

01

## Квантово-химическое исследование потенциалов взаимодействия молекул CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> с атомом Rb в основном и электронно-возбужденных состояниях

© В.А. Алексеев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034 Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: vadim-alekseev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

В окончательной редакции 10.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

Представлены результаты квантово-химического исследования потенциалов электронных состояний молекул RbXY<sub>4</sub>, XY<sub>4</sub> = CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>, коррелирующих с основным  $5s^2S_{1/2}$  и возбужденным  $5p^2P_{1/2,3/2}$  состояниями атома Rb. Расчеты выполнены ССП-методом полного активного пространства орбиталей с учетом динамических электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия. Установлено, что характер взаимодействия в состояниях A и A', коррелирующих соответственно с нижним и верхним состояниями дублета Rb ( $5p^2P_{1/2,3/2}$ ) и отвечающих перпендикулярной ориентации p-орбитали Rb относительно оси Rb–X, существенно различен (притяжение или отталкивание) для разных молекул XY<sub>4</sub>, а также зависит от их ориентации относительно оси Rb–X, что объясняется различием в распределении заряда в молекулах XY<sub>4</sub>. С целью оценки точности результатов расчета RbXY<sub>4</sub> выполнены аналогичные расчеты для двухатомной молекулы RbAr с использованием различных базисов. Установлено, что по сравнению с состояниями A и A' потенциал отталкивательного состояния B, которое коррелирует с верхним состоянием дублета и отвечает расположению p-орбитали Rb вдоль оси Rb–X, значительно более чувствителен к размеру базиса. Это связано с точностью учета конфигурационного взаимодействия с состояниями, которые коррелируют с вышележащими состояниями атома и прежде всего с ближайшими по энергии состояниями Rb ( $6s^2S_{1/2}$ ) и Rb ( $4d^2D_{3/2,5/2}$ ).

**Ключевые слова:** щелочные металлы, возбужденные состояния, четырехфтористый углерод, квантовая химия, неэмпирические расчеты.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53293.3458-22

### Введение

В последние годы проводятся активные исследования лазеров на переходах атомов щелочных металлов с оптической накачкой излучением диодных лазеров [1]. Генерация происходит на переходе из нижнего состояния главного резонансного дублета A ( $np^2P_{1/2} \rightarrow ns^2S_{1/2}$ ), где A = Na, K, Rb, Cs и n = 3, 4, 5, 6 соответственно, при оптическом возбуждении верхнего состояния дублета на частоте перехода A ( $np^2P_{3/2} \leftarrow ns^2S_{1/2}$ ). Передача заселенности A ( $np^2P_{3/2}$ )  $\leftarrow$  A( $ns^2P_{1/2}$ ) происходит в результате столкновений с атомами и молекулами газовой смеси. Как правило, рабочая смесь этих лазеров состоит из легкого буферного газа (He, Ar) с добавкой CH<sub>4</sub>; суммарное давление смеси составляет несколько атмосфер. Роль CH<sub>4</sub> состоит в обеспечении быстрой передачи заселенности из накачиваемого состояния в лазерное состояние — по сравнению с атомами инертных газов константа скорости этого процесса для столкновений с CH<sub>4</sub> на несколько порядков выше. Однако, как отмечается в [2], с течением времени на окнах лазерной кюветы образуется налет, что свидетельствует о химическом взаимодействии между щелочным металлом и CH<sub>4</sub>.

Как было установлено в недавних исследованиях [3,4], смеси паров щелочных металлов с CF<sub>4</sub> химически стабильны в интервале температур до 250°C. При этом по сравнению с CH<sub>4</sub> столкновения с CF<sub>4</sub> характеризуются более высокой эффективностью передачи заселенности между состояниями дублета. Так, согласно данным для Rb [5], константа скорости этого процесса для CF<sub>4</sub> более чем в два раза больше. Как отмечается в [3], CF<sub>4</sub> может представлять интерес как альтернатива CH<sub>4</sub> в рабочих смесях этих лазеров.

Первоначально целью данной работы являлся расчет потенциалов состояний RbCF<sub>4</sub>, коррелирующих с основным Rb ( $5s^2S_{1/2}$ ) и электронно-возбужденными состояниями дублета Rb ( $5p^2P_{1/2,3/2}$ ). Стимулом являлись предшествующие экспериментальные исследования спектров поглощения смесей CF<sub>4</sub> с парами Rb и других щелочных металлов [3,4]. Затем для сравнительного анализа были выполнены аналогичные расчеты для других „молекул–пирамид“, включая CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub> и SiF<sub>4</sub>. При одинаковой геометрии эти молекулы характеризуются весьма различным распределением электронной плотности и сравнение результатов может дать ценные

сведения о вкладе электростатического взаимодействия в потенциал взаимодействия атома Rb и молекулы  $XY_4$ . Отметим, что молекула  $RbCH_4$  уже исследовалась с использованием методов квантовой химии [2]. Насколько нам известно, для молекул  $RbSiF_4$  и  $RbSiH_4$  аналогичных исследований не проводилось.

В данной статье также обсуждаются результаты расчетов двухатомной молекулы  $RbAg$ . Электронная структура  $RbAg$  и других молекул  $RbRg$  ( $Rg$  — атом инертного газа) неоднократно исследовалась ранее с использованием методов квантовой химии [6–10]. По сравнению с  $RbXY_4$  расчеты  $RbAg$  значительно менее затратны по времени. В настоящей работе молекула  $RbAg$  использовалась как модельная система для исследования влияния размера базиса на точность расчета. На основании этих результатов оценивалась точность расчета  $RbXY_4$ .

## Детали расчетов

Расчеты проводились с использованием пакета программ OPEN MOLCAS [11]. Энергии электронных состояний с учетом статической составляющей корреляционной энергии электронов рассчитывались ССП-методом полного активного пространства орбиталей CASSCF (complete active space self consistent field). Динамические электронные корреляции учитывались методом теории возмущений CASPT2 (complete active space with second order perturbation theory correction) [12]. Энергии и волновые функции, полученные методом CASSCF/CASPT2, далее использовались программой RASSI (restricted active space state interaction) [13] для расчета энергий с учетом спин-орбитального взаимодействия. Метод основан на преобразовании Дугласа–Кролла релятивистского гамильтониана. Программа RASSI также рассчитывает дипольные моменты и скорости излучательных переходов между молекулярными состояниями.

В расчетах использовались базисы типа ANO-RCC (atomic natural orbital relativistic correlation consistent) с разной степенью контракции — VQZP для атома Rb и VTZP для атомов молекул  $XY_4$  (VQ(T)ZP — valence quadruple (triple) zeta with polarization functions). Базис VTZP использовался также и для атома Rb в расчетах двухатомной молекулы  $RbAg$ . Кроме этого, для  $RbAg$  использовались базисы типа ANO-RCC с наименьшей степенью контракции (в тексте обозначаются LARGE).

Базисы типа ANO-RCC разрабатывались и оптимизировались прежде всего для расчетов методом CASSCF/CASPT2 [14], что и обосновывает их выбор. Отметим, что все три базиса (VTZP, VQZP и LARGE) с достаточной хорошей точностью воспроизводят энергии состояний дублета Rb ( $5p^2P_{1/2,3/2}$ ) (отклонение от эксперимента  $\sim 100\text{ см}^{-1}$ ). Однако точность расчета потенциалов состояний молекулы  $RbXY_4$ , которые коррелируют с Rb ( $5p^2P_{1/2,3/2}$ ), зависит также от точности учета взаимодействия с вышележащими состояниями.

Для соответствующего расчета потребовался бы специализированный расширенный базис для атома Rb, включающий по меньшей мере ближайшие по энергии состояния Rb ( $4d^2D_{3/2,5/2}$ ) и Rb ( $6s^2S_{1/2}$ ). Более детально этот вопрос обсуждается в конце следующего раздела.

Расчеты проводились в симметрии  $C_{1v}$  (элемент симметрии — плоскость, проходящая через ось симметрии молекулы и один из трех атомов Y, образующих плоскость, перпендикулярную оси симметрии) для двух наиболее отличных геометрий молекулы  $RbXY_4$ : а) геометрия *Вершина* — атом Rb находится на оси симметрии со стороны атома Y на вершине пирамиды и б) геометрия *Основание* — атом Rb также находится на оси симметрии, но с обратной стороны пирамиды, т.е. со стороны плоскости, образованной тремя атомами Y. При расчете потенциалов  $RbXY_4$  варьировалось расстояние Rb–X, при этом межъядерные расстояния в молекуле  $XY_4$  были фиксированы и соответствовали равновесным значениям в свободной молекуле.

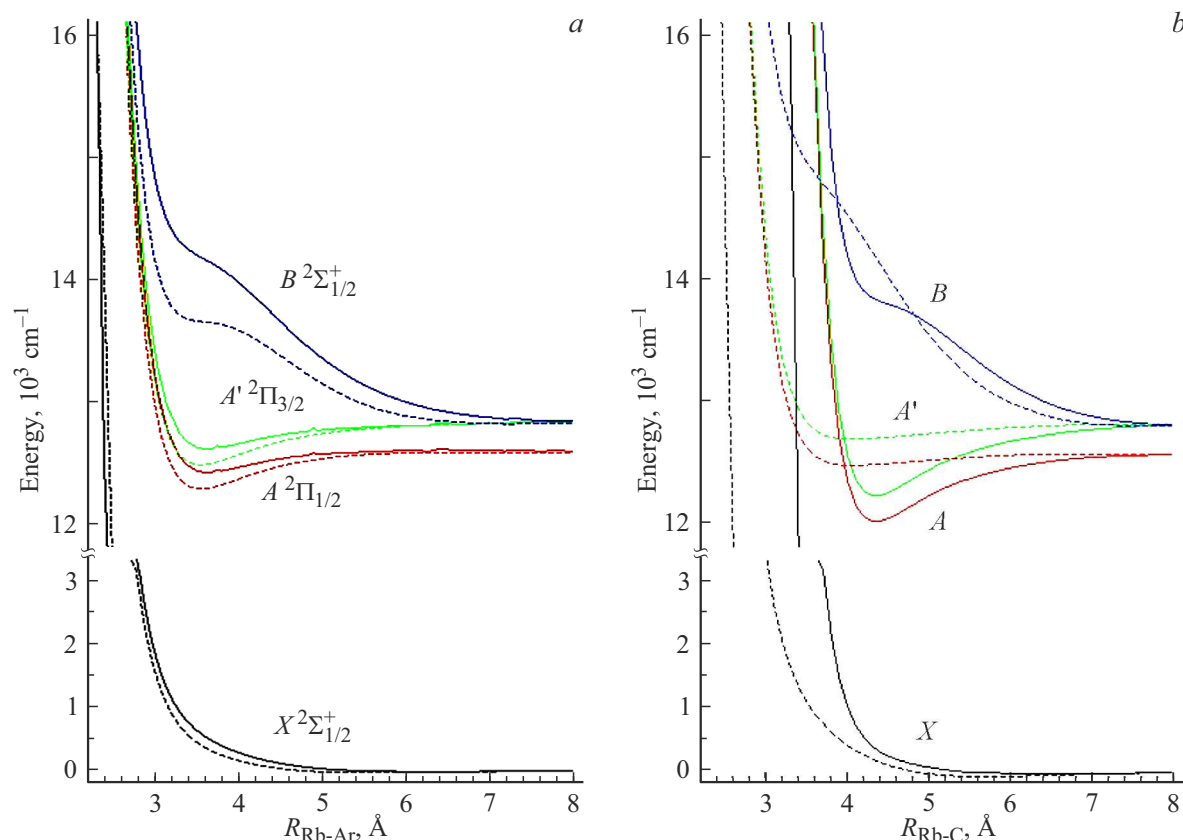
## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены потенциалы электронных состояний молекул  $RbAg$  и  $RbCF_4$ . Обсудим сначала результаты для  $RbAg$ .

Состояния  $RbAg$ , коррелирующие с возбужденными состояниями Rb ( $5p^2P_{1/2}$ ) и Rb ( $5p^2P_{3/2}$ ), различаются ориентацией  $5p$ -орбитали Rb относительно Ag. Состояние  $B(^2\Sigma_{1/2}^+)$  коррелирует с Rb ( $5p^2P_{3/2}$ ) и отвечает ориентации  $5p$ -орбитали вдоль оси сближения атомов. В свою очередь состояния  $A(^2\Pi_{1/2})$  и  $A'(^2\Pi_{3/2})$  коррелируют соответственно с Rb( $5p^2P_{1/2}$ ) и Rb( $5p^2P_{3/2}$ ) и отвечают перпендикулярной ориентации  $5p$ -орбитали. Потенциалы состояний  $A$  и  $A'$  различаются весьма незначительно, поэтому в дальнейшем эти состояния будут рассматриваться как одно состояние, обозначаемое  $A^{(l)}$ .

Состояние  $B$  является отталкивательным, что объясняется доминантной ролью взаимодействия, возникающего при перекрывании орбитали электрона атома Rb с полностью заполненными орбиталями Ag (отталкивание Паули). В состоянии  $A^{(l)}$  отталкивание слабее, так как перекрывание меньше. Для этого состояния доминантным взаимодействием является притяжение атома Ag к ионному остову атома Rb. Как следствие, потенциал состояния  $A^{(l)}$  имеет минимум.

Аналогично молекуле  $RbAg$  доминантным взаимодействием в состоянии  $B$  молекулы  $RbCF_4$  является отталкивание. Это справедливо при любой геометрии сближения атома и молекулы. Однако в состоянии  $A^{(l)}$  характер взаимодействия более чувствителен к геометрии. Как можно видеть из рис. 1,  $b$ , в геометрии *Вершина* состояние  $A^{(l)}$  имеет минимум, тогда как в геометрии *Основание* это состояние является отталкивательным. Рассмотрим более подробно вопрос о влиянии геометрии молекул  $RbXY_4$  на потенциал взаимодействия.



**Рис. 1.** (а) Потенциальные кривые электронных состояний  $RbAr$ , рассчитанные с использованием следующих базисов: (сплошные кривые) VQZP для Rb и VTZP для Ar, (штриховые кривые) LARGE для Rb и Ar. (b) Потенциальные кривые электронных состояний молекулы  $RbCF_4$  в геометрии (сплошные кривые) *Вершина* и (штриховые кривые) *Основание*, рассчитанные с базисом VQZP для атома Rb и базисом VTZP для атомов C и F.

Эффективные заряды на атомах X и Y в молекулах  $XY_4$ . Расчет с использованием подпрограммы LoPror в MOLCAS (см. описание метода в [16]) и базисов ANO-RCC-VTZP для атомов X и Y

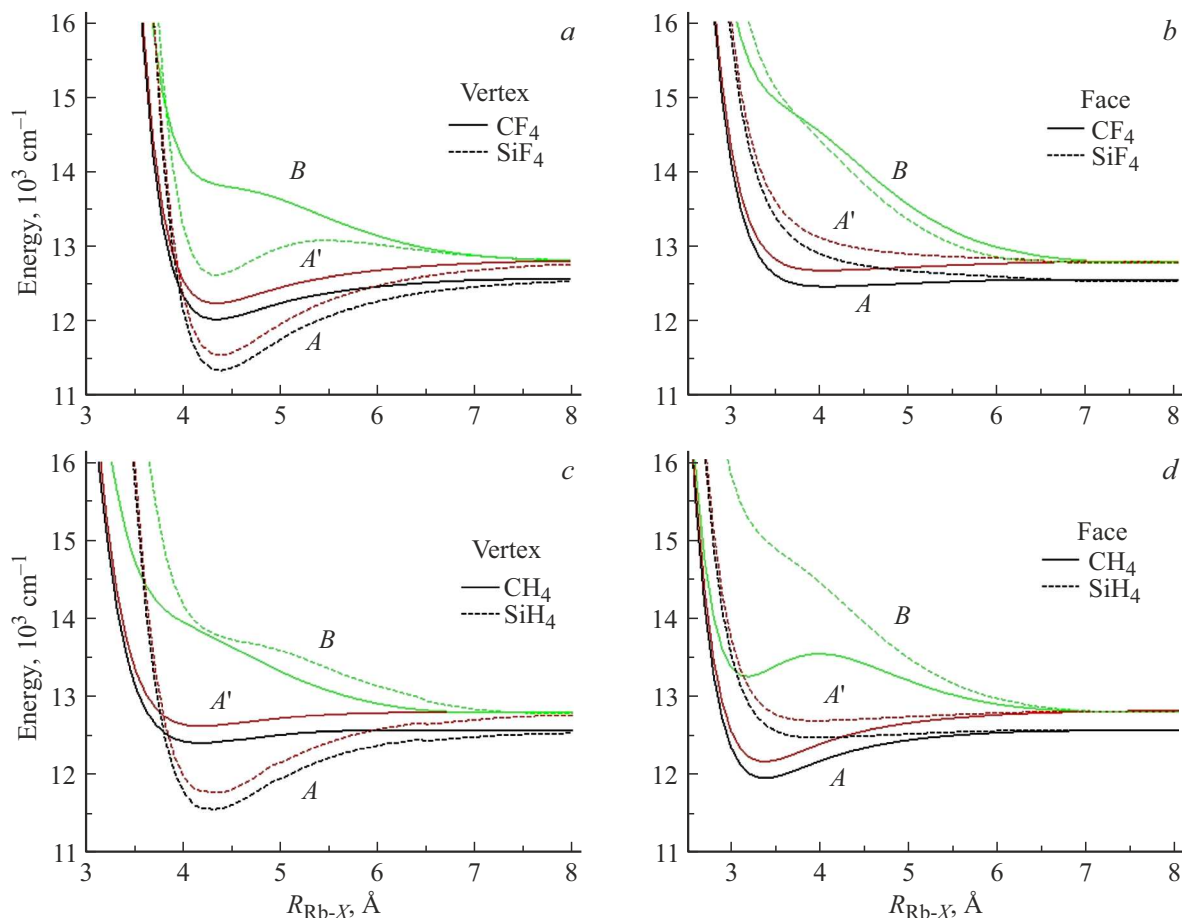
Молекула	Заряд $Q$ на атомах X/Y, ед. заряда электрона	
	$Q_X$	$Q_Y^a$
$CF_4$	1.180	-0.295
$CH_4$	-0.412	0.103
$SiH_4$	0.532	-0.133
$SiF_4$	2.152	-0.538

$$^a Q_Y = -Q_X/4.$$

Потенциалы состояний  $B$  и  $A^{(l)}$  молекул  $RbXY_4$  сравниваются на рис. 2. Как можно видеть, в геометрии *Вершина* глубина потенциальной ямы состояния  $A^{(l)}$  молекулы  $RbCF_4$  (рис. 2,а) существенно больше, чем у молекулы  $RbCH_4$  (рис. 2,с), тогда как для геометрии *Основание* справедливо обратное (рис. 2,б и рис. 2,д соответственно). Качественно этот результат можно объяснить с учетом различия в распределении элек-

тронной плотности в молекулах  $CF_4$  и  $CH_4$ . В области малых расстояний в геометрии *Вершина* доминантным является взаимодействие с ближайшим атомом на вершине пирамиды. В молекулах  $CF_4$  и  $CH_4$  атомы F и H имеют заряд разного знака (таблица). В состоянии  $A^{(l)}$   $p$ -орбиталь Rb расположена перпендикулярно оси Rb–C. Если учесть неполную экранировку заряда ионного остова при такой ориентации  $p$ -орбитали, различие в характере потенциала взаимодействия можно объяснить притяжением ионного остова к отрицательно заряженному атому F в случае  $CF_4$  и соответственно его отталкиванием от положительно заряженного атома H в случае  $CH_4$ . В геометрии *Основание* ситуация меняется на противоположную. Если в центре „треугольника“, образованного атомами F (H), поле положительно (отрицательно) заряженного атома C не полностью экранировано, то взаимодействие полей атома C и ионного остова  $Rb^+$  будет давать положительный (отталкивание) и отрицательный (притяжение) вклад в энергию взаимодействия в случаях  $CF_4$  и  $CH_4$  соответственно.

В целом, сделанные выше выводы подтверждаются результатами расчетов молекул  $RbSiF_4$  и  $RbSiH_4$ . Аналогично молекуле  $CF_4$  молекула  $SiF_4$  имеет сильно полярные связи, причем эффективные заряды на атомах

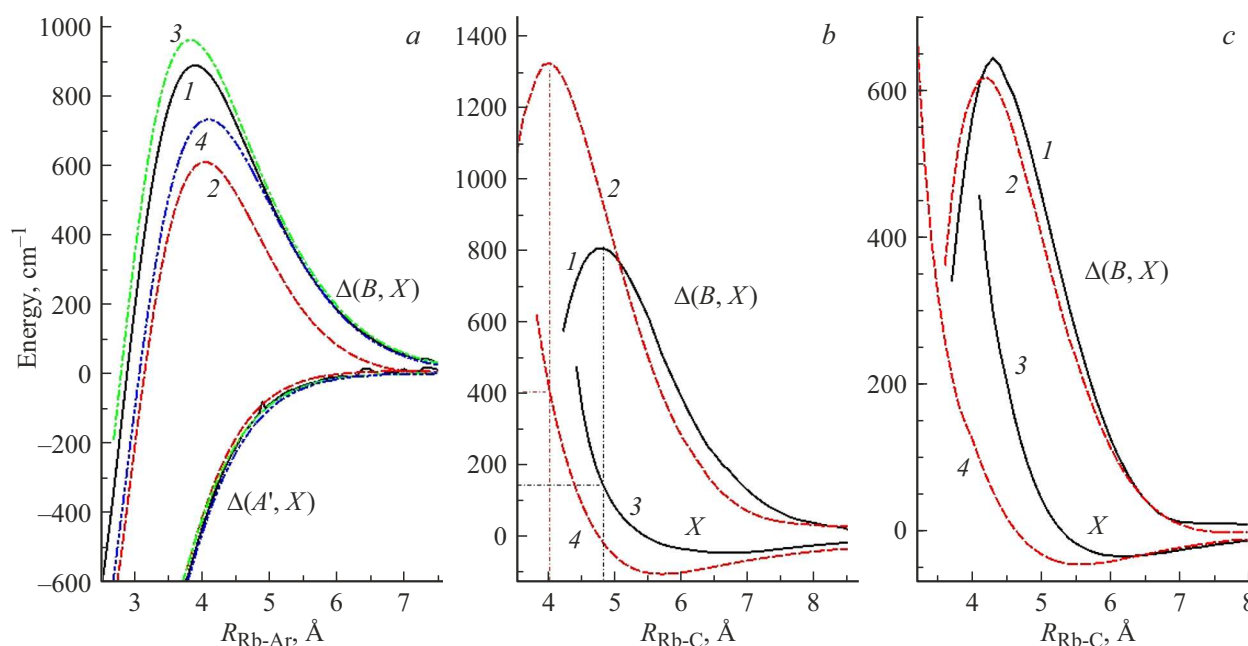


**Рис. 2.** Потенциальные кривые электронных состояний  $A$ ,  $A'$  и  $B$  молекул  $RbXY_4$ , рассчитанные с использованием базиса VQZP для атома Rb и базисов VTZP для атомов C, Si, F и H: (a)  $RbCF_4$  (сплошные кривые) и  $RbSiF_4$  (штриховые кривые), геометрия *Вершина* (Vertex), (b) те же молекулы, геометрия *Основание* (Face); (c)  $RbCH_4$  (сплошные кривые) и  $RbSiH_4$  (штриховые кривые) геометрия *Вершина*, (d) те же молекулы, геометрия *Основание*.

Si и F почти в два раза превышают заряды на атомах C и F (таблица). Потенциалы состояний  $A^{(l)}$  и  $B$  молекул  $RbSiF_4$  и  $RbCF_4$  сравниваются на рис. 2, a (геометрия *Вершина*) и рис. 2, b (геометрия *Основание*). Как можно видеть, различие потенциалов имеет количественный характер. В частности, глубина потенциальной ямы состояния  $A^{(l)}$  молекулы  $RbSiF_4$  в геометрии *Вершина* несколько больше, что можно объяснить большим отрицательным зарядом на атомах F в молекуле  $SiF_4$  (таблица) и соответственно более сильным притяжением к ближайшему атому F ионного остова  $Rb^+$ . В свою очередь, в геометрии *Основание* ситуация меняется на противоположную. Как отмечалось выше, в этой геометрии существенное влияние на потенциал состояния  $A^{(l)}$  оказывает взаимодействие ионного остова  $Rb^+$  с центральным атомом молекулы  $XY_4$ . Поскольку атомы C и Si имеют положительный заряд, взаимодействие будет отталкивательным и при прочих равных условиях (одинаковом расстоянии до атома Rb) более сильным в случае атома Si, так как его заряд больше.

В случае  $RbCH_4$  и  $RbSiH_4$  ситуация существенно отлична от рассмотренной в предыдущем параграфе — в этих молекулах центральные атомы C и Si имеют заряды разного знака (таблица), что соответственно справедливо и для атомов водорода в вершинах тетраэдра. Отметим, что указанное различие в распределении зарядов в молекулах  $SiH_4$  и  $CH_4$  известно из литературы (см., например, результаты неэмпирических расчетов для этих молекул в базе данных [15]).

Потенциалы состояний  $A^{(l)}$  и  $B$  молекул  $RbSiH_4$  и  $RbCH_4$  сравниваются на рис. 2, c и 2, d. Как можно видеть, поведение потенциалов состояний  $A^{(l)}$  этих молекул весьма различно — в геометрии *Вершина* (рис. 2, c) состояние  $A^{(l)}$  молекулы  $RbSiH_4$  имеют сравнительно глубокий минимум, тогда как это состояние молекулы  $RbCH_4$  является отталкивательным. В свою очередь, в геометрии *Основание* справедливо обратное. Эти результаты убедительно подтверждают вывод об определяющем влиянии электростатического взаимодействия на характер (притяжение или отталкивание) потенциала взаимодействия.



**Рис. 3.** (a) Разностные потенциалы  $\Delta(B, X)$  и  $\Delta(A', X)$  молекулы RbAg, рассчитанные с использованием следующих базисов: (1) VQZP для Rb и VTZP для Ag; (2) LARGE для Rb и Ag, (3) VTZP для Rb и Ag; (4) результаты из работы [6]; в масштабе рисунка результаты расчета (1–4) для  $\Delta(A', X)$  почти неразличимы. (b) (1, 2) Разностный потенциал  $\Delta(B, X)$  и (3, 4) потенциал основного состояния молекулы RbCF<sub>4</sub> в геометрии (1, 3) *Вершина* и (2, 4) *Основание*; (c) то же самое для молекулы RbCH<sub>4</sub>.

Представляет интерес вопрос о точности полученных результатов. Расчеты многоатомных молекул RbXY<sub>4</sub> весьма затратны по времени, что затрудняет использование базисов с большим числом базисных функций. Для оценки точности мы использовали косвенный метод. Для сравнительного анализа были выполнены расчеты молекулы RbAg с использованием разных базисов, включая ту же самую пару базисов (VQZP для Rb и VTZP для Ag), которая использовалась для молекул RbXY<sub>4</sub>. Обсудим эти результаты (рис. 1, a и рис. 3, a) более подробно.

На рис. 1, a представлены результаты расчетов потенциалов молекулы RbAg с базисами с наименьшим сжатием (LARGE). Как можно видеть из рис. 1, a, потенциальные кривые, полученные с этими базисами, располагаются несколько ниже кривых, рассчитанных с VQZP/VTZP.

Представляет интерес сравнить результаты с базисом LARGE с имеющимися в литературе. Для состояния X расчет с этим базисом дает  $R_e = 5.60 \text{ \AA}$  и  $D_e = 30 \text{ cm}^{-1}$ , согласно литературным данным  $R_e = 5.82 \text{ \AA}$  и  $D_e = 49 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Приведем также результаты для состояний A и A':  $R_e(A, A') = 3.55 \text{ \AA}$ ,  $D_e(A) = 310 \text{ cm}^{-1}$  и  $D_e(A') = 350 \text{ cm}^{-1}$ ; согласно результатам [6]  $R_e(A, A') = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $D_e(A) = 255.2$  и  $D_e(A') = 315.7 \text{ cm}^{-1}$ . Учитывая, что рассматриваемые состояния являются слабосвязанными, согласие можно охарактеризовать как удовлетворительное.

Форма полосы молекулярного поглощения на коротковолновом крыле линии D<sub>2</sub> определяется разностным

потенциалом  $\Delta(B, X) = E(B) - E(X)$ ; в свою очередь длинноволновые крылья линий D<sub>2</sub> и D<sub>1</sub> определяются разностными потенциалами  $\Delta(A', X) = E(A') - E(X)$  и  $\Delta(A, X) = E(A) - E(X)$  соответственно. Отметим, что различие  $\Delta(A', X)$  и  $\Delta(A, X)$  весьма незначительно.

Зависимости  $\Delta(B, X)$  и  $\Delta(A', X)$  от межъядерного расстояния представлены на рис. 3, a, b (для удобства сравнения из энергий  $\Delta(B, X)$  и  $\Delta(A', X)$  вычтена асимптотическая энергия состояний B и A', равная энергии Rb(5p<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)). Как можно видеть, в области  $R > 3 \text{ \AA}$  разностный потенциал  $\Delta(A', X)$  слабо зависит от выбранной пары базисов. Это объясняется случайным „компенсационным эффектом“ — близостью значений изменения энергии верхнего и нижнего состояний при смене базиса.

В отличие от  $\Delta(A', X)$  разностный потенциал  $\Delta(B, X)$  более чувствителен к выбранному базису. Согласно результатам, на рис. 3, a максимальные значения разностного потенциала составляют  $\Delta(B, X)_{\max} = 605, 885$  и  $955 \text{ cm}^{-1}$  для LARGE/LARGE, VQZP/VTZP и VTZP/VTZP соответственно. При этом для базисов с меньшим сжатием величина  $\Delta(B, X)_{\max}$  меньше, чем для базисов с большим сжатием. Отметим, что расчеты молекулы RbHe с использованием базисов различного размера выявили аналогичные тенденции [10].

Величина  $\Delta(B, X)_{\max}$  определяет положение коротковолнового максимума полосы поглощения молекул RbAg на голубом крыле линии D<sub>2</sub>. В спектре эта особенность располагается на длине волны 755 nm, что соответствует  $\Delta(B, X)_{\max} \sim 425 \text{ cm}^{-1}$ . Таким обра-

зом, отклонение приведенного выше расчетного значения  $\Delta(B, X)_{\max}^{\text{VQZP/VTZP}}$  от экспериментального составляет  $885 - 425 = 460 \text{ см}^{-1}$ . Эту величину можно использовать для оценки точности разностных потенциалов молекулы  $\text{RbCF}_4$ , рассчитанных с использованием той же самой пары базисов VQZP/VTZP.

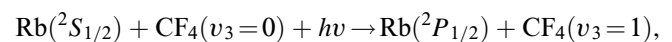
Согласно результатам расчетов, в геометрии *Вершина* максимум разностного потенциала  $\Delta(B, X)$  молекулы  $\text{RbCF}_4$  находится в области  $R_{\max} \sim 4.8 \text{ \AA}$  и в геометрии *Основание* —  $R_{\max} \sim 4.0 \text{ \AA}$  (рис. 3, *b*). Энергия сталкивающихся частиц, которая необходима для достижения  $R_{\max}$ , соответствует энергии в точке пересечения потенциала основного состояния с вертикальной линией, проходящей через  $R_{\max}$ . Как можно видеть из рис. 3, *b*, для двух геометрий столкновения эти энергии различаются в несколько раз:  $\sim 140 \text{ см}^{-1}$  (*Вершина*) и  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$  (*Основание*). Для сравнения средняя тепловая энергия частицы при  $T = 250^\circ\text{C}$  (температура, при которой измерялись спектры поглощения смеси  $\text{Rb}/\text{CF}_4$  в [3]) составляет  $360 \text{ см}^{-1}$ ; полная кинетическая энергия двух частиц при столкновении в два раза больше. Таким образом, для достижения  $R_{\max}$  в геометрии *Вершина* достаточно перехода  $\sim 20\%$  полной кинетической энергии в потенциальную, тогда как в геометрии *Основание* — более половины. Последнее возможно только при малых значениях прицельного параметра, поэтому такие столкновения сравнительно маловероятны.

Из сказанного выше следует, что в первом приближении спектр поглощения  $\text{RbCF}_4$  на голубом крыле резонансного дублета можно рассматривать как суперпозицию двух полос, одна из которых имеет коротковолновую границу (геометрия *Вершина*), а вторая (геометрия *Основание*) простирается в более коротковолновую область. При температуре эксперимента в [3] последняя компонента может и не иметь четкой границы, так как доля столкновений, отвечающих достижению области  $R \leq R_{\max}$ , сравнительно мала (другими словами, по мере удаления от резонансной линии интенсивность поглощения плавно спадает до нулевого значения). Для более детального обсуждения этого вопроса требуется математическое моделирование спектров.

Согласно результатам расчетов потенциалов молекулы  $\text{RbCF}_4$  с использованием базисов VQZP/VTZP, максимальное значение разностного потенциала составляет  $\Delta(B, X)_{\max} \sim 805$  и  $1320 \text{ см}^{-1}$  в геометрии *Вершина* и *Основание* соответственно. Как показано выше, в случае молекулы  $\text{RbAr}$  величина  $\Delta(B, X)_{\max}$ , рассчитанная с использованием той же самой пары базисов, завышена на  $460 \text{ см}^{-1}$ . С учетом этой поправки  $\Delta(B, X)_{\max} \sim 335$  и  $860 \text{ см}^{-1}$  в геометрии *Вершина* и *Основание* соответственно. Обратимся теперь к экспериментальному спектру.

Максимум в спектре поглощения молекул  $\text{RbCF}_4$  на голубом крыле линии  $D_2$  находится в области  $500 \text{ см}^{-1}$ , причем по сравнению со спектром  $\text{RbAr}$  максимум выражен слабее (в смысле соотношения интенсивностей

максимума и „пьедестала“) и его полуширина значительно больше [3]. Это вполне ожидаемо, так как мы рассматриваем только две наиболее отличные геометрии, а в экспериментальном спектре представлены вклады от различных промежуточных геометрий. Заметим далее, что в спектре  $\text{RbAr}$  практически нет поглощения в области энергий выше коротковолнового максимума, тогда как в спектре  $\text{RbCF}_4$  поглощение наблюдается вплоть до энергий  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$  от резонансной линии  $D_2$ . В целом, поглощение в этой области является ожидаемым и может быть отнесено к геометриям, близким к геометрии *Основание* (см. выше). Отметим, что в указанной области однозначное отнесение поглощения затруднено вследствие перекрытия с полосой, отвечающей процессу парного возбуждения [3]



максимум этой полосы располагается вблизи  $1050 \text{ см}^{-1}$ .

Для сравнения с  $\text{RbCF}_4$  (рис. 3, *b*) на рис. 3, *c* представлены результаты расчета  $\Delta(B, X)$  и потенциала основного состояния  $\text{RbCH}_4$ . Эта молекула исследовалась ранее с использованием методов *ab initio* [2]. Как можно видеть из рис. 3, *c*, в отличие от  $\text{RbCF}_4$  (рис. 3, *b*) значения  $\Delta(B, X)_{\max}$  в геометриях *Вершина* и *Основание* приблизительно одинаковы. Аналогичный результат был получен в [2]. Приведем также абсолютные значения  $\Delta(B, X)_{\max}$ :  $839 \text{ см}^{-1}$  [2],  $640$  и  $615 \text{ см}^{-1}$  для геометрий *Вершина* и *Основание* соответственно (настоящая работа) и  $388 \text{ см}^{-1}$  (эксперимент [17]). Для достижения лучшего согласия с экспериментом необходимы расчеты с использованием расширенного базиса для атома Rb, включающего состояния, лежащие выше  $\text{Rb}(5p \ ^2P_{1/2,3/2})$ . Заметим в связи с этим следующее.

Как можно видеть из рис. 1 и 2, потенциал состояния  $B$  имеет особенность в форме перегиба или даже локального минимума, располагающуюся приблизительно в той же самой области межъядерного расстояния, где находится максимум разностного потенциала  $\Delta(B, X)$ . Эта особенность неоднократно обсуждалась ранее [6–10]. Отклонение от плавного роста энергии отталкивания при уменьшении межъядерного расстояния связано с конфигурационным взаимодействием состояния  $B$  с вышележащими состояниями той же симметрии ( $^2\Sigma^+$  в случае двухатомной молекулы  $\text{RbAr}$ ). В частности, этой симметрией обладает одно из состояний, коррелирующих с  $\text{Rb}(4d \ ^2D_{3/2,5/2})$ , а также состояние, коррелирующее с  $\text{Rb}(6s \ ^2S_{1/2})$ . Энергетический зазор между  $\text{Rb}(5p \ ^2P_{3/2})$  и указанными состояниями составляет  $6540$  и  $7318 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Для учета конфигурационного взаимодействия базис для атома Rb должен включать эти состояния и правильно описывать их энергии. Однако это частично выполняется лишь для базиса LARGE: при использовании этого базиса положение  $\text{Rb}(6s \ ^2S_{1/2})$  относительно  $\text{Rb}(5p \ ^2P_{3/2})$  воспроизводится с погрешностью  $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ , тогда как с базисами VQZP и VTZP расчетные значения превышают



экспериментальное на 4470 и 7980 см<sup>-1</sup> соответственно. Фактически наблюдаемая зависимость  $\Delta(B, X)$  от базиса (рис. 3, а) в значительной степени является следствием различия в значении энергетического зазора между взаимодействующими состояниями.

## Заключение

В данной работе представлены результаты расчетов потенциалов взаимодействия молекул XY<sub>4</sub> (CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub>) с атомом Rb в основном и электронно-возбужденных состояниях. Расчеты проводились для двух геометрий сближения атома и молекулы — *Основание* и *Вершина*. Установлено, что коррелирующее с Rb ( $5p\ ^2P_{3/2}$ ) состояние  $B(^2\Sigma_{1/2}^+)$  является отталкивательным при любой геометрии сближения атома и молекулы. В свою очередь, состояния  $A(^2\Pi_{1/2})$  и  $A'(^2\Pi_{3/2})$ , коррелирующие соответственно с нижним и верхним состояниями дублета Rb ( $5p\ ^2P_{1/2,3/2}$ ), могут быть как связанными, так и отталкивательными. Для молекул CF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> потенциальные кривые имеют минимум в геометрии *Вершина*, тогда как в случае CH<sub>4</sub> связанному состоянию отвечает геометрия *Основание*. Это различие объяснено различием в распределении заряда: в молекулах CF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> центральный атом имеет положительный заряд, а атомы в вершинах пирамиды имеют избыточный отрицательный заряд; для CH<sub>4</sub> справедливо обратное — избыточный отрицательный заряд сосредоточен на центральном атоме.

С целью оценки точности расчетов молекул RbXY<sub>4</sub> в данной работе были выполнены расчеты потенциалов электронных состояний двухатомной молекулы RbAg с использованием различных базисных функций. Было установлено, что размер базиса слабо влияет на разностный потенциал  $\Delta(A^{(i)}, X) = E(A^{(i)}) - E(X)$ , который определяет форму красного крыла линии  $D_{1(2)}$ , тогда как разностный потенциал  $\Delta(B, X) = E(B) - E(X)$ , от которого зависит спектр на голубом крыле линии  $D_2$ , наоборот, весьма чувствителен к базису. Анализ результатов показал, что это связано с конфигурационным взаимодействием состояния  $B$  с молекулярными состояниями такой же симметрии, коррелирующими с вышележащими состояниями Rb и прежде всего Rb ( $6s\ ^2S_{1/2}$ ) и Rb ( $4d\ ^2D_{3/2,5/2}$ ), которые являются ближайшими по энергии.

## Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке университета ИТМО из средств проекта „5–100“.

## Конфликт интересов

Автор заявляет отсутствие конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G.A. Pitz, M.D. Anderson. Appl. Phys. Rev., **4** (4), 041101 (2017). DOI: 10.1063/1.5006913
- [2] M.C. Heaven. Proc. SPIE, **8238**, 823808 (2012). DOI: 10.1117/12.912930
- [3] V.A. Alekseev, A.A. Pastor, A.S. Pazgalev, P.A. Petrov, P.Yu. Serdobintsev, T.A. Vartanyan. JQSRT, **258**, 107339 (2021). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107339
- [4] В.А. Алексеев, А.А. Пастор, П.Ю. Сердобинцев, Т.А. Вартамян. Письма ЖЭТФ, **114** (2), 60 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821140020 [V.A. Alekseev, A.A. Pastor, P.Yu. Serdobintsev, T.A. Vartanyan. JETP Lett., **114** (2), 65 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021140034].
- [5] M.D. Rotondaro, G.P. Perram. Phys. Rev. A, **57** (4), 4045(1998). DOI: 10.1103/PhysRevA.57.4045
- [6] L. Blank, D.E. Weeks, G.S. Kedziora. J. Chem. Phys., **136** (12), 124315 (2012). DOI: 10.1063/1.3696377
- [7] J. Dhiflaoui, H. Berriche, M.C. Heaven. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **49** (20), (2016) 205101. DOI: 10.1088/0953-4075/49/20/205101
- [8] J. Dhiflaoui, M. Bejaoui, H. Berriche. Eur. Phys. J. D, **71**, 331 (2017). DOI: 10.1140/epjd/e2017-70576-1
- [9] A.R. Sharma, D.E. Weeks. Phys. Chem. Chem. Phys., **20** (46), 29274 (2018). DOI: 10.1039/C8CP05550E
- [10] L.A. Blank, A.R. Sharma, D.E. Weeks. Phys. Rev. A, **97** (3), 032705 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevA.97.032705
- [11] I.F. Galván *et al.* J. Chem. Theory Comput., **15** (11), 5925 (2019). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00532
- [12] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, L. Serrano-Andres. Chem. Phys. Lett., **288** (2–4), 299306 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00252-8
- [13] P.-Å. Malmqvist, B.O. Roos, B. Schimmelpfennig. Chem. Phys. Lett., **357** (3–4), 230 (2002). DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00498-0
- [14] B.O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark. J. Phys. Chem. A, **108** (15), 2851(2004). DOI: 10.1021/jp031064
- [15] *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, [Электронный ресурс]. URL: <http://cccbdb.nist.gov/>
- [16] L. Gagliardi, R. Lindh, G. Karlström. J. Chem. Phys., **121** (10), 4494 (2004). DOI: 10.1063/1.1778131
- [17] S.-Y. Ch'en, J. Jefimenko. J. Chem. Phys., **26** (2), 256 (1957). DOI: 10.1063/1.1743281