

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОСТОЯНИЙ
 $^3\Pi$ И $^1\Sigma^+$ В ЛИНЕЙНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ© 2021 г. В. М. Волохов^{1*}, Л. В. Полуянов¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 19.11.2019;
после доработки 23.12.2019;
принята в печать 20.01.2020

В работе предложена двухэлектронная модель, описывающая синглет-триплетное взаимодействие состояний $^1\Sigma^+$ и $^3\Pi$ в линейных трехатомных молекулах. Анализ основан на учете спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане, а также на использовании его свойств симметрии. Показано, что операторы симметрии электронного гамильтониана содержат как пространственные (действующие на координаты электронов), так и матричные операции (действующие на электронные спины). В работе учитываются только деформационные π -моды, и полученная вибронная матрица 7×7 фактически описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) $\times \pi$. Собственные значения вибронной матрицы (т.е. поверхности потенциальной энергии) являются аксиально-симметричными. Вибронная матрица содержит девять параметров. Три из них имеют электростатическое происхождение, а шесть параметров обусловлены спин-орбитальным взаимодействием.

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, релятивистский эффект псевдо-Реннера, группа симметрии, пространственно-матричные операторы симметрии, электронный гамильтониан, электронный базис спин-орбиталей, вибронная матрица, вибронные операторы симметрии.

DOI: 10.31857/S0207401X21030110

ВВЕДЕНИЕ

В нерелятивистской теории потенциальные поверхности электронных состояний $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ линейной трехатомной молекулы имеют различную пространственную симметрию и мультиплетность и могут пересекаться вдоль одной или нескольких кривых [1]. При учете спин-орбитального взаимодействия молекулярный спин и проекция орбитального углового момента на молекулярную ось не сохраняются, и упомянутые электронные состояния начинают взаимодействовать. В результате возможное пересечение нерелятивистских термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ заменяется более сложной его конфигурацией.

В данной работе предложена двухэлектронная модель взаимодействия термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ с учетом только деформационных π -мод и спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане [2]. Поскольку функциональный вид результирующей вибронной матрицы определяется только свойствами симметрии системы и соответствующими квантовыми числами [3], то двухэлектронная модель взаимодействия термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ 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 параметров вибронной матрицы [4].

Взаимодействие термов $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ проявляется наиболее существенно, когда в молекулярном спектре электронные состояния $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ являются соседними и разделены сравнительно небольшим энергетическим интервалом. В этом случае взаимодействие $^3\Pi$ и $^1\Sigma^+$ фактически представляет собой релятивистский псевдо-эффект Реннера типа ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) $\times \pi$.

Полученная в работе вибронная матрица может быть применена к изучению интеркомбинационных переходов типа $^3\Pi \leftarrow ^1\Sigma^+$ в линейных трехатомных молекулах.

СИММЕТРИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННОГО
ГАМИЛЬТОНИАНА

Основным релятивистским эффектом в ренеровских системах является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электронный гамильтониан представим в виде суммы двух операторов — электростатического гамильтониана \hat{H}_{es} и спин-орбитального взаимодействия \hat{H}_{so} :

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

Мы не приводим здесь конкретный вид операторов \hat{H}_{es} и \hat{H}_{so} , которые представлены во многих публикациях и хорошо известны [3–6].

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

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

единичный оператор,

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

В формулах (2), (3) индексы “1” и “2” указывают, на какой электрон в электронном гамильтониане действует данный оператор. Пространственно-матричные двухэлектронные операторы \hat{G}_z^ε и \hat{Z}_σ соответствуют повороту на угол ε вокруг молекулярной оси $z(\hat{G}_z^\varepsilon)$ и отражению в вертикальной плоскости $xz(\hat{Z}_\sigma)$. 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, 8]; в частности, \hat{H} коммутирует с оператором \hat{T} :

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

где $\widehat{\text{с.с.}}$ – оператор комплексного сопряжения. Отметим, что оператор обращения времени \hat{T} является антиунитарным [8]. Для рассматриваемой модели с четным числом электронов имеет место равенство $\hat{T}^2 = +1$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТониАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по π -модам удобно вести в терминах величин, принадлежащих неприводимым представлениям группы молекулярной 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

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

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

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

Каждый операторный коэффициент рядов Тейлора (5)–(11) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, указанных в качестве аргумента этого оператора. Подчеркнем, что все операторные коэффициенты рядов Тейлора (5)–(11) преобразуются по неприводимым представлениям, которые комплексно сопряжены неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций. В соответствии с изложенным в §102 из работы [7] данная симметрия операторных коэффициентов обеспечивает необходимую инвариантность в симметрии $C_{\infty v}$ операторов \hat{H}_i ($i = 1, 2$) и \hat{h}_j ($j = 0, 1, 2$).

ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ниже будем использовать цилиндрические координаты, в которых ось z совпадает с осью симметрии линейной молекулы, r – цилиндрический радиус и ϕ – угол поворота вокруг оси z . Введем одну электронную молекулярную орбиталь, $Q(r, z)$, с симметрией Σ^+ и две молекулярные П-орбитали, $P(r, z)\exp(\pm i\phi)$.

Диабатический базис двухэлектронных спин-орбиталей $\psi_{J_z}(L_z, S_z)$ записываем в порядке уменьшения квантового числа проекции полного углового момента $J_z = L_z + S_z$:

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

Степени нормальных мод	Номера симметризованных комбинаций	Симметрия	Тип нормальной моды и матриц Паули	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	$\hat{\sigma}_+^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} - i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} + i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2$
	7			$\hat{\sigma}_+^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} - i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} + i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2$
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	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_-^{(k)}$

$$\left\{ \begin{aligned}
 \Psi_2(1,1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] \alpha_1\alpha_2, \\
 \Psi_1(1,0) &= \frac{1}{2} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\
 \Psi_0(1,-1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{i\varphi_2}] \beta_1\beta_2, \\
 \bar{\Psi}_0(0,0) &= \frac{1}{2^{1/2}} Q(1)Q(2) (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \\
 \underline{\Psi}_0(-1,+1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] \alpha_1\alpha_2, \\
 \Psi_{-1}(-1,0) &= \frac{1}{2} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\
 \Psi_{-2}(-1,-1) &= \frac{1}{2^{1/2}} [Q(2)P(1)e^{-i\varphi_1} - Q(1)P(2)e^{-i\varphi_2}] \beta_1\beta_2,
 \end{aligned} \right. \quad (12)$$

ней: $U_1(A'') = U_4(A') = ^3\Pi$ и $U_2(A'') = U_5(A') = ^3\Pi + \Delta$, и три невырожденных уровня $-U_3(A'')$, $U_6(A')$, $U_7(A')$.

Отметим, что при отсутствии спин-орбитального взаимодействия (т.е. при $\rho = 0$), имелся бы один шестикратно вырожденный уровень $^3\Pi$ и один простой уровень $^1\Sigma^+$. Когда $\rho \neq 0$, то при наличии спин-орбитального взаимодействия все уровни являются невырожденными, за исключением некоторых точек, соответствующих пересечению адиабатических термов A' - и A'' -состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Группами симметрии электронного гамильтониана линейной и изогнутой молекул являются соответственно группы $C_{\infty v}$ и C_s как в чисто орбитальном анализе, так и с учетом спин-орбитального взаимодействия. Роль последнего заключается в усложнении групповых операторов симметрии, которые обретают матричные факторы и действуют на спиновые операторы гамильтониана.

Для двухэлектронной модели минимальный электронный адиабатический базис релятивистского псевдо-эффекта Реннера ($^3\Pi + ^1\Sigma^+$) \times π включает в себя семь базисных функций. Линейные электростатические вклады в вибронную матрицу 7×7 отсутствуют; имеются только постоянные и квадратичные по π -модам вклады (вклады более высоких порядков не рассматривались).

Спин-орбитальное взаимодействие дает постоянные, линейные и квадратичные вклады в вибронную матрицу. Вибронное взаимодействие между $^3\Pi$ - и $^1\Sigma^+$ -состояниями обусловлено только спин-орбитальной частью электронного гамильтониана.

Отметим, что вибронное Π - Σ -взаимодействие состояний одинаковой мультиплетности является в основном электростатическим [12]. В базисе состояний A'' - и A' -симметрии вибронная матрица и ее собственные значения (поверхности потенциальной энергии) являются аксиально-сим-

метричными, т.е. зависят только от $\rho = (q_+q_-)^{1/2}$. При этом вибронная матрица имеет блочный вид с блоками 3×3 (A'' -состояния) и 4×4 (A' -состояния).

Если линейная конфигурация молекулы устойчива, то потенциальные кривые возрастают при увеличении ρ . При этом возможны пересечения A' - и A'' -состояний. Точки такого типа (наряду с $\rho = 0$) ответственны за неадиабатические переходы, генерируемые колебательным угловым моментом [10, 13].

Работа выполнена в рамках госзадания (регистрационные номера АААА-А19-119071190017-7 и АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ошеров В.И., Полуянов Л.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 590.
2. OsheroV V.I., OsheroV M.V., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 692. P. 232.
3. Poluyanov L.V., Domcke W. // Adv. Ser. Phys. Chem. 2011. V. 17. P. 117.
4. Poluyanov L.V., Domcke W. // Springer Ser. Chem. Phys. 2009. V. 97. P. 77.
5. Ошеров В.И., Полуянов Л.В., Ушаков В.Г. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 3.
6. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Степанова Н.Ф. М.: Мир, Научный мир, 2004.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
8. Вигнер Е. Теория групп. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 13. 114101.
10. Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 13. P. 134312.
11. Mishra S., Domcke W., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 446. P. 256.
12. Köppel H., Domcke W., Cederbau L.S. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 5. P. 2945.
13. Poluyanov L.V., Domcke W. // Chem. Phys. 2004. V. 301. P. 111.