

ISSN 0021-3411

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

6·2007

ИЗДАНИЕ
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 539.194

М.А. БУЛДАКОВ, Е.В. КОРЮКИНА, В.Н. ЧЕРЕПАНОВ, Ю.Н. КАЛУГИНА

ФУНКЦИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛ MeH ($Me = Li, Na, K$)

Проведены теоретические расчеты функций дипольного момента основных электронных состояний молекул LiH , NaH и KH на малых межъядерных расстояниях. На основании этих расчетов получены функции дипольного момента рассматриваемых молекул в широком диапазоне изменений межъядерных расстояний. Для этого была использована интерполяция кубическим сплайном рассчитанных в данной работе и известных *ab initio* значений функций дипольного момента.

Введение

Гидриды щелочных металлов представляют интерес как с практической, так и с общезначимой точки зрения. Во-первых, гидриды легких щелочных металлов MeH широко распространены в межзвездных газопылевых облаках [1–5], квазарах [6] и атмосферах крупных планет солнечной системы, таких, как Юпитер и Сатурн [7]. Во-вторых, гидриды щелочных металлов широко используются в органическом и неорганическом синтезе (см., например, [8–10]). Кроме того, изучение гомологического ряда гидридов металлов позволяет проследить закономерности изменения физико-химических свойств этих молекул по мере утяжеления атома щелочного металла.

Дипольный момент является одним из важнейших параметров, определяющих электрические и оптические свойства молекул. В адиабатическом приближении дипольный момент двухатомной молекулы является функцией $\mu(R)$ ее межъядерного расстояния R . В настоящее время степень изученности функции $\mu(R)$ гидридов щелочных металлов существенно различна. Функция дипольного момента молекулы LiH исследована достаточно хорошо [11–17], в то время как исследованию функции $\mu(R)$ других гидридов посвящено лишь небольшое количество работ (NaH [18–20], KH [20, 21], RbH [20, 22] и CsH [20]).

Вместе с тем следует отметить, что в области малых межъядерных расстояний известна только полуэмпирическая функция дипольного момента молекулы LiH [17]. В связи с этим, расчет функций дипольного момента молекул в этой области межъядерных расстояний представляет интерес как для формирования представления о поведении функции дипольного момента во всем диапазоне изменений межъядерных расстояний, так и для коррекции полуэмпирических методов.

Таким образом, целью данной работы является расчет функций дипольного момента молекул LiH , NaH и KH в области малых межъядерных расстояний и построение на их основе функций $\mu(R)$ в широком диапазоне изменений R .

1. Теоретический метод

При расчете функции дипольного момента гидридов щелочных металлов использован метод, примененный нами ранее для вычисления функции дипольного момента на малых межъядерных расстояниях молекул HF , HCl , HBr [23] и OH [24]. В основу этого метода положена модель объединенного атома [25]. Это атом, который получился бы при сведении ядер молекулы в одну точку. Тогда молекулам LiH , NaH и KH соответствуют объединенные атомы Be , Mg и Ca . Очевидно, что электронная энергия молекулы при $R = 0$ (за вычетом энергии отталкивания ядер) равна энергии объединенного атома. Соответствие электронных термов молекулы и термов объединенного атома определяется правилами корреляции. На малых межъядерных расстояниях собственные функции и собственные значения электронного гамильтониана молекулы близки к собственным функциям и собственным значениям гамильтониана объединенного атома, которые и могут быть использованы в качестве хорошего нулевого приближения при решении молекулярной задачи. Таким образом, суть используемой модели объединенного атома состоит в том, что в молекулярном гамильтониане H (за вычетом энергии взаимодействия ядер) выделяется гамильтониан объединенного атома H_U , а оставшиеся операторы объявляются оператором возмущения V :

$$H = H_U + V, \quad (1)$$

где

$$H_U = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_U}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}; \quad (2)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{Z_U}{r_i} - \frac{Z_a}{r_{ia}} - \frac{Z_b}{r_{ib}} \right\} = \sum_{i=1}^N V(r_i, R, \theta_i, \phi_i). \quad (3)$$

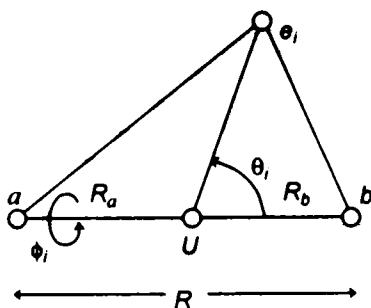


Рис. 1. Используемая система координат. Ось z совпадает с осью молекулы и направлена от атома a к атому b

В формулах (2) и (3) N – число электронов в молекуле; r_i – расстояние между i -м электроном и ядром объединенного атома U ; r_{ia} , r_{ib} – расстояния между i -м электроном и ядрами a и b ; Z_a и Z_b – заряды атомов a и b , а $Z_U = Z_a + Z_b$ – заряд объединенного атома (рис. 1). Очевидно, что при $R \rightarrow 0$ оператор возмущения $V \rightarrow 0$, так как r_{ia} , $r_{ib} \rightarrow r_i$.

Тогда в первом порядке теории возмущений функция дипольного момента молекулы на малых межъядерных расстояниях может быть записана в виде

$$\mu(R) = 2 \sum_m \frac{V_{0m} \mu_{0m}}{E_0 - E_m}, \quad (4)$$

где V_{0m} и μ_{0m} – матричные элементы оператора возмущения и оператора дипольного момента молекулы на волновых функциях основного Ψ_0 и возбужденных Ψ_m состояний объединенного атома, а E_0 и E_m – энергии этих состояний.

Согласно работам [23, 24], с использованием формализма неприводимых сферических тензорных операторов в случае рассматриваемых нами разрешенных переходов $n_1 s^2 {}^1S \rightarrow n_1 s^1 n_2 p^1 P$ ($|\alpha L S M_L\rangle \equiv |0\rangle \rightarrow |\alpha' L' S' M'_L\rangle \equiv |m\rangle$) для объединенных атомов Be, Mg и Ca выражения для матричных элементов операторов возмущения и дипольного момента в (4) приводятся к виду

$$V_{0m} = \frac{2}{\sqrt{3}} \langle R_{n_1 l_1} \| Z_a f_1(r, R_a) - Z_b f_1(r, R_b) \| R_{n_2 l_2} \rangle; \quad (5)$$

$$\mu_{0m} = \sqrt{\frac{2}{3}} \langle R_{n_1 l_1} \| r \| R_{n_2 l_2} \rangle, \quad (6)$$

где $R_a = \frac{R Z_b}{Z_U}$, $R_b = \frac{R Z_a}{Z_U}$, $R = R_a + R_b$, а функция $f_1(s, t)$ описывается следующим выражением:

$$f_1(s, t) = \begin{cases} \frac{s}{t^2}, & s < t, \\ \frac{t}{s^2}, & s \geq t. \end{cases}$$

При этом радиальные волновые функции объединенного атома R_{n_l} (n_1 , l_1 и n_2 , l_2 – главные и орбитальные квантовые числа состояния электрона в начальном и конечном состоянии соответственно) рассчитывались методом Хартри – Фока с помощью программы *ab initio* расчета волновых функций и энергий [26]. Для вычисления радиальных интегралов (5) и (6) использовался численный метод [27], позволяющий с высокой точностью рассчитать интеграл от функции, заданной в неравноотстоящих точках.

2. Обсуждение результатов

В данной работе рассчитаны функции дипольного момента $\mu(R)$ молекул LiH, NaH и KH в области малых межъядерных расстояний (рис. 2), при этом функции основного $n_1s^2\ ^1S$ - и возбужденных $n_1s^1n_2p\ ^1P$ -состояний объединенных атомов Be, Mg и Ca – соответственно для молекул

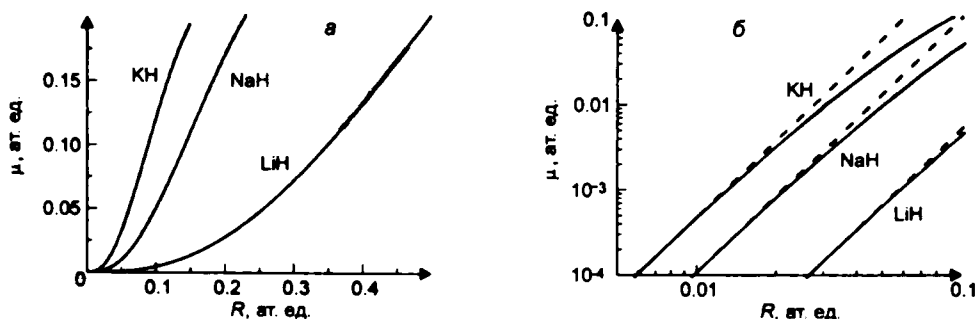


Рис. 2. Рассчитанные функции дипольного момента молекул LiH, NaH и KH для малых R : а – линейная шкала; б – логарифмическая шкала. Сплошные линии – *ab initio* расчет, штриховые линии – расчет по асимптотической формуле $\mu(R) = AR^3$

LiH, NaH и KH (учтены вклады в дипольный момент возбужденных электронных состояний $n_2 \leq 9$). Анализ сходимости ряда (4) показывает, что учет возбужденных состояний до $n_2 = 9$ (таблица) обеспечивает достаточную точность расчета функции дипольного момента рассматриваемых молекул в исследуемом диапазоне межъядерного расстояния. В данной работе знак функции дипольного момента молекул гидридов MeH соответствует полярности Me^+H^- .

Сходимость функции дипольного момента
(все величины в ат. ед.)

n_2	$\mu(R)$ при $R = 0,01$		
	LiH	NaH	KH
2	$0,2219 \cdot 10^{-5}$	-	-
3	$0,3431 \cdot 10^{-6}$	$0,8235 \cdot 10^{-4}$	-
4	$0,1045 \cdot 10^{-6}$	$0,1456 \cdot 10^{-4}$	$0,3720 \cdot 10^{-3}$
5	$0,4686 \cdot 10^{-7}$	$0,5108 \cdot 10^{-5}$	$0,5641 \cdot 10^{-4}$
6	$0,2413 \cdot 10^{-7}$	$0,2398 \cdot 10^{-5}$	$0,2190 \cdot 10^{-4}$
7	$0,1451 \cdot 10^{-7}$	$0,1320 \cdot 10^{-5}$	$0,1026 \cdot 10^{-4}$
8	$0,9041 \cdot 10^{-8}$	$0,8117 \cdot 10^{-6}$	$0,5668 \cdot 10^{-5}$
9	$0,6355 \cdot 10^{-8}$	$0,5330 \cdot 10^{-6}$	$0,3467 \cdot 10^{-5}$

Анализ рис. 2 показывает, что в области малых межъядерных расстояний функция дипольного момента гидридов щелочных металлов возрастает с увеличением заряда объединенного атома. И как видно из рис. 2, б, асимптотическое поведение $\mu(R) = AR^3$ [28] при $R \rightarrow 0$ хорошо выполняется. При этом рассчитанные коэффициенты A равны 5,35; 106,5 и 475 ат. ед. для молекул LiH, NaH и KH соответственно. Отметим, что значение теоретического коэффициента A для молекулы LiH близко к значению коэффициента $A = 8,3$ ат. ед., полученному ранее полуэмпирическим методом в работе [17].

Из рис. 2 следует, что границы применимости кубической зависимости функции $\mu(R)$ уменьшаются с увеличением заряда объединенного атома. Как следствие, область применимости предложенного метода расчета функции дипольного момента молекул, по всей видимости, также будет уменьшаться с ростом Z_U . В данной работе области достоверных значений функций дипольного момента выбирались из условия, чтобы рассчитанные функции $\mu(R)$ исследуемых молекул не отклонялись от кубической зависимости $\mu(R) = AR^3$ более чем на $\sim 10\%$. Исходя из этого условия, получены следующие границы применимости метода расчета функции $\mu(R)$ на малых межъядерных расстояниях: $R \leq 0,08$; 0,03 и 0,02 ат. ед. для молекул LiH, NaH и KH соответственно (рис. 2, б).

Рассчитанные в данной работе функции дипольного момента гидридов щелочных металлов использованы для построения полной функции дипольного момента (рис. 3 – 5). Для этого значения $\mu(R)$ на малых межъядерных расстояниях сшивались кубическим сплайном с известными *ab initio* значениями функции в окрестности равновесных межъядерных расстояний R_e и больших R из работ [16] (LiH) и [20] (NaH и KH).

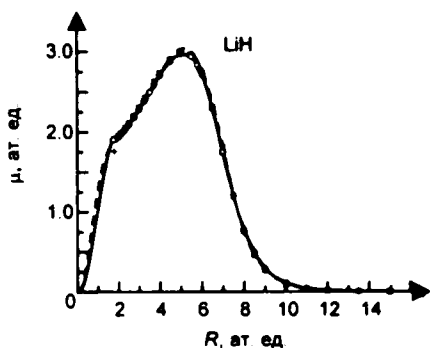


Рис. 3. Полная функция дипольного момента молекулы LiH. Сплошная линия – данная работа; пунктирная линия – полуэмпирическая функция [17]; кружки – *ab initio* расчет [16]; квадраты – *ab initio* расчет [15], кресты – *ab initio* расчет [14]

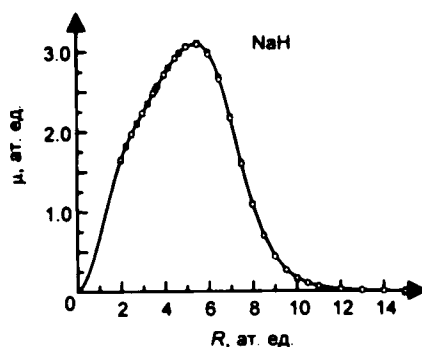


Рис. 4. Полная функция дипольного момента молекулы NaH. Сплошная линия – данная работа; квадраты – *ab initio* расчет [18]; кружки – *ab initio* расчет [20]

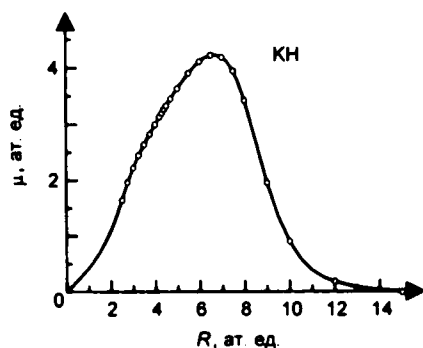


Рис. 5. Полная функция дипольного момента молекулы KH. Сплошная линия – данная работа; кружки – *ab initio* расчет [20]

Заключение

Проведенные теоретические расчеты позволили найти закономерности поведения функций дипольного момента гидридов LiH, NaH и KH на малых межъядерных расстояниях. Анализ полученных результатов показал, что найденные закономерности поведения функции дипольного момента гидридов щелочных металлов имеют тот же характер, что и для галогеноводородов [23], но с тем отличием, что для гидридов зависимость функции $\mu(R)$ от заряда объединенного атома более сильная. Кроме того, на основе проведенных расчетов были получены функции дипольного момента исследуемых молекул в широком диапазоне межъядерных расстояний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirby K. and Dalgarno A. // *Astrophys. J.* – 1978. – V. 224. – No. 2. – P. 444–447.
2. Czarny J., Felenbok P., and Roueff E. // *Astron. Astrophys.* – 1987. – V. 118. – No. 1. – P. 155–158.
3. Galli D. and Palla F. // *Astron. Astrophys.* – 1998. – V. 335. – No. 2. – P. 403–420.
4. Bougleux E. and Galli D. // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* – 1997. – V. 288. – P. 638–648.
5. Tsuji T. // *A & A* – 1973. – V. 23. – P. 411–431.
6. Combes F. and Wiklind T. // *Astron. Astrophys.* – 1998. – V. 334. – No. 3. – P. L81–L84.
7. Weisstein E. W. and Serabyn E. // *Icarus*. – 1996. – V. 123. – No. 1. – P. 23–36.

8. Fan Y., Li W., Zou Y., et al. // *J. Nanopart. Research.* – 2006. – DOI 10.1007/s11051-005-9064-3.
9. Anderson A.J., Nicholson J.M., Bakare Q., et al. // *J. Comb. Chem.* – 2004. – V. 6. – No. 6. – P. 950–954.
10. Schmidt B. and Pohler M. // *Org. Biomol. Chem.* – 2003. – V. 1. – No. 14. – P. 2512–2517.
11. Wharton C.L., Gold L.P., and Klemperer W. // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 37. – No. 9. – P. 2149–2150.
12. Norris W.G. and Klemperer W. // *J. Chem. Phys.* – 1958. – V. 28. – No. 4. – P. 749.
13. Gerratt J. and Mills I.M. // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – No. 4. – P. 1719–1729; *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – No. 4. – P. 1730–1739.
14. Partridge H. and Langhoff S.R. // *J. Chem. Phys.* – 1981. – V. 74. – No. 4. – P. 2361–2374.
15. Cooper D.L. and Gerratt J. // *J. Chem. Phys.* – 1985. – V. 118. – No. 6. – P. 580–584.
16. Gianturco F.A., Giorgi P.G., Berriche H., and Gadea F.X. // *Astron. Astrophys. Suppl.* – 1996. – V. 117. – No. 2. – P. 377–392.
17. Булдаков М.А., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. // *Оптика атмосферы и океана.* – 2004. – Т. 17. – № 12. – С. 1036–1040.
18. Zemke W.T., Olson R.E., Verma K.K., et al. // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 80. – No. 1. – P. 356–364.
19. Taylor B.K. and Newman P.R. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. – No. 19. – P. 8770–8780.
20. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., and Partridge H. // *J. Chem. Phys.* – 1986. – V. 85. – No. 9. – P. 5158–5166.
21. Khelifi N. and Oujia B. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – No. 7. – P. 2879–2887.
22. Khelifi N., Zrafi W., Oujia B., and Gadea F. X. // *Phys. Rev. A.* – 2002. – V. 65. – No. 4. – P. 042513.
23. Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. // *Изв. вузов. Физика.* – 2006. – № 11. – С. 71–75.
24. Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н. // *Оптика атмосферы и океана.* – 2007. – Т. 20. – № 1. – С. 21–24.
25. Bingel W.A. // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 30. – No. 5. – P. 1250–1253.
26. Froese-Fischer C. // *Computer Phys. Commun.* – 1991. – V. 64. – No. 3. – P. 369–398.
27. Gill P.E. and Miller G.F. // *The Computer J.* – 1971. – V. 15. – No. 1. – P. 80–83.
28. Goodisman J. // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38. – No. 11. – P. 2597–2599.

Институт мониторинга климатических
и экологических систем
E-mail: vnch@phys.tsu.ru

Поступила в редакцию 13.11.06.