2332, причем в области больших межъядерных расстояний веса этих конфигураций составляют 76 и 24%

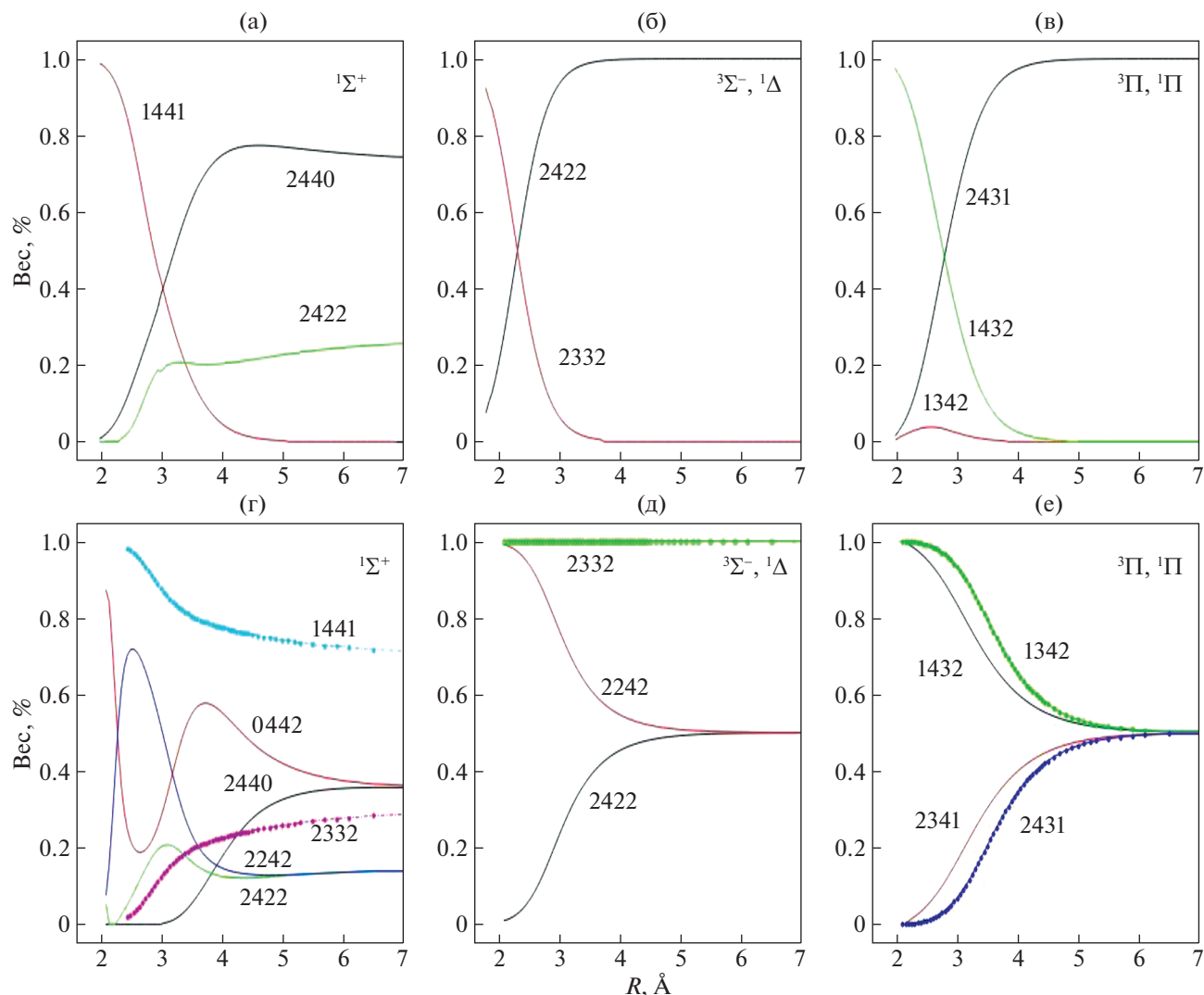


Рис. 5. МО-конфигурации $\sigma^k \pi^l \pi^{*m} \sigma^{*n}$ ионно-парных ls -состояний молекулы IBr (а–в). МО-конфигурации $\sigma_g^k \pi_u^l \pi_g^m \sigma_u^n$ ионно-парных ls -состояний молекулы I_2 (г–е). Линии без символов соответствуют g -состояниям, линии с символами – u -состояниям.

соответственно. Состояния ${}^3\Sigma_u^-$ и ${}^1\Delta_u$ имеют конфигурацию 2332 во всей области межъядерного расстояния.

В отличие от орбиталей σ_g и σ_u молекулы I_2 , орбитали σ и σ^* молекулы IBr не являются энергетически эквивалентными при больших межъядерных расстояниях. Это также относится и к орбиталам π и π^* . Разрыхляющие орбитали σ^* и π^* преимущественно локализованы на атоме I, тогда как связывающие орбитали σ и π локализованы на атоме Br. В соответствии с этим, ИП-состояния IBr при больших межъядерных расстояниях имеют МО конфигурации $\sigma^2 \pi^4 \pi^{*m} \sigma^{*n}$ ($m+n=4$) с полностью заполненными связывающими σ - и π -орбиталями. Так состояниям ${}^3\Pi$ и ${}^1\Pi$ отвечает конфигурация $\pi^{*3} \sigma^{*1}$, состояниям ${}^3\Sigma^-$ и ${}^1\Delta$

конфигурация $\pi^{*2} \sigma^{*2}$, а ${}^1\Sigma^+$ является смесью $\pi^{*4} \sigma^{*0}$ и $\pi^{*2} \sigma^{*2}$ (рис. 4).

Наряду с ИП-состояниями с полностью заполненными связывающими орбиталями, молекула IBr имеет также ИП-состояния с полностью заполненными (при больших межъядерных расстояниях) разрыхляющими σ^* - и π^* -орбиталями. Эти состояния имеют конфигурации $\sigma^n \pi^m \pi^{*4} \sigma^{*2}$ ($m+n=4$) и коррелируют с расходом на $\text{I}^- + \text{Br}^+$. Энергетический зазор между асимптотами $\text{I}^+({}^3P_2) + \text{Br}^-({}^1S_0)$ и $\text{I}^-({}^1S_0) + \text{Br}^+({}^3P_2)$ можно оценить с использованием известных значений потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов I и Br. Расчеты показывают, что величина зазора составляет 1.66 эВ. В силу стечения обстоятельств, эта величина близка к величине зазора между состоя-

Таблица 7. МО-конфигурации ИП-состояний молекул IBr и I₂ и их весовые коэффициенты (%)

Состояние иона I ⁺	IBr					I ₂ g-состояния					I ₂ u-состояния			
	$\sigma_g^k \pi_u^l \pi_g^m \sigma_u^n$	вес. (%)			$\sigma_g^k \pi_u^l \pi_g^m \sigma_u^n$	вес. (%)			$\sigma_g^k \pi_u^l \pi_g^m \sigma_u^n$	вес. (%)				
³ P	³ Σ ⁻	2422	46	97	100	2242	95	63	52	2332	100	100	100	
		2332	54	3	0	2422	5	37	48					
	³ Π	2431	10	78	98	1432	97	74	56	2431	1	18	42	
		1432	88	21	2					1342	99	82	58	
¹ D ₂	¹ Σ ⁺	2341	2	1	0	2341	3	26	44	1441	96	80	76	
		2440	9	58	77	2440	0	7	28					
		2422	2	21	21	2422	10	16	12					
	¹ Π	1441	87	21	2	2242	71	20	12	2332	4	20	24	
		2332	2	0	0	0442	19	57	46	2431	2	24	44	
		2431	17	85	99	1432	93	67	54	1342	98	76	56	
	1432	79	14	1	2341					7	33	46		
	¹ Δ	2341	3	1	0	2341	7	33	46	2422	100	100	100	
		2422	58	98	100	2422	8	40	48					
	<i>R</i> (Å)*		2422	42	2	0	2242	92	60	52	2332	100	100	100
			2.4	3.4	4.4		2.6	3.6	4.6		2.6	3.6	4.6	

* Веса конфигураций приводятся для трех значений межъядерного расстояния $R_e^{\Sigma\Pi} - 1$, $R_e^{\Sigma\Pi}$ и $R_e^{\Sigma\Pi} + 1$, где $R_e^{\Sigma\Pi} \approx (R_e(^3\Sigma^-) + R_e(^3\Pi))/2$ для ИП состояний IBr и $R_e^{\Sigma\Pi} \approx (R_e(^3\Sigma_g^-) + R_e(^3\Pi_g))/2 \approx (R_e(^3\Sigma_u^-) + R_e(^3\Pi_u))/2$ для ИП состояний I₂.

ниями ¹D₂ и ³P₂ иона I⁺ (1.702 эВ). Аналогичный расчет для BrCl и ICl дает 1.40 и 3.01 эВ соответственно.

Выполненные в ходе настоящей работы пробные расчеты показали, что X⁺Y⁻- и X⁻Y⁺-состояния располагаются приблизительно параллельно и имеют близкие равновесные межъядерные расстояния и энергии диссоциации. В частности, состояния X⁻ (¹S₀) + Y⁺ (³P₂) молекул IBr и BrCl оказались вблизи состояний X⁺(¹D₂) + Y⁻(¹S₀), так как зазор между этими асимптотами близок к зазору между X⁺ (³P₂) и X⁺ (¹D₂).

Отметим, что пробные расчеты проводились без включения ридберговских конфигураций. Взаимодействие между ионно-парным и ридберговским состояниями связано с перемещением электрона между орбиталями ионно-парного и ридберговского состояний и, как следствие этого, пропорционально интегралу перекрытия орбиталей. Нижние ридберговские состояния коррелируют с возбужденными состояниями атома X* и, соответственно, при больших и средних (порядка R_e) расстояниях ридберговские орбитали локализованы на атоме X. В свою очередь, в случае состояний X⁺Y⁻ заряд локализован на атоме Y. Как следствие этого, взаимодействие конфигураций X*Y и X⁺Y⁻ сравнительно слабое. Однако в случае X⁻Y⁺-состояний, перемещение электрона происходит между орбиталями локализованными на атоме X. Можно ожидать, что

взаимодействие конфигураций X*Y и X⁻Y⁺ существенно сильнее. Для ответа на этот вопрос требуются более детальные расчеты с включением ридберговских конфигураций.

С точки зрения общих положений квантовой механики, расщепление между потенциальными кривыми состояний Ω_g и Ω_u, сходящимися к одному пределу диссоциации, является результатом проницаемости потенциального барьера, разделяющего энергетически эквивалентные конфигурации X⁺X⁻ и X⁻X⁺. В отличие от туннельного перехода X⁺X ↔ XX⁺ между эквивалентными конфигурациями иона гомоядерной молекулы, переход X⁺X⁻ ↔ X⁻X⁺ предполагают туннелирование пары электронов [33]. В рамках представлений о туннелировании, состояния противоположной четности с одинаковым значением Ω располагаются симметрично относительно пары гипотетических состояний X⁺X⁻ и X⁻X⁺, в которых “разрешена” локализация электронов аналогично случаю X⁺Y⁻ и X⁻Y⁺ состояний гетероядерных галогенов. Как можно видеть из рис. 1б, относительное расположение таких “усредненных” ионно-парных состояний йода замечательно похоже на расположение потенциалов состояний E 0⁺, β 1 и D' 2 молекулы IBr. Усреднение энергий соответствующих ИП-состояний молекулы Br₂ также дает группу из трех близлежащих состояний (ΔT_e < 100 см⁻¹), относительное расположе-

ние которых весьма схоже с расположением состояний $E 0^+$, $\beta 1$ и $D' 2$ молекулы BrCl (рис. 4).

В зависимости от МО-конфигурации туннельный переход $X^+X^- \leftrightarrow X-X^+$ предполагает туннелирование двух π -электронов, одного π -электрона и одного σ -электрона, или двух σ -электронов. Переходам π - π отвечают конфигурации $\sigma_g^2 \pi_u^m \pi_g^n \sigma_u^2$ ($m+n=6$) состояний $^3\Sigma^-$ и $^1\Delta$, переходам σ - π -конфигурации $\sigma_g^{1(2)} \pi_u^m \pi_g^n \sigma_u^{2(1)}$ ($m+n=7$) состояний $^1,^3\Pi$, и переходам σ - σ -конфигурации $\sigma_g^m \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^n$ ($m+n=2$) состояний $^1\Sigma^+$. Отметим, что электроны являются энергетически эквивалентными только в случае π - π -туннелирования в конфигурациях $\sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_g^4 \sigma_u^2$ и $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2 \sigma_u^2$ и σ - σ -туннелирования в конфигурациях $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^0$ и $\sigma_g^0 \pi_u^4 \pi_g^4 \sigma_u^2$.

Как следует из рис. 1в, расщепление между состояниями $^3\Sigma^-$, МО конфигурации которых отвечают случаю π - π -туннелирования, существенно меньше чем между состояниями $^3\Pi$, отвечающими случаю σ - π -туннелирования: $|T_e(^3\Sigma_u^-) - T_e(^3\Sigma_g^-)| \approx 0.1$ эВ и $|T_e(^3\Pi_u) - T_e(^3\Pi_g)| \approx 0.22$, соответственно. С этой точки зрения, тот факт, что среди ИП-состояний I_2 , коррелирующих к $I^+(^3P_2)$ (рис. 1а), расщепление между состояниями $\Omega=2$, объясняется тем, что эти состояния имеют "чистый" $^3\Pi$ характер, тогда как $\Omega=0^+$, 1 имеют смешанный $^3\Pi \sim ^3\Sigma^-$ характер. Сравнение потенциалов других ИП состояний I_2 показывает [6], что для синглетных и триплетных пар состояний с одинаковыми МО-конфигурациями величина расщепления приблизительно одинакова. Так $^1\Pi_{u/g}$ и $^1\Delta_{2g/u}$ имеют такие же МО-конфигурации как соответственно $^3\Pi_{u/g}$ и $^3\Sigma_{g/u}^-$ (см. рис. 5 и табл. 7), поэтому $|T_e(^1\Pi_u) - T_e(^1\Pi_g)| \approx |T_e(^3\Pi_u) - T_e(^3\Pi_g)| > T_e(^1\Delta_u) - T_e(^1\Delta_g) \approx T_e(^3\Sigma_u^-) - T_e(^3\Sigma_g^-)$. Расщепление достигает максимальной величины для $^1\Sigma^+$ -состояний, $T_e(^1\Sigma_g^+) - T_e(^1\Sigma_u^+) \approx 0.7$ эВ (см. рис. 1 в [6]). МО-конфигурации этих состояний отвечают случаю σ - σ -туннелирования.

В контексте обсуждаемого вопроса отметим, что механизм некоторых процессов двухэлектронной перезарядки $A^{2+} + B \rightarrow A + B^{2+}$ также предполагает коррелированное туннелирование двух электронов. В частности, это относится к процессам $\text{Rg}^{2+} + \text{Rg} \rightarrow \text{Rg} + \text{Rg}^{2+}$, которые сравнительно хорошо изучены экспериментально ([34] и ссылки в этой работе). Относительное расположение потенциалов димера Rg_2^{2+} исключает возможность двухэлектронной перезарядки как последовательности двух одноэлектронных процессов; одноэлектронная перезарядка $\text{Rg}^{2+} + \text{Rg} \rightarrow$

$\rightarrow \text{Rg}^+ + \text{Rg}^+$ наблюдается при энергиях столкновения >10 эВ, при которых энергетически возможно пересечение потенциалов $\text{Rg}^{2+} + \text{Rg}$ и $\text{Rg}^+ + \text{Rg}^+$. Насколько нам известно, единственным изученным процессом двухэлектронной перезарядки для анион-катионных столкновений является процесс $\text{H}^+ + \text{H}^- \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^+$ ([35] и ссылки в этой работе). Однако сечение этого процесса мало – основным каналом является взаимная нейтрализация ионов.

Представляет интерес вопрос об оптических переходах между ИП-состояниями. В случае гомоядерной молекулы ИП-состояния Ω_g и Ω_u , сходящиеся к одному пределу диссоциации, связаны разрешенным оптическим переходом. Вследствие малой величины энергетического зазора между Ω_g и Ω_u , рассматриваемым переходам отвечает далекая ИК-область и их скорость мала по сравнению со скоростью ионно-ковалентного перехода с $X^+X_{g/u}^- \rightarrow XX_{u/g}$ в видимой области спектра. С другой стороны, при лазерном возбуждении ИП-состояний большой дипольный момент является благоприятным фактором для возникновения эффекта усиленного спонтанного излучения (УСИ), а также ряда других нелинейных оптических эффектов [36]. К настоящему времени эффект УСИ наблюдался на нескольких переходах между ИП-состояниями I_2 ([37] и ссылки в этой работе) и Br_2 [38]. Эффект УСИ наблюдался также на переходе $EF(^1\Sigma_g^+) \rightarrow B(^1\Sigma_u^+)$ молекулы H_2 [39]. Следует, однако, отметить, что в отличие от состояния $B(^1\Sigma_u^+)$, распределение двухэлектронной плотности в состоянии $EF(^1\Sigma_g^+)$ не является характерным для связи ионно-парного типа [40].

Аналогично ионно-ковалентным переходам, переход $X^+X^- (\Omega_g \leftrightarrow \Omega_u)$ физически отвечает переносу заряда вдоль оси молекулы, причем величина дипольного момента линейно возрастает с ростом межъядерного расстояния [41]. Такое поведение функции дипольного момента является следствием наличия центра симметрии. Для иллюстрации на рис. 6а представлены потенциалы ИП-состояний $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_g^+$, а также основного валеентного состояния $^1\Sigma_g^+$ молекулы H_2 , рассчитанные для активного пространства, ограниченного только $1s$ -орбиталями атома H ; рис. 6б приводится функция дипольного момента перехода между ИП-состояниями $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_g^+$. Аналогично ведет себя функция дипольного момента перехода между состояниями $^2\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_g^+$ иона H_2^+ .

Переход $X^+X^- (\Omega_g \leftrightarrow \Omega_u)$ имеет интересную особенность – в отличие от одноэлектронных пе-

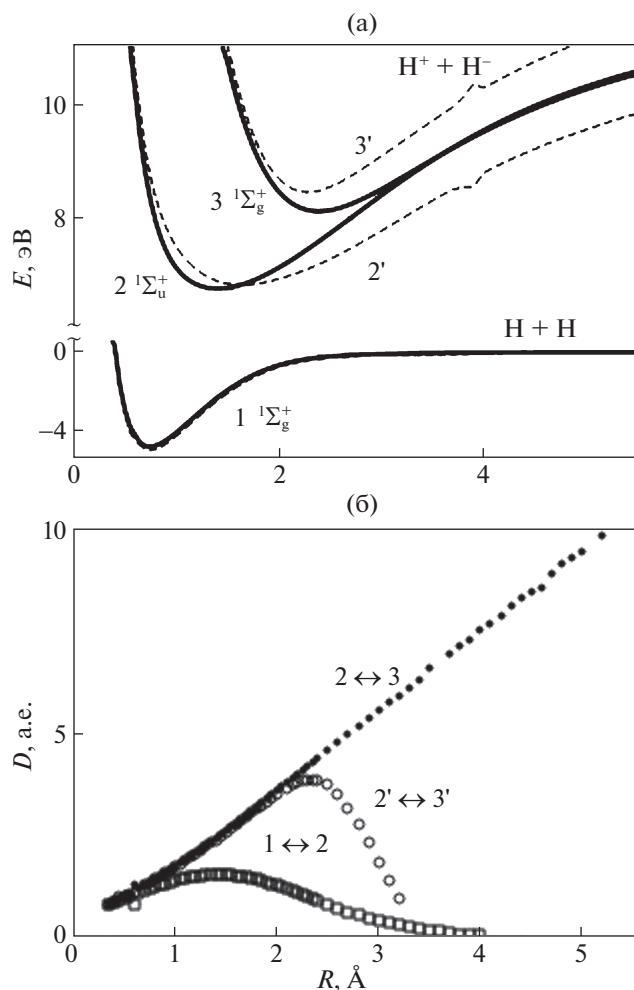


Рис. 6. Потенциальные кривые (а) молекулы водорода (сплошные линии) и линейного трехатомного комплекса HeH_2 при фиксированном расстоянии $R(\text{HeH}) = 1.5 \text{ \AA}$ (штриховые линии), рассчитанные для активного пространства электронов, состоящего только из $1s$ -орбиталей атомов H и He . Функции дипольных моментов (б) переходов между состояниями H_2 и HeH_2 . Расчеты выполнены с помощью программы MOLCAS методом CASSCF/CASPT2.

переходов $\Omega_g \leftrightarrow \Omega_u$ между состояниями иона гомоядерной молекулы, коррелирующими к общему пределу диссоциации, дипольный момент этого перехода обусловлен перемещением двух электронов вдоль оси молекулы. В случае гетероядерной молекулы переходу $X^+X^- (\Omega_g \leftrightarrow \Omega_u)$ отвечает переход $X^+Y^-(\Omega) \leftrightarrow X^-Y^+(\Omega)$, двухэлектронный характер которого очевиден. Однако дипольный момент перехода $X^+Y^-(\Omega) \leftrightarrow X^-Y^+(\Omega)$ уменьшается при больших межъядерных расстояниях, что объясняется уменьшением интеграла перекрытия орбиталей локализованных на разных атомах. В качестве иллюстрации на рис. 1 представлены результаты модельных расчетов для линейного комплекса HeH_2 . Эта система не имеет

центра инверсии. Наличие атома He приводит к расщеплению асимптотически вырожденных термов ионно-парных состояний H_2 . Как можно видеть, ионно-парные состояния, коррелирующие к $\text{H}^- + (\text{HHe})^+$ и $\text{H}^+ + (\text{HHe})^-$, различаются по энергии при больших межъядерных расстояниях, а дипольный момент перехода, связывающий эти состояния, быстро уменьшается в области $R > 2 \text{ \AA}$. Отметим, что функция дипольного момента имеет иррегулярность в области $R \sim 4 \text{ \AA}$, что совпадает с положением иррегулярности на потенциальных кривых ИП-состояний HeH_2 . Этот эффект вероятно связан с “подмешиванием” ридберговских конфигураций (в области энергий $\sim 10 \text{ эВ}$ ИП-состояния H_2 пересекаются с ридберговскими состояниями, коррелирующими к $2s$ - и $2p$ -состояниями атома водорода). В данной работе этот эффект подробно не анализировался и функция дипольного момента перехода между ИП-состояниями HeH_2 в области $R > 3.5 \text{ \AA}$ не приводится.

Насколько нам известно, к настоящему времени отсутствуют экспериментальные данные, касающиеся обнаружения ИП-состояний X^-Y^+ с инверсной локализацией заряда. Резонансы $X^+Y^- + h\nu \rightarrow X^-Y^+$ могут быть обнаружены методом ЛИФ по ослаблению люминесценции $X^+Y^- \rightarrow XY + h\nu$ или появлению новых спектральных переходов (предполагается, что для заселения X^+Y^- используется методика двойного оптического резонанса). Как отмечалось выше, есть основания полагать, что состояния X^-Y^+ подвержены сильному взаимодействию с ридберговскими состояниями. В матрицах инертных газов ридберговские и ионно-парные состояния молекул галогенов смещаются по энергии в противоположных направлениях, что связано с различным характером взаимодействия с матрицей (обменное отталкивание и сольватация диполя, соответственно) [17]. Смещение может достигать нескольких эВ. Благодаря этому эффекту возможна стабилизация преддиссоциированных (в газовой фазе) состояний X^-Y^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты неэмпирических расчетов ИП-состояний молекул IBr , ICl и BrCl . Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В частности, расхождение по межъядерному расстоянию для большинства состояний не превышает величины $R_e^{\text{exp}} - R_e^{\text{calc}} = 0.02 \text{ \AA}$. В согласие с экспериментом, расчетные значения T_e состояний первого яруса группируются в интервале $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ и, хотя последовательность расположения состояний отличается от экспериментальной (согласно расчетам

нижним является состояние $E0^+$, согласно эксперименту – $D'2$), ошибка расчета их относительного расположения не превышает 100 см^{-1} . Отсутствие экспериментальных данных для выше лежащих ИП-состояний, коррелирующих к X^+ (1D_2), не позволяет провести сравнение с результатами расчета.

Вероятно наибольший интерес для дальнейшего исследования представляет вопрос о ионно-парных состояниях X^-Y^+ с “инвертированным” расположением заряда. К настоящему времени отсутствуют какие-либо экспериментальные данные, касающиеся этих состояний. Насколько нам известно, систематических исследований этих состояний с использованием методов квантовой химии также не проводилось. Выполненные нами пробные расчеты показали, что потенциалы X^-Y^+ -состояний располагаются параллельно потенциалам X^+Y^- -состояний и при этом заметное конфигурационное взаимодействие между этими группами состояний отсутствует. Однако есть основания полагать, что в сравнении с состояниями X^+Y^- , состояния X^-Y^+ значительно сильнее взаимодействуют с ридберговскими состояниями. Пробные расчеты проводились без включения ридберговских конфигураций. В связи с этим результаты выполненных расчетов для этой группы состояний в статье не приводятся.

В заключение отметим, что структуры типа $X-D-Y$, где X, Y – центры сродства к электрону (атомы, молекулы, кластеры), D – прослойка из молекул инертной матрицы, имеющие два стабильных зарядовых состояния X^+-D-Y^- и X^+-D-Y^+ , могут представлять технологический интерес для микроэлектроники, включая, в частности, для создания так называемых клеточных автоматов (cellular automata) – устройств с двумя устойчивыми расположениями дискретных зарядов, разделенных потенциальным барьером. В случае атомов галогенов в качестве центров сродства к электрону, такие структуры будут неустойчивы вследствие излучательного распада, но могут представлять интерес как модельная система для исследования свойств таких структур, так как излучение является удобным монитором. Структуры, в которых ИП-состояние является асимптотически нижним, потенциально могут быть созданы из кластеров металлов. Известно, что по мере увеличения размера кластера, сродство к электрону и потенциал ионизации приближаются к величине работы выхода электрона из металла (W): $EA(M_n) = W + ae^2/(r_s n^{1/3})$ и $IP(M_n) = W - be^2/(r_s n^{1/3})$, где r_s – радиус Вигнера–Зейтса, n – число атомов в кластере; параметры a и b приблизительно одинаковы для всех металлов и равны $a = 3/8$ и $b = 5/8$ [42]. Для модельной структуры, состоящей из двух кластеров разных металлов

$M1_{n1}$ и $M2_{n2}$, разделенных диэлектрическим промежуток, энергетический зазор между ковалентной и ИП асимптотами равен $IP(M1_{n1}) - EA(M2_{n2})$. Например, согласно экспериментальным данным [42], потенциал ионизации кластера атомов калия ($W_K = 2.22 \text{ эВ}$) при $n_K \sim 60$ и сродство к электрону кластера меди при $n_{Cu} \sim 40$ приблизительно одинаковы и равны $\sim 2.8 \text{ эВ}$. В соответствии с этим, состояния $K_{60} + Cu_{40}$ и $(K_{60})^+ + (Cu_{40})^-$ имеют одинаковые асимптотические энергии. По мере увеличения размеров кластеров, энергетический зазор между ионно-парными состояниями приближается к разности работ выхода электронов из металлов. Например, $W_{Na} - W_K = 0.13 \text{ эВ}$ и, соответственно, переход между ИП-состояниями кластерной пары $Na_{n1} + K_{n2}$ при $n1, n2 > 100$ лежит в ИК-области спектра.

Расчеты выполнены в Ресурсном центре “Вычислительный Центр СПбГУ”.

В недавно опубликованной работе [43] состояние f^0+ молекулы ICl исследовалось методом двойного оптического резонанса. Анализ вращательной структуры позволил определить со спектроскопической точностью равновесное межъядерное состояние в этом состоянии. Согласно [43], $T_e = 51200.42 \text{ см}^{-1}$, $R_e = 3.2262 \text{ \AA}$, $\omega_e = 160.599 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 0.1760 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 5 для сравнения с результатами неэмперических расчетов).

Мы благодарим Dr. Shoma Hoshino за репринт работы [43].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McCusker M.V.* // Excimer Lasers, Topics in Applied Physics edited by Ch. K. Rhodes: Springer, Berlin 1979. V. 30. P. 67.
2. *Diegelmann M., Hohla K., Rebentrost F., Kompa K.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 1233.
3. *Алексеев В.А.* // Опт. и спектр. 2005. Т. 99. № 5. С. 719.
4. *Alekseyev A.B., Liebermann H.-P., Buenker R.J., Kokh D.B.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 2274.
5. *Narayani R.I., Tellinghuisen J.* // J. Molec. Spectrosc. 1990. V. 141. P. 79.
6. *Алексеев В.А.* // Опт. и спектр. 2014. Т. 116. № 3. С. 355.
7. *Hoy A.R., Jordan K.J., Lipson R.H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 611.
8. *Овчинникова Н.Е., Алексеев В.А.* // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 2. С. 200.
9. *Patchkovskii S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 926.
10. *Kalemos A., Prosmi R.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 104312.
11. *Wang M., Wang B., Chen Z.* // J. Molec. Struct.: THEOCHEM. 2007. V. 806. P. 187.

12. *Alekseev V.A.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2014. V. 47. P. 105101.
13. *Aquilante F., DeVico L., Ferré N. et al.* // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 224.
14. *Finley J., Malmqvist P.-Å., Roos B.O., Serrano-Andrés L.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 299.
15. *Malmqvist P.-Å., Roos B.O., Schimmelpfennig B.* // Ibid. 2002. V. 357. P. 230.
16. *Roos B.O., Lindh R., Malmqvist P.-Å. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2851.
17. *Linstrom P.J., Mallard W.G.* Eds. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
18. *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules N.Y.: Academic Press, 1986.
19. *Motohiro S., Nakajima S., Ishiwata T.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 187.
20. *Motohiro S., Nakajima Sh., Aoyama K. et al.* // Ibid. 2002. V. 117. P. 9777.
21. *Radzykewycz D.T., Littlejohn C.D., Carter M.B. et al.* // J. Molec. Spectrosc. 1994. V. 166. P. 287.
22. *Clevenger J.O., Ray Q.P., Tellinghuisen J., Zheng X., Heaven M.C.* // Can. J. Phys. 1994. V. 72. P. 1294.
23. *Brand J.C.D., Hoy A.R., Risbud A.C.* // J. Mol. Spectrosc. 1985. V. 113. P. 47.
24. *Brand J.C.D., Dhatt D.R., Hoy A.R., Tse D.C.P.* // J. Molec. Spectrosc. 1986. V. 119. P. 398.
25. *Bussieres D., Hoy A.R.* // Can. J. Phys. 1984. V. 62. P. 1941.
26. *Brand J.C.D., Hoy A.R., Jaywant S.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 106. P. 388.
27. *Hudson J.B., Sauls L.J., Tellinghuisen P.C., Tellinghuisen J.* // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 148. P. 50.
28. *Donovan R.J., Lawley K.P., Ridley T., Wilson P.J.* // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 207. P. 129.
29. *Donovan R.J., Ridley T., Lawley K.P., Wilson P.J.* // Ibid. 1993. V. 205. P. 129.
30. *Chakraborty D.K., Tellinghuisen P.C., Tellinghuisen J.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141. P. 36.
31. *Brown S.W., Dowd C.J., Tellinghuisen J.* // Molec. Spectrosc. 1988. V. 132. P. 178.
32. *Alekseev V.A., Setser D.W., Tellinghuisen J.* // J. Molec. Spectrosc. 1999. V. 195. P. 162.
33. *Brand J.C.D., Hoy A.R.* // Appl. Spectrosc. Rev. 1987. V. 23. P. 285.
34. *Hadjar O., Ascenzi D., Bassi D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 476.
35. *Bräuning H., Helm H., Briggs J.S., Salzborn E.* // Ibid. 2007. V. 99. P. 173202.
36. *Алексеев В.А.* // Опт. спектроск. 2002. Т. 93. № 3. С. 366.
37. *Hoshino S., Araki M., Nakano Y. et al.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 034302.
38. *Hoshino S., Araki M., Ishiwata T., Tsukiyama K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 19464.
39. *Luk T.S., Egger H., Muller W., Pummer H., Rhodes C.K.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4479.
40. *Wang J., Kim K.S., Baerends E.J.* // Ibid. 2011. V. 135. P. 074111.
41. *Lawley K.P.* // Chem. Phys. 1988. V. 127. P. 363.
42. *De Heer W.A.* // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 611.
43. *Hoshino S., Muto Y., Nishimichi D. et al.* // J. Molec. Struc. 2020. V. 1209. P. 127913.