

СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОВ  $^1\Pi$  И  $^3\Sigma^-$   
В ЛИНЕЙНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ© 2021 г. Л. В. Полюянов<sup>1</sup>, В. Г. Ушаков<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: uvg@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.07.2020;  
после доработки 04.08.2020;  
принята в печать 20.08.2020

В работе получена вибронная матрица, описывающая синглет-триплетное взаимодействие термов  $^1\Pi$  и  $^3\Sigma^-$  в линейных трехатомных молекулах. Анализ проведен с учетом спин-орбитального взаимодействия в электронном гамильтониане и основан на использовании его свойств симметрии. Показано, что операторы симметрии электронного гамильтониана содержат как пространственные операции (действующие на координаты электронов), так и матричные (действующие на электронные спины). В работе учитываются только деформационные  $\pi$ -моды, и полученная вибронная матрица  $5 \times 5$  фактически описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ( $^1\Pi + ^3\Sigma^-$ )  $\times$   $\pi$ . Собственные значения вибронной матрицы (т.е. поверхности потенциальной энергии) являются инвариантами группы  $C_{\infty v}$ . Вибронная матрица содержит пять параметров, имеющих электростатическое происхождение, и пять параметров, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием.

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

DOI: 10.31857/S0207401X21050101

## ВВЕДЕНИЕ

Потенциальные поверхности электронных состояний, имеющих различную пространственную симметрию и мультиплетность, могут пересекаться в симметричных конфигурациях молекулы. При учете спин-орбитального взаимодействия молекулярный спин и проекция орбитального углового момента на молекулярную ось (в случае линейных молекул) не сохраняются, и упомянутые электронные состояния взаимодействуют. В результате поведение потенциальных поверхностей и характер вырождения в окрестности пересечения нерелятивистских термов качественным образом изменяются [1–4].

В данной работе мы рассматриваем модель взаимодействия изолированных по энергии термов  $^1\Pi$  и  $^3\Sigma^-$  в линейных трехатомных молекулах, учитывающую спин-орбитальное взаимодействие и описывающую зависимость потенциальных поверхностей от деформационных  $\pi$ -мод [5]. Целью работы было определение общего вида вибронной матрицы. Структура этой матрицы и правила отбора для матричных элементов определяются только свойствами симметрии системы и соответствующими квантовыми числами [6]. Это обстоятельство поз-

воляет упростить анализ, заменив реальную молекулу модельной системой с такой же молекулярной симметрией. В нашей работе мы применяем двухэлектронную модель со специальным выбором адиабатических базисных функций, описанных ниже. Полученная в результате двухэлектронная модель взаимодействия термов  $^1\Pi$  и  $^3\Sigma^-$  может быть применена и к многоэлектронным линейным трехатомным молекулам с четным числом электронов. При этом вибронные матрицы для различных конкретных молекул отличаются только значениями входящих в эти матрицы постоянных параметров [7].

Рассматриваемая в работе модель спин-орбитального взаимодействия термов  $^1\Pi$  и  $^3\Sigma^-$  в пренебрежении взаимодействием с другими электронными состояниями молекулы описывает релятивистский псевдо-эффект Реннера ( $^1\Pi + ^3\Sigma^-$ )  $\times$   $\pi$ . Полученная вибронная матрица может быть применена к изучению интеркомбинационных переходов типа  $^1\Pi \leftrightarrow ^3\Sigma^-$  в линейных трехатомных молекулах XCN (X = Cl, Br, I) [8].

## ДВУХЭЛЕКТРОННЫЙ ГАМИЛЬТониАН И ЕГО СИММЕТРИЯ

Основным релятивистским эффектом в ренеровских системах является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электронный гамильтониан представляем в виде суммы двух операторов – электростатического гамильтониана  $\hat{H}_{es}$  и гамильтониана спин-орбитального взаимодействия  $\hat{H}_{so}$  [6, 7, 9, 10]:

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

где

$$\hat{H}_{es} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^2 \frac{eZ_{\alpha}}{R_{k\alpha}} + \frac{e^2}{R_{12}} \quad (2)$$

и

$$\hat{H}_{so} = -ig\mu^2 \sum_{k,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{k\alpha}^3} \hat{S}_k [\mathbf{R}_{k\alpha} \times \nabla_k] + \frac{ig\mu^2}{2R_{12}^3} \times \{ \mathbf{S}_1 [\mathbf{R}_{12} (\nabla_1 - 2\nabla_2)] + \mathbf{S}_2 [\mathbf{R}_{21} (\nabla_2 - 2\nabla_1)] \}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) номера ядер обозначены индексом “ $\alpha$ ”, номера электронов – индексом “ $k$ ”, либо числами 1 и 2;  $\mathbf{R}_{k\alpha} = \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{\alpha}$ ,  $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ ;  $g = 2.0023$  –  $g$ -фактор свободного электрона,  $\mu = e\hbar/2m_e c$  – магнетон Бора.

В линейной конфигурации молекулы электронный гамильтониан (1) характеризуется точечной группой симметрии  $C_{\infty v}$ . Операторы этой группы, коммутирующие с гамильтонианом  $\hat{H}$ , имеют вид

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}_2, \quad (4)$$

$$\hat{G}_z^{\epsilon} = \hat{C}_1(\epsilon) \hat{C}_2(\epsilon) \begin{pmatrix} e^{i\epsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\epsilon/2} \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} e^{i\epsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\epsilon/2} \end{pmatrix}_2, \quad (5)$$

$$\hat{Z}_{\sigma} = \hat{\sigma}_{xz}^{(1)} \hat{\sigma}_{xz}^{(2)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_2. \quad (6)$$

В формулах (4)–(6) индексы “1” и “2” у операторов указывают, на какой электрон в электронном гамильтониане действует данный оператор. Пространственно-матричные двухэлектронные операторы  $\hat{G}_z^{\epsilon}$  и  $\hat{Z}_{\sigma}$  соответствуют повороту системы координат на угол  $\epsilon$  вокруг молекулярной оси  $z$  ( $\hat{G}_z^{\epsilon}$ ) и отражению в плоскости  $xz$  ( $\hat{Z}_{\sigma}$ ). Они действуют как на координаты электронов, так и на операторы электронных спинов (на матрицы Паули) в электронном гамильтониане  $\hat{H}$ . Помимо этих пространственно-матричных операторов симметрии, электронный гамильтониан  $\hat{H}$  характеризуется еще одним оператором симметрии – антиунитар-

ным оператором обращения времени  $\hat{T}$  [11, 12], коммутирующим с  $\hat{H}$ :

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_2 \widehat{\text{c.c.}}, \quad (7)$$

где  $\widehat{\text{c.c.}}$  – оператор комплексного сопряжения. Для рассматриваемой модели с четным числом электронов имеет место соотношение  $\hat{T}^2 = 1$ .

## РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТониАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по  $\pi$ -модам удобно вести в терминах величин, принадлежащих неприводимым представлениям группы молекулярной симметрии  $C_{\infty v}$  с групповыми операциями (4)–(6). В табл. 1 приведены соответствующие симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули вплоть до вкладов второго порядка по  $\pi$ -модам. Разложение электростатического гамильтониана в ряд Тейлора имеет вид

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

где  $\hat{H}_0$  – электростатический гамильтониан линейной молекулы,

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_+(\pi_-)q_+ + \hat{H}_-(\pi_+)q_-, \quad (9)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{++}(\delta_-)q_+^2 + \hat{H}_{--}(\delta_+)q_-^2 + \hat{H}_{+-}(\sigma^+)q_+q_-, \quad (10)$$

$q_{\pm} = \text{rexp}(\pm i\chi)$  – нормальные  $\pi$ -моды, записанные в симметричной комплексной форме.

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

$$\hat{H}_{so} = \hat{h}_0 + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots, \quad (11)$$

где

$$\hat{h}_0 = \sum_{k=1,2} \left[ {}^k \hat{h}_+(\pi_-) \hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k \hat{h}_-(\pi_+) \hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k \hat{h}_z(\sigma^-) \hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (12)$$

$$\hat{h}_1 = \sum_{k=1,2} \left[ {}^k \hat{h}_+(\delta_-) q_+ \hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k \hat{h}_-(\delta_+) q_- \hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k \hat{h}^+(\sigma^+) (q_- \hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+ \hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k \hat{h}^-(\sigma^-) \times \right. \\ \left. \times (q_- \hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+ \hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k \hat{h}_z^+(\pi_-) q_+ \hat{\sigma}_z^{(k)} - {}^k \hat{h}_z^-(\pi_+) q_- \hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (13)$$

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

Порядок	Номера симметризованных комбинаций	Симметрия	Тип нормальной моды и матриц Паули	Симметризованные комбинации
Первый орбитальный	1	$\pi$	$q$	$q_+ = q_x + iq_y, q_- = q_x - iq_y$
Второй орбитальный	2	$\sigma^+$	$qq$	$q_+q_-$
	3	$\delta$	$qq$	$q_+^2, q_-^2$
Нулевой спин-орбитальный	4, 5	$\sigma^-$	$\sigma$	$\hat{\sigma}_z^{(1)}, \hat{\sigma}_z^{(2)}$
	6	$\pi$	$\sigma$	$\hat{\sigma}_+^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} - i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(1)} = (\hat{\sigma}_y^{(1)} + i\hat{\sigma}_x^{(1)})/2$
	7			$\hat{\sigma}_+^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} - i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2,$ $\hat{\sigma}_-^{(2)} = (\hat{\sigma}_y^{(2)} + i\hat{\sigma}_x^{(2)})/2$
Первый спин-орбитальный, $k = 1, 2$	8, 9	$\sigma^+$	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	10, 11	$\sigma^-$	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	12, 13	$\pi$	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_z^{(k)}, -q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	14, 15	$\delta$	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
Второй спин-орбитальный, $k = 1, 2$	16, 17	$\sigma^-$	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	18, 19	$\pi$	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_+q_-\hat{\sigma}_-^{(k)}$
	20, 21	$\pi$	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_-^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_+^{(k)}$
	22, 23	$\delta$	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_z^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_z^{(k)}$
	24, 25	$\Phi$	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_+^{(k)}, q_-^2\hat{\sigma}_-^{(k)}$

$$\begin{aligned} \hat{h}_2 = & \sum_{k=1,2} \left\{ \left[ {}^k\hat{h}_+^{++}(\Phi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_+^{--}(\pi_+)q_-^2 + \right. \right. \\ & + \left. {}^k\hat{h}_+^{+-}(\pi_-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_+^{(k)} + \left[ {}^k\hat{h}_-^{++}(\pi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_-^{--}(\pi_+)q_-^2 + \right. \\ & \left. \times (\Phi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_-^{+-}(\pi_+)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_-^{(k)} + \\ & + \left[ {}^k\hat{h}_z^{++}(\delta_-)q_+^2 - {}^k\hat{h}_z^{--}(\delta_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_z^{+-}(\sigma^-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_z^{(k)}. \end{aligned} \quad (14)$$

Каждый операторный коэффициент рядов Тейлора (8)–(11) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, которые указаны в качестве аргументов этих коэффициентов. Подчеркнем, что все операторные коэффициенты рядов Тейлора (8)–(11) преобразуются по неприводимым представлениям, которые комплексно сопряжены неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций. В соответствии с [11] данная симметрия оператор-

ных коэффициентов обеспечивает необходимую инвариантность в группе  $C_{\infty v}$  операторов  $\hat{H}_i$  ( $i = 1, 2$ ) и  $\hat{h}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ).

### ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Ниже мы используем цилиндрические координаты, в которых ось  $z$  направлена вдоль оси линейной молекулы,  $r$  – цилиндрический радиус и  $\varphi$  – угол поворота вокруг оси  $z$ . Введем далее две молекулярные  $\Pi$ -орбитали  $P(r, z) \exp(\pm i\varphi)$  и одну  $\Sigma^+$ -орбиталь  $Q(r, z)$ . Диабатический базис двух-электронных спин-орбиталей  $\Psi_i, i = 1, \dots, 5$ , записываем в порядке неувеличения проекции на ось  $z$  полного углового момента  $J_z = L_z + S_z$ :

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{2} [P(1)Q(2)e^{i\varphi_1} + P(2)Q(1)e^{i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \\
\Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} P(1)P(2) [e^{i\varphi_1 - i\varphi_2} - e^{-i\varphi_1 + i\varphi_2}] \alpha_1\alpha_2, \\
\Psi_3 &= \frac{1}{2} P(1)P(2) [e^{i\varphi_1 - i\varphi_2} - e^{-i\varphi_1 + i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1), \\
\Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} P(1)P(2) [e^{i\varphi_1 - i\varphi_2} - e^{-i\varphi_1 + i\varphi_2}] \beta_1\beta_2, \\
\Psi_5 &= \frac{1}{2} [P(1)Q(2)e^{-i\varphi_1} + P(2)Q(1)e^{-i\varphi_2}] (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1).
\end{aligned} \tag{15}$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$P(k) = P(r_k, z_k), \quad Q(k) = Q(r_k, z_k), \quad k = 1, 2.$$

Для вычисления электронного гамильтониана в представлении диабатического базиса (15) целесообразно найти матричные представления операторов симметрии (4)–(7) с последующим определением вибронных операторов симметрии [5, 13]. С учетом ортогональности и нормированности базисных состояний (15) мы приходим к представленным ниже результатам.

А. Единичный двухэлектронный оператор (4) в базисе (15) приобретает форму единичной матрицы  $5 \times 5$ .

Б. Вибронный оператор поворота вокруг оси  $z$  на угол  $\varepsilon$  –

$$\begin{aligned}
&\hat{G}_z^{vib}(\varepsilon) = \\
&= \left\| \begin{array}{ccccc} \exp(i\varepsilon) & & & & \\ & \exp(i\varepsilon) & & & \\ & & 1 & & \\ & & & \exp(-i\varepsilon) & \\ & & & & \exp(-i\varepsilon) \end{array} \right\| \hat{C}_q(\varepsilon), \tag{16}
\end{aligned}$$

где  $\hat{C}_q(\varepsilon)q_{\pm} = \exp(\pm i\varepsilon)q_{\pm}$ .

В. Вибронный оператор отражения в плоскости  $xz$  –

$$\hat{Z}_\sigma^{vib} = \left\| \begin{array}{ccc} & & 1 \\ & -1 & \\ & 1 & \\ -1 & & \\ 1 & & \end{array} \right\| \hat{\sigma}_q, \tag{17}$$

где  $\hat{\sigma}_q q_{\pm} = q_{\mp}$ .

Г. Оператор обращения времени –

$$\hat{T} = \left\| \begin{array}{ccc} & & -1 \\ & 1 & \\ -1 & & \\ 1 & & \\ -1 & & \end{array} \right\| \widehat{\text{с.с.}} \tag{18}$$

Вибронная матрица  $5 \times 5$  гамильтониана должна коммутировать с операторами симметрии (16)–(18). Эти требования уменьшают число независимых параметров, которые остаются в искомой вибронной матрице после применения групповых правил отбора для матричных элементов.

### РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ПСЕВДО-ЭФФЕКТ РЕННЕРА ( ${}^1\Pi + {}^3\Sigma^-$ ) $\times \pi$

Правила отбора для электронного гамильтониана в базисе (15) по квантовому числу проекции полного углового момента  $J_z = L_z + S_z$ , а также требования коммутации вибронной матрицы с операторами симметрии (16)–(18) приводят к вибронной матрице следующего вида:

$$\hat{H} = \left\| \begin{array}{ccccc} {}^1\Pi + ar^2 & \alpha & \beta q_- & \delta q_-^2 & cq_-^2 \\ \alpha & {}^3\Sigma^- + br^2 & \gamma q_- & \varepsilon q_-^2 & -\delta q_-^2 \\ \beta q_+ & \gamma q_+ & {}^3\Sigma^- + br^2 & -\gamma q_- & \beta q_- \\ \delta q_+^2 & \varepsilon q_+^2 & -\gamma q_+ & {}^3\Sigma^- + br^2 & -\alpha \\ cq_+^2 & -\delta q_+^2 & \beta q_+ & -\alpha & {}^1\Pi + ar^2 \end{array} \right\|, \tag{19}$$

где  $^1\Pi$ ,  $^3\Sigma^-$ ,  $a, b, c$  – электростатические параметры;  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$  – параметры, обусловленные спин-орбитальным взаимодействием. Отметим, что в двухэлектронной модели параметры  $\alpha, \delta, \varepsilon$  оказываются равными нулю, что является специфичным именно для этой модели. Поэтому мы сохраняем эти параметры в вибронной матрице (19), имея в виду приложения этой матрицы к изучению многоэлектронных систем, содержащих тяжелые, существенно релятивистские атомы.

Вибронная матрица (19) представлена в адиабатическом базисе (15), функции которого соответствуют определенным значениям проекции полного момента на ось линейной молекулы. При отклонении от линейности, т.е. при  $q_{\pm} \neq 0$ , молекулярной группой симметрии является группа  $C_s$ , содержащая тождественную операцию и операцию отражения в плоскости изогнутой трехатомной молекулы и характеризующаяся неприводимыми представлениями  $A'$  и  $A''$ . Поэтому при  $q_{\pm} \neq 0$  вибронная матрица приобретает наиболее простой вид в базисе электронных состояний симметрии  $A'$  и  $A''$ . Этот базис

связан с адиабатическим базисом (15) унитарным преобразованием подобия, зависящим от пространственного положения (от угла  $\chi$ ) плоскости изогнутой молекулы и имеющим вид [14]

$$\Phi = \hat{S}^T \Psi,$$

где вектор-столбцы  $\Phi$  и  $\Psi$  связаны транспонированной матрицей  $\hat{S}$ :

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-i\chi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & \frac{-1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & 0 & 0 \\ \frac{-1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}e^{+i\chi} \end{pmatrix}.$$

При этом преобразованная вибронная матрица не зависит от угла  $\chi$  и имеет блок-диагональный вид (с блоками  $2 \times 2$  и  $3 \times 3$ ):

$$\hat{H} = \hat{S}^T \hat{H} \hat{S} = \begin{pmatrix} ^1\Pi + (a - c)\rho^2 & \alpha + \delta\rho^2 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha + \delta\rho^2 & ^3\Sigma^- + (b + \varepsilon)\rho^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & ^3\Sigma^- + (b - \varepsilon)\rho^2 & \sqrt{2}\gamma\rho & \alpha - \delta\rho^2 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\gamma\rho & ^3\Sigma^- + b\rho^2 & \sqrt{2}\beta\rho \\ 0 & 0 & \alpha - \delta\rho^2 & \sqrt{2}\beta\rho & ^1\Pi + (a + c)\rho^2 \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Действуя оператором отражения  $\hat{Z}_\sigma$  (уравнение (6)) на функции  $\Phi_k$ ,  $k = 1, \dots, 5$ , находим, что базисные функции  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  имеют симметрию  $A''$ , тогда как состояния  $\Phi_3$ ,  $\Phi_4$  и  $\Phi_5$  характеризуются симметрией  $A'$ . Собственные значения (поверхности потенциальной энергии) блока  $2 \times 2$  электронных состояний  $A''$  представляются простыми аналитическими выражениями, в то время как собственные значения блока  $3 \times 3$  электронных состояний  $A'$  являются решениями кубического уравнения и представляются выражениями громоздкого вида, которые мы здесь не приводим.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием вибронная матрица (20) имеет диагональный вид:

$$\hat{H}_{es} = \text{diag} \left[ ^1\Pi + (a - c)\rho^2, \quad ^3\Sigma^- + b\rho^2, \quad ^3\Sigma^- + b\rho^2, \quad ^3\Sigma^- + b\rho^2, \quad ^1\Pi + (a + c)\rho^2 \right].$$

При этом имеется трехкратно вырожденный по проекции спина уровень орбитальной симметрии  $A''$ :

$$U_{2,3,4}(A'') = ^3\Sigma^- + b\rho^2, \quad (21)$$

в то время как двукратно вырожденный в линейной конфигурации  $\Pi$ -терм благодаря орбитальному эффекту Реннера расщепляется на два состояния с орбитальной симметрией  $A'$  и  $A''$  [8]:

$$\begin{aligned} U_1(A'') &= ^1\Pi + (a - c)\rho^2, \\ U_5(A') &= ^1\Pi + (a + c)\rho^2. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, четыре состояния имеют орбитальную симметрию  $A''$  и одно состояние – симметрию  $A'$ . При учете спин-орбитального взаимодействия операторы симметрии (5)–(7) необходимо включают в себя матричные факторы, и в системе имеется два состояния спин-орбитальной симметрии  $A''$  и три –  $A'$ .

Как следует из соотношений (21) и (22), электростатические уровни энергии системы в линейной конфигурации включают в себя двукратно

вырожденный уровень  ${}^1\Pi(A', A'')$  и трехкратный уровень  ${}^3\Sigma^-(3A'')$ . Спин-орбитальное взаимодействие приводит к частичному снятию вырождения, и в линейной конфигурации имеется два двукратно вырожденных уровня и один однократный уровень:

$$\begin{aligned} U_1(A'') &= U_3(A') = \frac{1}{2}({}^1\Pi + {}^3\Sigma^-) + \\ &+ \sqrt{\frac{1}{4}({}^1\Pi - {}^3\Sigma^-)^2 + \alpha^2}, \\ U_2(A'') &= U_5(A') = \frac{1}{2}({}^1\Pi + {}^3\Sigma^-) - \\ &- \sqrt{\frac{1}{4}({}^1\Pi - {}^3\Sigma^-)^2 + \alpha^2}, \quad U_4(A') = {}^3\Sigma^-. \end{aligned} \quad (23)$$

При отклонении от линейной конфигурации термы, имеющие в ней значения, определяемые уравнениями (23), расщепляются, и вырождение снимается полностью. При этом потенциальные кривые состояний различной симметрии,  $A'$  и  $A''$ , могут пересекаться, а состояния одинаковой симметрии могут испытывать квазипересечения. Колебательный угловой момент  $\pi$ -мод обуславливает вращение плоскости молекулы, смешивает состояния симметрий  $A'$  и  $A''$  и генерирует неадиабатические переходы между ними в точках вырождения как при  $\rho = 0$ , так и при  $\rho > 0$  [15, 16].

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119071190017-7).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохов В.М., Полуянов Л.В. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 9; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030140>
2. Полуянов Л.В., Волохов В.М. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100096>
3. Полуянов Л.В., Волохов В.М. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 10; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110061>
4. Ошеров В.И., Полуянов Л.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 5. С. 590.
5. OsheroV V.I., OsheroV M.V., Poluyanov L.V. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 692. P. 232.
6. Poluyanov L.V., Domcke W. // Conical Intersections / Eds. Domcke W., Yarkony D.R., Köeppel H. Adv. Ser. Phys. Chem. 2011. V. 17. P. 117.
7. Poluyanov L.V., Domcke W. // The Jahn-Teller effect / Eds. Köeppel H., Yarkony D.R., Barentzen H. Springer Ser. Chem. Phys. 2009. V. 97. P. 77.
8. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
9. Ошеров В.И., Полуянов Л.В., Ушаков В.Г. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.7868/S0207401X18010107>
10. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974.
12. Вигнер Е. Теория групп. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
13. Poluyanov L.V., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 114101.
14. Köeppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. // Ibid. 1981. V. 74. № 5. P. 2945.
15. Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W. // Ibid. 2007. V. 126. P. 134312.
16. Poluyanov L.V., Domcke W. // Chem. Phys. 2004. V. 301. P. 111.