

ВИБРОННОЕ И СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ${}^3\Pi$ И ${}^3\Sigma^+$ В ЛИНЕЙНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

© 2020 г. В. М. Волохов^{1*}, Л. В. Полуянов¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 06.02.2019;

после доработки 06.02.2019;

принята в печать 20.05.2019

В работе предложена двухэлектронная модель, описывающая вибронное и спин-орбитальное взаимодействия электронных состояний ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ в линейных трехатомных молекулах. Анализ основан на использовании *ab initio* оператора Брейта–Паули для спин-орбитального взаимодействия. Показано, что операторы симметрии электронного гамильтониана включают как пространственные операции (которые действуют на электронные координаты), так и матричные операции (которые действуют на спины электронов). В нашем анализе принимаются в расчет только деформационные π -моды, и результирующая вибронная матрица 9×9 фактически описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера типа $({}^3\Pi + {}^3\Sigma^+) \times \pi$. Собственные значения вибронной матрицы (т.е. поверхностно-энергетической энергии) имеют аксиальную симметрию, однако не могут быть представлены аналитическими выражениями. Рассчитанный вибронный гамильтониан включает шесть электростатических и 16 спин-орбитальных вещественных параметров.

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, релятивистский псевдо-эффект Реннера, группы симметрии, пространственно-матричные операторы симметрии, вибронная матрица.

DOI: 10.31857/S0207401X20030140

ВВЕДЕНИЕ

В нерелятивистской теории электронные состояния ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ линейной трехатомной молекулы взаимодействуют посредством деформационных π -мод, что выражается вибронной матрицей 3×3 [1]. При учете спин-орбитального взаимодействия число базисных электронных состояний, формирующих вибронную матрицу, возрастает в три раза. В результате вибронное и спин-орбитальное взаимодействия электронных состояний ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ описываются вибронной матрицей 9×9 , зависящей от деформационных π -мод и содержащей как электростатические (нерелятивистские), так и спин-орбитальные (релятивистские) вещественные параметры.

В данной работе мы предлагаем двухэлектронную модель взаимодействия ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ с учетом только деформационных π -мод и спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане в форме *ab initio* оператора Брейта–Паули [2]. Поскольку функциональный вид результирующей вибронной матрицы определяется только свойствами симметрии системы и соответствующими квантовыми числами [3], то двухэлектрон-

ная модель взаимодействия состояний ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ может быть применена и к многоэлектронным линейным трехатомным молекулам с четным числом электронов и тремя различными атомами. От числа электронов будут зависеть только значения постоянных вещественных параметров вибронной матрицы [4].

Взаимодействие состояний ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ проявляется наиболее существенно, когда в молекулярном спектре электронные состояния ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ являются соседними и разделены сравнительно небольшим энергетическим интервалом. В этом случае взаимодействие ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ фактически представляет собой релятивистский псевдо-эффект Реннера типа $({}^3\Pi + {}^3\Sigma^+) \times \pi$. Эффект взаимодействия становится наиболее сильным в окрестности возможного пересечения электронных термов ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$ линейной трехатомной молекулы.

СИММЕТРИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА

Основным релятивистским эффектом в реннеровских системах является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электрон-

ный гамильтониан представлен в виде суммы двух операторов – электростатического гамильтониана \hat{H}_{es} и спин-орбитального оператора Брейта–Паули \hat{H}_{so} :

$$\hat{H} = \hat{H}_{es} + \hat{H}_{so}. \quad (1)$$

Мы не приводим здесь детальный вид операторов \hat{H}_{es} и \hat{H}_{so} ; последние представлены во многих публикациях и хорошо известны [2–6].

Если молекула имеет линейную форму, то электронный гамильтониан (1) характеризуется группой симметрии $C_{\infty v}$. Операторы этой группы, коммутирующие с гамильтонианом \hat{H} , имеют вид

$$\hat{G}_z^\varepsilon = \hat{C}_1(\varepsilon)\hat{C}_2(\varepsilon) \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} e^{i\varepsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varepsilon/2} \end{pmatrix}_2, \quad (2)$$

$$\hat{Z}_\sigma = \hat{\sigma}_{xz}^{(1)}\hat{\sigma}_{xz}^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_2, \quad (3)$$

где индексы “1” и “2” в правых частях (2) и (3) указывают, на какой электрон воздействует тот или иной оператор.

Пространственно-матричные двухэлектронные операторы \hat{G}_z^ε и \hat{Z}_σ соответствуют повороту на угол ε вокруг молекулярной оси z (\hat{G}_z^ε) и отражению в вертикальной плоскости xz (\hat{Z}_σ). Они действуют как на координаты электронов, так и на операторы электронных спинов (матрицы Паули) в электронном гамильтониане \hat{H} .

Помимо этих пространственно-матричных операторов симметрии, электронный гамильтониан \hat{H} характеризуется еще одним оператором симметрии – оператором обращения времени [7]; в частности, \hat{H} коммутирует с оператором

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_2 \widehat{c.c.}, \quad (4)$$

где $\widehat{c.c.}$ – оператор комплексного сопряжения.

Отметим, что оператор обращения времени \hat{T} является антиунитарным [7]. Для рассматриваемой модели с четным числом электронов имеет место равенство $T^2 = +1$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТониАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по π -модам удобно вести в терминах величин, принадлежащих неприводимым представлениям группы симметрии $C_{\infty v}$. В табл. 1 мы приводим соответствующие симметризованные комбинации вплоть до вкладов второго порядка по π -модам.

Разложение электростатического гамильтониана в ряд Тейлора имеет вид

$$\hat{H}_{es} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots, \quad (5)$$

где \hat{H}_0 – нерелятивистский (электростатический) гамильтониан линейной молекулы,

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_+(\pi_-)q_+ + \hat{H}_-(\pi_+)q_-, \quad (6)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{++}(\delta_-)q_+^2 + \hat{H}_{--}(\delta_+)q_-^2 + \hat{H}_{+-}(\sigma^+)q_+q_-. \quad (7)$$

В терминах симметризованных комбинаций из табл. 1 ряд Тейлора для спин-орбитального взаимодействия выглядит следующим образом:

$$\hat{H}_{so} = \hat{h}_0 + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots, \quad (8)$$

где

$$\hat{h}_0 = \sum_{k=1,2} \left[{}^k\hat{h}_+(\pi_-)\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-(\pi_+)\hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k\hat{h}_z(\sigma^-)\hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (9)$$

$$\hat{h}_1 = \sum_{k=1,2} \left[{}^k\hat{h}_+(\delta_-)q_+\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-(\delta_+)q_-\hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k\hat{h}^+(\sigma^+)(q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}^-(\sigma^-)(q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}_z^+(\pi_-)q_+\hat{\sigma}_z^{(k)} - {}^k\hat{h}_z^-(\pi_+)q_-\hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (10)$$

$$\hat{h}_2 = \sum_{k=1,2} \left\{ \left[{}^k\hat{h}_+^{++}(\Phi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_+^{--}(\pi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_+^{+-}(\pi_-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_+^{(k)} + \left[{}^k\hat{h}_-^{++}(\pi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_-^{--}(\Phi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_-^{+-}(\pi_+)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_-^{(k)} + \left[{}^k\hat{h}_z^{++}(\delta_-)q_+^2 - {}^k\hat{h}_z^{--}(\delta_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_z^{+-}(\sigma^-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_z^{(k)} \right\}. \quad (11)$$

Каждый операторный коэффициент рядов Тейлора (5)–(11) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, указанных в ка-

честве аргумента этого оператора. Подчеркнем, что все операторные коэффициенты рядов Тейлора (5)–(11) преобразуются по неприводимым

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

Порядок	Номер комбинации	Симметрия	Тип	Симметризованные комбинации
1-й орбитальный	1	π	q	$q_+ = q_x + iq_y, q_- = q_x - iq_y$
2-й орбитальный	2	σ^+	qq	q_+q_-
	3	δ	qq	q_+^2, q_-^2
0-й спин-орбитальный	4, 5	σ^-	σ	$\hat{\sigma}_z^{(1)}, \hat{\sigma}_z^{(2)}$
	6	π	σ	$\hat{\sigma}_+^{(1)} = \frac{\hat{\sigma}_y^{(1)} - i\hat{\sigma}_x^{(1)}}{2}, \hat{\sigma}_-^{(1)} = \frac{\hat{\sigma}_y^{(1)} + i\hat{\sigma}_x^{(1)}}{2}$
	7			$\hat{\sigma}_+^{(2)} = \frac{\hat{\sigma}_y^{(2)} - i\hat{\sigma}_x^{(2)}}{2}, \hat{\sigma}_-^{(2)} = \frac{\hat{\sigma}_y^{(2)} + i\hat{\sigma}_x^{(2)}}{2}$
1-й спин-орбитальный	8, 9 $k = 1, 2$	σ^+	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	10, 11 $k = 1, 2$	σ^-	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	12, 13 $k = 1, 2$	π	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_z^{(k)}, -q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	14, 15 $k = 1, 2$	δ	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
2-й спин-орбитальный	16, 17 $k = 1, 2$	σ^-	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	18, 19 $k = 1, 2$	π	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_+q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	20, 21 $k = 1, 2$	π	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_-^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_+^{(k)}$
	22, 23 $k = 1, 2$	δ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_z^{(k)}, -q_-^2\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	24, 25 $k = 1, 2$	ϕ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_-^{(k)}$

представлениям, которые комплексно сопряжены неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций. Данная симметрия операторных коэффициентов обеспечивает инвариантность в группе $C_{\infty v}$ операторов \hat{H}_i ($i = 1, 2$) и \hat{h}_j ($j = 0, 1, 2$).

ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ниже мы используем цилиндрические координаты, в которых ось z совпадает с осью симметрии линейной молекулы, r – цилиндрический радиус и ϕ – угол поворота вокруг оси z . Введем далее две

электронные молекулярные орбитали с симметрией Σ^+ –

$$\begin{aligned} Q(k) &= Q(r_k, z_k), \\ S(k) &= S(r_k, z_k), \quad k = 1, 2, \end{aligned} \quad (12)$$

и две молекулярные орбитали с симметрией Π –

$$P(k)e^{\pm i\phi_k} = P(r_k, z_k)e^{i\phi_k}, \quad k = 1, 2. \quad (13)$$

С использованием введенных молекулярных орбиталей мы можем сконструировать следующие двухэлектронные диабатические состояния с симметриями ${}^3\Pi$ и ${}^3\Sigma^+$:

При вычислении матрицы \hat{h}_1 отличными от нуля будут матричные элементы между базисными функциями с разницей проекции полного углового момента на ось z , равной единице. Эти правила отбора в группе $C_{\infty v}$ позволяют получить эрмитову матрицу 9×9 , зависящую от q_+ , q_- и содержащую

16 комплексных параметров. Требования коммутации этой матрицы с операторами симметрии (15)–(17) сокращают число независимых параметров до восьми вещественных постоянных. В результате мы приходим к матрице \hat{h}_1 следующего вида:

$$\hat{h}_1 = \begin{array}{cccccc|cccc} & & \gamma_1 q_- & \gamma_2 q_- & & & & & & & \Psi_{+2} \\ \gamma_1 q_+ & & & & \gamma_3 q_- & \gamma_4 q_- & \gamma_5 q_- & & & & \Psi_{+1} \\ \gamma_2 q_+ & & & & \gamma_6 q_- & \gamma_7 q_- & \gamma_8 q_- & & & & \Psi^{+1} \\ & & \gamma_3 q_+ & \gamma_6 q_+ & & & & \gamma_8 q_- & -\gamma_5 q_- & & \Psi_0 \\ & & \gamma_4 q_+ & \gamma_7 q_+ & & & & -\gamma_7 q_- & \gamma_4 q_- & & \Psi^0, \\ & & \gamma_5 q_+ & \gamma_8 q_+ & & & & \gamma_6 q_- & -\gamma_3 q_- & & \tilde{\Psi}_0 \\ & & & & \gamma_8 q_+ & -\gamma_7 q_+ & \gamma_6 q_+ & & & -\gamma_2 q_- & \Psi^{-1} \\ & & & & -\gamma_5 q_+ & \gamma_4 q_+ & -\gamma_3 q_+ & & & -\gamma_1 q_- & \Psi_{-1} \\ & & & & & & & \gamma_2 q_+ & -\gamma_1 q_+ & & \Psi_{-2} \end{array}, \quad (20)$$

где γ_k ($k = 1, \dots, 8$) – вещественные спин-орбитальные параметры.

Расчет матрицы \hat{h}_2 аналогичен расчетам \hat{h}_0 и \hat{h}_1 . Отличные от нуля матричные элементы \hat{h}_2 соответствуют базисным функциям с разницей проекции полного углового момента на ось z , равной двум. Это правило отбора по проекции полного углового момента позволяет получить \hat{h}_2 в виде

эрмитовой матрицы 9×9 , содержащей десять комплексных параметров. Требования коммутации этой матрицы с операторами обращения времени (15), поворота (16) и отражения (17) сокращают число параметров до шести вещественных постоянных. В результате получаем следующее матричное представление оператора квадратичных вкладов \hat{h}_2 :

$$\hat{h}_2 = \begin{array}{cccccc|cccc} & & & \delta_1 q_-^2 & \delta_2 q_-^2 & \delta_3 q_-^2 & & & & & \Psi_{+2} \\ & & & & & & \delta_4 q_-^2 & \delta_5 q_-^2 & & & \Psi_{+1} \\ & & & & & & \delta_6 q_-^2 & -\delta_4 q_-^2 & & & \Psi^{+1} \\ \delta_1 q_+^2 & & & & & & & & \delta_3 q_-^2 & & \Psi_0 \\ \delta_2 q_+^2 & & & & & & & & -\delta_2 q_-^2 & & \Psi^0, \\ \delta_3 q_+^2 & & & & & & & & \delta_1 q_-^2 & & \tilde{\Psi}_0 \\ & & \delta_4 q_+^2 & \delta_6 q_+^2 & & & & & & & \Psi^{-1} \\ & & \delta_5 q_+^2 & -\delta_4 q_+^2 & & & & & & & \Psi_{-1} \\ & & & & \delta_3 q_+^2 & -\delta_2 q_+^2 & \delta_1 q_+^2 & & & & \Psi_{-2} \\ \Psi_{+2} & \Psi_{+1} & \Psi^{+1} & \Psi_0 & \Psi^0 & \tilde{\Psi}_0 & \Psi^{-1} & \Psi_{-1} & \Psi_{-2} & & \end{array}, \quad (21)$$

где δ_k ($k = 1, \dots, 6$) – вещественные спин-орбитальные параметры.

$\hat{H} =$	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$	γ_1q_-	$(b + \gamma_2)q_-$	$\delta_1q_-^2$	$\delta_2q_-^2$	$(a + \delta_3)q_-^2$			Ψ_{+2}
	γ_1q_+	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$	α	γ_3q_-	$(b + \gamma_4)q_-$	γ_5q_-	$\delta_4q_-^2$	$(a + \delta_5)q_-^2$	Ψ_{+1}
	$(b + \gamma_2)q_+$	α	${}^3\Sigma_e^+ + c_0\rho^2$	γ_6q_-	γ_7q_-	γ_8q_-	$\delta_6q_-^2$	$-\delta_4q_-^2$	Ψ^{+1}
	$\delta_1q_+^2$	γ_3q_+	γ_6q_+	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$	β		$(b + \gamma_8)q_-$	$-\gamma_5q_-$	$(a + \delta_3)q_-^2$
	$\delta_2q_+^2$	$(b + \gamma_4)q_+$	γ_7q_+	β	${}^3\Sigma_e^+ + c_0\rho^2$	$-\beta$	$-\gamma_7q_-$	$(b + \gamma_4)q_-$	$-\delta_2q_-^2$
	$(a + \delta_3)q_+^2$	γ_5q_+	γ_8q_+		$-\beta$	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$	γ_6q_-	$-\gamma_3q_-$	$\delta_1q_-^2$
		$\delta_4q_+^2$	$\delta_6q_+^2$	$(b + \gamma_8)q_+$	$-\gamma_7q_+$	γ_6q_+	${}^3\Sigma_e^+ + c_0\rho^2$	$-\alpha$	$(b + \gamma_2)q_-$
		$(a + \delta_5)q_+^2$	$-\delta_4q_+^2$	$-\gamma_5q_+$	$(b + \gamma_4)q_+$	$-\gamma_3q_+$	$-\alpha$	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$	$-\gamma_1q_-$
				$(a + \delta_3)q_+^2$	$-\delta_2q_+^2$	$\delta_1q_+^2$	$(b + \gamma_2)q_+$	$-\gamma_1q_+$	${}^3\Pi_e + c_1\rho^2$
	Ψ_{+2}	Ψ_{+1}	Ψ^{+1}	Ψ_0	Ψ^0	$\tilde{\Psi}_0$	Ψ^{-1}	Ψ_{-1}	Ψ_{-2}

Рис. 1. Полная вибронная матрица релятивистского псевдо-эффекта Реннера (${}^3\Pi + {}^3\Sigma^+$) $\times \pi$.

ПОЛНАЯ ВИБРОННАЯ МАТРИЦА ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Полная вибронная матрица релятивистского псевдо-эффекта Реннера (${}^3\Pi + {}^3\Sigma^+$) $\times \pi$ является суммой четырех составляющих матриц (18)–(21). Полная вибронная матрица включает в себя шесть электростатических и 16 спин-орбитальных вещественных постоянных параметров и имеет весьма сложную структуру. Детальный вид этой матрицы представлен на рис. 1.

Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) являются собственными значениями вибронной матрицы \hat{H} (см. табл. 2). В силу свойств симметрии вибронной матрицы (15)–(17) ППЭ являются инвариантами группы симметрии $C_{\infty v}$ и в рассматриваемом случае зависят только от ρ (т.е. являются аксиально-симметричными над плоскостью нормальных π -мод (q_x, q_y)). Сложная структура эрмитовой вибронной 9×9 -матрицы \hat{H} не позволяет получить аналитические выражения для потенциальных поверхностей. На рис. 2 представлены зависимости ППЭ от ρ для некоторого частного набора параметров. С учетом того, что вибронная матрица \hat{H} включает в себя 22 постоянных вещественных параметра, зависимости ППЭ от ρ могут быть самыми различными даже при условии, что спин-орбитальные константы, как правило, в несколько раз меньше электростатических (той же размерности).

При $q_{\pm} \neq 0$ молекулярной группой симметрии является группа C_s , содержащая тождественную операцию и отражение в плоскости изогнутой молекулы и характеризующаяся неприводимыми представлениями A' и A'' . В силу этого девяти потенциальным поверхностям, представленным на рис. 2, соответствуют электронные состояния A' - и A'' -симметрии. Детальный анализ собственных

векторов вибронной матрицы \hat{H} (см. рис. 1) позволяет заключить, что пять из девяти электронных состояний изогнутой молекулы (1, 2, 5, 8, 9) имеют симметрию A'' и четыре состояния (3, 4, 6, 7) – симметрию A' , как показано на рис. 2.

Следует подчеркнуть, что числа состояний A' - и A'' -симметрии не зависят от численных значений параметров, выбранных для иллюстрации потенциальных поверхностей, и определяются свойствами симметрии адиабатических базисных состояний (14). От численных значений параметров вибронной матрицы зависит, однако, порядок следования (по энергии) электронных состояний A' - и A'' -симметрии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из рис. 1, при $\rho = 0$ имеется пять различных энергетических уровней: один трехкратно вырожденный уровень, два двукратных и два простых уровня. Вибронная матрица \hat{H} , представленная на рис. 1, позволяет найти аналитический вид этих уровней линейной молекулы, выразив их через энергетические параметры. В частности, имеется трехкратно вырожденный уровень –

$$U_4 = U_5 = U_6 = {}^3\Pi_e,$$

пара двукратно вырожденных уровней –

$$U_{2,7} = U_{3,8} = \frac{{}^3\Pi_e + {}^3\Sigma_e^+}{2} \pm \left[\left(\frac{{}^3\Pi_e - {}^3\Sigma_e^+}{2} \right) + \alpha^2 \right]^{1/2},$$

и пара простых уровней –

$$U_{1,9} = \frac{{}^3\Pi_e + {}^3\Sigma_e^+}{2} \pm \left[\left(\frac{{}^3\Pi_e - {}^3\Sigma_e^+}{2} \right) + 2\beta^2 \right]^{1/2}.$$

При деформации молекулы π -модами зависимости этих девяти потенциальных поверхностей от ρ определяются девятью силовыми и девятью

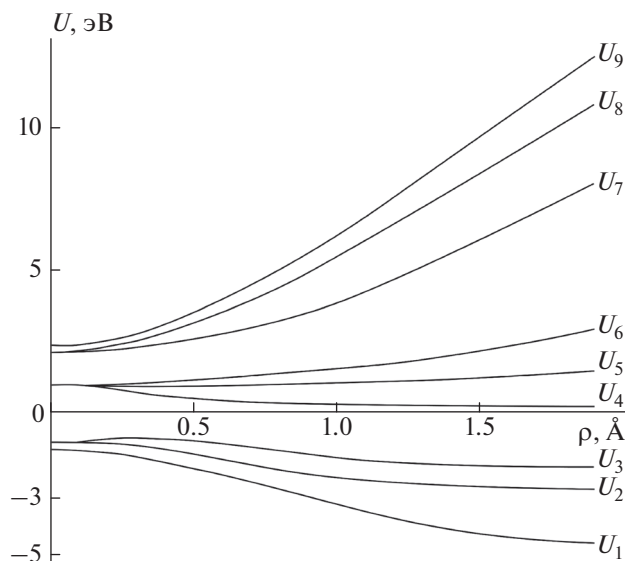


Рис. 2. Зависимости ППЭ от ρ для частного набора параметров. Симметрии электронных состояний: $U_1, U_2, U_5, U_8, U_9 \in A'$, $U_3, U_4, U_6, U_7 \in A$. Параметры вибронной матрицы \hat{H} , использованные при расчете потенциальных поверхностей: энергетические постоянные (эВ) $-^3\Sigma_e^+ = 0$, $^3\Pi_e = 1.0$, $\alpha = 1.5$, $\beta = 1.2$; силовые постоянные (эВ/Å) $-b = 3.0$, $\gamma_1 = 0.8$, $\gamma_2 = -0.7$, $\gamma_3 = 0.6$, $\gamma_4 = -0.6$, $\gamma_5 = 0.5$, $\gamma_6 = -0.5$, $\gamma_7 = 0.4$, $\gamma_8 = 0.2$; частотные постоянные (эВ/Å²) $-c_0 = 0.8$, $c_1 = 0.6$, $a = 0.4$, $\delta_1 = 0.2$, $\delta_2 = -0.15$, $\delta_3 = 0.15$, $\delta_4 = -0.12$, $\delta_5 = 0.1$, $\delta_6 = -0.1$.

частотными параметрами. Каких-либо общих закономерностей для этих зависимостей сформулировать невозможно. При $\rho \neq 0$ все поверхности потенциальной энергии, как правило, невырождены. Следует, однако, допустить возможность пересечения потенциальных поверхностей электронных состояний различной симметрии (A' и A'') и квазипересечений для состояний одинаковой симметрии. Для каждой молекулярной системы форма потенциальных поверхностей $U_1(\rho), \dots, U_9(\rho)$ будет специфической.

Рассчитанная в работе вибронная 9×9 -матрица \hat{H} описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ($^3\Pi + ^3\Sigma^+$) $\times \pi$ в линейных трехатомных молекулах с чётным числом электронов и имеющих в электронном спектре два соседних состояний $^3\Pi$ и $^3\Sigma^+$. Энергетические, силовые и частотные параметры вибронной матрицы могут быть определены по *ab initio* точкам потенциальных поверхностей, рассчитанных с учетом спин-орбитального взаимодействия [10].

Полученные в работе результаты применимы для линейных молекул, структурно подобных моле-

кулам HCN и COS [11], в которых составляющие атомы замещены более тяжелыми, но с эквивалентными химическими свойствами (т.е. с похожим строением внешних электронных оболочек).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом отметим, что расчет вибронной матрицы в базе (14), но с более высокой точностью (с включением третьих и четвертых степеней π -мод) позволил бы дополнительно получить несколько ненулевых матричных элементов вида

$$\int \psi_{+2}^* \hat{H} \psi_{-1}^{-1} d\tau \sim \int \psi_{+2}^* \hat{H} \psi_{-1} d\tau \sim q_-^3,$$

$$\int \psi_{+2}^* \hat{H} \psi_{-2} d\tau \sim q_-^4, \quad (22)$$

$$\int \psi_{+1}^* \hat{H} \psi_{-2} d\tau \sim \int \psi_{+1}^* \hat{H} \psi_{-2} d\tau \sim q_+^3,$$

где $d\tau$ означает интегрирование по пространственным и спиновым переменным двух электронов. При этом аналогично с (22) расположенные матричные элементы будут пропорциональны тем же степеням q_+ .

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук В.Г. Ушакову за плодотворные дискуссии по теме данной работы.

Работа выполнена в рамках госзаданий (регистрационные номера 012 013 618 60 и 0089-2019-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Köppel H., Domcke D., Cederbaum L.S. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 5. P. 2945.
2. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
3. Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. 134312.
4. Poluyanov L.V., Domcke W. // Adv. Ser. Phys. Chem. 2011. V. 17. P. 117.
5. Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 446. P. 256.
6. Poluyanov L.V., Domcke W. // Springer Ser. Chem. Phys. 2009. V. 97. P. 77.
7. Вигнер Е. Теория групп. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
8. Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. 114101.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
10. Dyall K.G., Faegry K. Introduction to relativistic quantum chemistry. Oxford University Press, 2007.
11. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.