

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

М.А. Булдаков, В.Н. Черепанов*

Полуэмпирические функции дипольного момента молекул CO и NO

*Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск
* Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 24.07.2003 г.

Развит полуэмпирический метод построения функции дипольного момента молекул NO и CO в виде кусочно-непрерывной функции, которая обладает физически правильным асимптотическим поведением при малых и больших межъядерных расстояниях и совпадает с функцией дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер молекулы. В рамках данного метода учет мультипольного и обменного взаимодействий позволил более корректно описать поведение функции дипольного момента при больших межъядерных расстояниях, включая область малого перекрыwania электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Введение

Молекулы окиси углерода CO и окиси азота NO — одни из наиболее стабильных двухатомных молекул в атмосфере Земли. Присутствуют эти молекулы также в межзвездном пространстве и атмосферах других планет. Несмотря на то что окись углерода и окись азота являются малыми составляющими атмосферы Земли, их роль в атмосферных физико-химических процессах достаточно велика. Исследованию различных физических свойств этих молекул посвящено много работ, однако некоторые характеристики, в частности функции дипольного момента, нуждаются в дополнительном изучении.

Понятие функции дипольного момента двухатомной молекулы возникает вследствие применения адиабатического приближения. В данном приближении дипольный момент молекулы становится функцией ее межъядерного расстояния R , которая является более полной и важной характеристикой молекулы, чем обычно приводимый в справочной литературе дипольный момент молекулы в ее равновесном положении R_e .

В научной литературе обсуждаются различные подходы и методы построения функций дипольного момента молекул CO и NO. В одну группу входят методы описания функций дипольного момента в ограниченном диапазоне изменений межъядерных расстояний этих молекул, например в окрестности их равновесных положений. Сюда относятся как *ab initio* расчеты функций дипольного момента [1–7], так и функции дипольного момента в окрестности положения равновесия, задаваемые в виде ряда Тейлора, коэффициенты которого определяются из интенсивностей линий спектров поглощения [8–11]. К другой группе относятся полуэмпирические методы, например Паде-аппроксимации [12–14] и экспо-

ненциальные формы [15, 16], которые позволяют описать функции дипольного момента во всем диапазоне межъядерных расстояний молекул CO и NO. Хотя функции дипольного момента, заданные с помощью Паде-аппроксимаций или экспоненциальных форм, могут быть близкими к реальным, они не дают физическую картину формирования функции дипольного момента молекул из-за отсутствия физически обоснованных критериев выбора вида этих форм.

В данной статье предлагается другой подход к построению функций дипольного момента молекул CO и NO для полного диапазона их межъядерных расстояний. В рамках предложенного метода дипольные моменты молекул представлены в виде кусочно-непрерывных функций, которые обладают физически правильным асимптотическим поведением при малых и больших межъядерных расстояниях и совпадают с экспериментальными функциями дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер молекулы.

Асимптотическое описание функции дипольного момента

Нахождение функции дипольного момента молекулы является сложной задачей, требующей для своего решения вычисления волновой функции молекулы для произвольных значений ее межъядерных расстояний R . В настоящее время можно выделить три диапазона межъядерных расстояний, в которых возможно аналитическое задание волновой функции: область малых значений R и область больших значений R , которая, в свою очередь, может быть разделена на две в зависимости от типа определяющего взаимодействия — мультипольного (при $R \rightarrow \infty$) и обменного (при более малых R).

Область малых R

Для малых межъядерных расстояний ($R \rightarrow 0$) молекулярная волновая функция может быть вычислена методами теории возмущений, где в качестве функций нулевого приближения выбраны волновые функции «объединенного» атома. Так, в первом порядке теории возмущений функция дипольного момента молекулы в основном электронном состоянии может быть представлена как

$$\mu(R) = 2 \sum_m \frac{V_{0m}(R) \mu_{m0}}{E_0 - E_m}, \quad (1)$$

где E_k — энергия k -го состояния «объединенного» атома; μ_{m0} — матричные элементы оператора дипольного момента, а матричные элементы оператора возмущения $V_{0m}(R)$ имеют вид [17]:

$$V_{0m}(R) = A_{0m} R^3 + B_{0m} R^4 + C_{0m} R^5 + \dots \quad (2)$$

В результате этого функция дипольного момента в области малых R может быть записана как

$$\mu(R) = \sum_{i=3} a_i R^i, \quad (3)$$

где коэффициенты a_i индивидуальны для каждой молекулы.

Область мультипольного взаимодействия

В этой области межъядерных расстояний молекулярная волновая функция также может быть вычислена методами теории возмущений, только теперь в качестве функций нулевого приближения могут быть выбраны произведения волновых функций атомов, образующих молекулу. В данном случае функция дипольного момента молекулы может быть выражена через характеристики отдельных атомов, которые и определяют ее асимптотическое поведение при $R \rightarrow \infty$.

Если молекула XY распадается при $R \rightarrow \infty$ на атомы X и Y , имеющие квадрупольные моменты, то определяющий вклад в функции дипольного момента молекул XY обусловлен оператором диполь-квадрупольного взаимодействия

$$\hat{V}(R) = \frac{3}{R^4} \left(\hat{\mu}_z^X \hat{Q}_{zz}^Y - \hat{\mu}_z^Y \hat{Q}_{zz}^X \right), \quad (4)$$

где $\hat{\mu}_z^X$ — z -компонента оператора дипольного момента атома X (ось z совпадает с осью молекулы); zz -компонента оператора квадрупольного момента атома Y имеет вид

$$\hat{Q}_{zz}^Y = \frac{e}{2} \sum_i (3z_i^2 - r_i^2). \quad (5)$$

В результате этого функция дипольного момента молекулы может быть записана в виде

$$\mu^{XY}(R) = \frac{C(L^X, M_L^X, L^Y, M_L^Y)}{R^4}, \quad (6)$$

где

$$C(L^X, M_L^X, L^Y, M_L^Y) = 3 \left[\alpha_{zz}^X(L^X, M_L^X) Q_{zz}^Y(L^Y, M_L^Y) - \alpha_{zz}^Y(L^Y, M_L^Y) Q_{zz}^X(L^X, M_L^X) \right], \quad (7)$$

а $\alpha_{zz}^X(L^X, M_L^X)$ и $Q_{zz}^X(L^X, M_L^X)$ — статическая поляризуемость и квадрупольный момент атома X в состоянии с заданными значениями квантовых чисел орбитального момента L и M_L . При этом для значений M_L^X и M_L^Y выполняется условие $|M_L^X + M_L^Y| = \Lambda$ (Λ — проекция орбитального углового момента электронов на ось молекулы). Выполнение этого условия в общем случае может приводить к нескольким каналам распада молекулы, соответствующим различным состояниям M_L атомов X и Y . Это приводит к различным функциям дипольного момента молекулы $\mu^{XY}(R)$ для разных каналов ее распада.

Область обменного взаимодействия

Эта область межъядерных расстояний характеризуется малым перекрыванием электронных оболочек взаимодействующих атомов, следствием чего является обмен валентными электронами. В данном случае для нахождения волновой функции этих электронов можно воспользоваться асимптотическими методами [18]. При этом двухэлектронная молекулярная волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2, \quad (8)$$

где

$$\Psi_1 = \Phi_X(1) \Phi_Y(2) \chi_1, \quad \Psi_2 = \Phi_X(2) \Phi_Y(1) \chi_2. \quad (9)$$

В формуле (9) $\Phi_X(1)$, $\Phi_Y(1)$ и $\Phi_X(2)$, $\Phi_Y(2)$ — асимптотические координатные волновые функции первого и второго электронов, находящихся в основном около атомных остатков X и Y . Явный вид функций χ_1 и χ_2 , учитывающих взаимодействие электронов друг с другом и с чужими ядрами, приведен в [18].

Вклад обменного взаимодействия в функцию дипольного момента (в а. е.), проведенный путем усреднения оператора дипольного момента с функцией (8), может быть представлен в виде

$$\bar{\mu}(R) = B(R) R^\delta \exp[-R(\beta^X + \beta^Y)], \quad (10)$$

где $B(R)$ — слабозависящая функция от R для рассматриваемого диапазона межъядерных расстояний; $(\beta^X)^2/2$ и $(\beta^Y)^2/2$ — потенциалы ионизации атомов X и Y , а

$$\delta = 2/\beta^X + 2/\beta^Y - 2/(\beta^X + \beta^Y) + 1. \quad (11)$$

Отметим, что в рассматриваемой области межъядерных расстояний вклад в функцию дипольного момента вносят и мультипольные взаимодействия.

Модель функции дипольного момента

Функция дипольного момента двухатомной молекулы моделируется в виде кусочно-непрерывной функции, состоящей из трех частей: функции дипольного момента в области малых значений R , задаваемой полиномом типа (3), функции дипольного момента в области больших значений R [выражения (6) и (10)], а также функции дипольного момента в промежуточной области межатомных расстояний

$$\mu(R) = \begin{cases} \sum_{i=3} a_i R^i, & 0 \leq R \leq R_1, \\ \sum_{i=0}^5 b_i R^i, & R_1 \leq R \leq R_2, \\ B_0 R^\delta \exp[-R(\beta^X + \beta^Y)] + \mu^{XY}(R), & R \geq R_2. \end{cases} \quad (12)$$

В данной модели значения коэффициентов a_i предлагается находить с помощью известных значений функции дипольного момента и ее производных в точке равновесного межъядерного расстояния молекулы R_e . Вследствие этого коэффициенты a_i становятся некими эффективными параметрами и являются решением системы линейных уравнений. Данная система линейных уравнений определяется из условий равенства производных в точке R_e функции дипольного момента (3) и функции дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер молекулы

$$\mu(R) = \sum_{i=0} M_i x^i, \quad (13)$$

где $x = (R - R_e)/R_e$; M_i — экспериментально найденные коэффициенты. Вычисленные таким образом коэффициенты a_i позволяют задать функцию дипольного момента молекулы в области малых R , включая окрестность равновесного межъядерного расстояния. Число коэффициентов a_i определяется количеством известных коэффициентов M_i .

Функция дипольного момента в области больших R представляется в виде суммы мультипольной и обменной частей, задаваемых выражениями (6) и (10), где $B(R)$ рассматривается как эффективный параметр B_0 , величина которого может быть определена путем подгонки к данным *ab initio* расчетов. Такая форма записи функции дипольного момента

является хорошим приближением для диапазона межъядерных расстояний, где перекрытие электронных оболочек взаимодействующих атомов мало.

Функция дипольного момента в промежуточной области межъядерных расстояний представляет собой функцию сшивания и задается полиномом пятой степени по R . Коэффициенты этого полинома b_i находятся из условий сшивания функций дипольного момента на малых и больших R с точностью до вторых производных включительно. Точки сшивания в данной работе выбраны следующим образом: $R_1 \approx 1,1R_e$ и $R_2 \approx 2R_e$. Выбор точек сшивания допускает некоторый произвол, существенно не изменяющий вид функции дипольного момента.

Расчет функций дипольного момента молекул CO и NO

В соответствии с правилами корреляции электронных термов молекулы и атомов, на которые разделяется молекула при $R \rightarrow \infty$, молекула CO в основном электронном состоянии $^1\Sigma^+$ распадается на атом C в состоянии $^2P(M_L = 0, \pm 1)$ и атом O в состоянии $^3P(M_L = 0, \pm 1)$, а молекула NO в основном электронном состоянии $^2\Pi$ — на атом N в состоянии $^4S(M_L = 0)$ и атом O в состоянии $^3P(M_L = \pm 1)$. Из этого следует, что для молекулы CO возможны три канала распада, а для молекулы NO — два канала распада. В связи с этим для нахождения параметра B_0 путем подгонки функции дипольного момента (12) в области $R \geq R_2$ к данным *ab initio* расчетов необходимо использовать усредненную по каналам распада функцию дипольного момента

$$\mu^{XY}(R) = \bar{C}^{XY}/R^4, \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{C}^{\text{CO}} &= \frac{1}{3}[C(1,0,1,0) + C(1,1,1,-1) + C(1,-1,1,1)], \\ \bar{C}^{\text{NO}} &= \frac{1}{2}[C(0,0,1,-1) + C(0,0,1,1)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Предложенная выше модель была использована для построения функций дипольного момента молекул CO и NO, усредненных по каналам их распада. Параметры атомов, используемых в расчетах функций дипольного момента, приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены значения M_i и вычисленные с их использованием коэффициенты a_i .

Таблица 1

Параметры атомов для расчета функций дипольного момента молекул CO и NO, а. е.

Параметр	C (2P)		O (3P)		N (4S)
	$M_L = 0$	$M_L = \pm 1$	$M_L = 0$	$M_L = \pm 1$	$M_L = 0$
$\alpha_{zz}(L, M_L)$	9,9 [19]	12,1 [19]	6,1 [19]	5,0 [19]	7,3 [19]
$Q_{zz}(L, M_L)$	1,42 [19]	-0,71 [19]	-1,02 [19]	0,51 [19]	0
β	0,9097 [20]		1,0336 [20]		1,0005 [20]

Таблица 2

Параметры для расчета функций дипольного момента молекул CO и NO

Параметр	CO ($X^1\Sigma^+$)	NO ($X^2\Pi$)
M_0 , Д	-0,122861 [8]	-0,16 [11]
M_1 , Д	3,614784 [8]	2,459 [11]
M_2 , Д	-0,031838 [8]	-2,563 [11]
M_3 , Д	-2,919004 [8]	-1,029 [11]
M_4 , Д	4,214029 [8]	-
a_3 , Д · Å ⁻³	-42,484258	-24,285928
a_4 , Д · Å ⁻⁴	116,206827	53,470645
a_5 , Д · Å ⁻⁵	-122,037160	-39,607344
a_6 , Д · Å ⁻⁶	58,615302	9,908159
a_7 , Д · Å ⁻⁷	-10,829630	-
b_0 , Д	-32,540175	146,031407
b_1 , Д · Å ⁻¹	91,324444	-446,232204
b_2 , Д · Å ⁻²	-107,446965	530,241421
b_3 , Д · Å ⁻³	65,339643	-306,580916
b_4 , Д · Å ⁻⁴	-19,721384	86,559755
b_5 , Д · Å ⁻⁵	2,314705	-9,581589
B_0 , Д · Å ⁻⁸	152,649127	7,265985
\bar{C} , Д · Å ⁻⁴	0,134	2,226
R_1 , Å	1,3	1,3
R_2 , Å	2,4	2,2

В этой же таблице приведены параметры полиномов b_i , коэффициенты B_0 и \bar{C} , а также точки сшивания R_1 и R_2 . Для молекулы CO параметр B_0 находился методом наименьших квадратов по данным *ab initio* расчетов функции дипольного момента с $R = 2,28; 2,38$ и $2,65$ Å [2]. Для молекулы NO имеющиеся результаты *ab initio* расчетов функций дипольного момента [6, 7] значительно различаются. По этой причине при определении параметра B_0 для молекулы NO были взяты *ab initio* значения функций дипольного момента из [7] для $R = 1,74; 1,95$ и $2,39$ Å, откорректированные на более точный расчет в [6]. Коррекция включала в себя совмещение максимумов функций дипольного момента из [6, 7], что привело к сдвигу указанных выше точек приблизительно на $0,3$ Å в сторону больших R .

Рассчитанные функции дипольного момента молекул CO и NO представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, функции дипольного момента этих молекул меняют знак (направление дипольного момента) вблизи их равновесного межъядерного расстояния, что и является причиной малых значений дипольных моментов молекул CO и NO в точке R_e . Положительное значение функции дипольного момента на рис. 1 и 2 соответствует полярности C^+O^- и N^+O^- . Рассчитанные в данной работе функции дипольного момента хорошо согласуются с их *ab initio* значениями из [2] для молекулы CO ($0,85 < R < 2,65$ Å) и из [6] для молекулы NO ($0,83 < R < 1,79$ Å). Для молекулы CO наблюдается также удовлетворительное согласие во всем диапазоне R с функциями дипольного момента, заданными в форме Паде-аппроксимации [13] и в экспоненциальной форме [15].

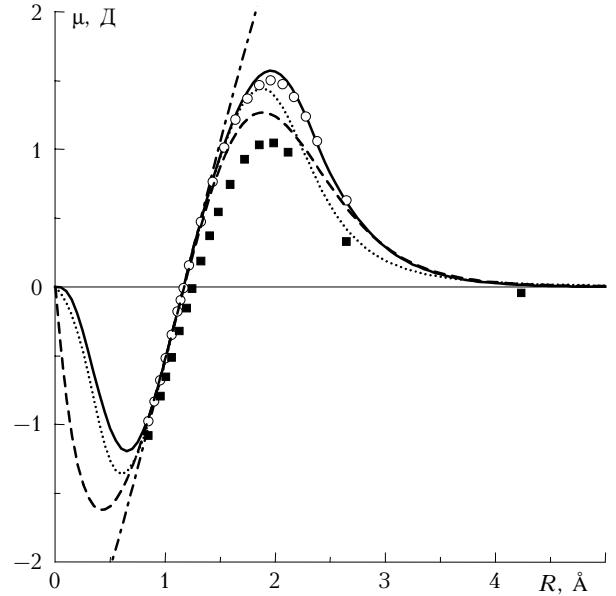


Рис. 1. Функция дипольного момента молекулы CO: сплошная линия — данная работа; пунктирная — Паде-аппроксимация [13], штриховая — экспоненциальная форма [15]; штрихпунктирная — аппроксимация степенным рядом [8]; кружки — *ab initio* расчет [2]; квадраты — *ab initio* расчет [4]

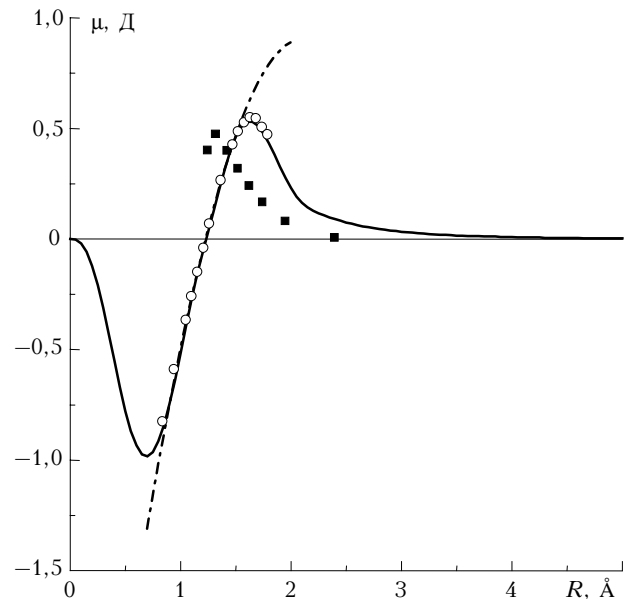


Рис. 2. Функция дипольного момента молекулы NO: сплошная линия — данная работа, штрихпунктирная — аппроксимация степенным рядом [11]; кружки — *ab initio* расчет [6]; квадраты — *ab initio* расчет [7]

Анализ кривых на рис. 1, 2 позволяет определить границы применимости функции дипольного момента в форме (13) с заданным числом коэффициентов M_i и показывает, что функции дипольного момента для молекул CO [4] и NO [7], по-видимому, занижены.

Заклучение

В рамках полуэмпирического подхода рассчитаны функции дипольного момента молекул CO и NO, которые обладают физически правильным асимптотическим поведением при малых и больших межъядерных расстояниях и совпадают с экспериментальными в окрестности равновесного положения ядер этих молекул. Полученные функции дипольного момента корректно описывают изменение знака дипольного момента. Мы считаем, что построенные функции дипольного момента молекул CO и NO в настоящее время наиболее полно соответствуют реальным.

1. *Maroulis G.* Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. N 32. P. 13466–13473.
2. *Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Jr.* Global dipole moment function for the $X^1\Sigma^+$ ground state of CO // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. N 13. P. 5220–5225.
3. *Kello V., Dierksen G.H.F., Sadlej A.J.* A study of the performance of high-level correlated methods: the energy, dipole moment, and polarizability functions of CO // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 152. N 4,5. P. 387–392.
4. *Cooper D.L., Kirby K.* Theoretical study of the low-lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ states of CO. I. Potential energy curves and dipole moments // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. N 1. P. 424–432.
5. *Kirby-Docken K., Liu B.* Theoretical study of molecular dipole moment functions. I. The $^1\Sigma^+$ state of CO // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. N 10. P. 44309–4316.
6. *Billingsley F.P.* II. Multiconfiguration self-consistent-field calculation of the dipole moment function and potential curve of NO ($X^2\Pi$) // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. N 3. P. 864–874.
7. *Michels H.H.* Calculation of the integrated band intensities of NO // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1971. V. 11. N 11. P. 1735–1739.
8. *Kiriyama F., Rao B.S.* Electric dipole moment of $^{12}C^{16}O$ // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 2000. V. 65. N 4. P. 673–679.
9. *Bouanich J.-P., Nguyen Van-Thanh, Rossi I.* Intensity, transition moment, and bandshapes for the second overtone of compressed CO // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.* 1983. V. 30. N 1. P. 9–15.
10. *Chandraiah G., Cho C.W.* A study of the fundamental and first overtone bands of NO in NO-rare gas mixtures at pressures up to 10,000 PSI // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47. N 1. P. 134–147.
11. *Schurin B., Ellis R.E.* First- and second-overtone intensity measurements for CO and NO // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. N 7. P. 2528–2532.
12. *Hure J.M., Roueff E.* Oscillator strengths for IR rovibrational transitions of CO // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 160. N 2. P. 335–344.
13. *Chackerian C., Jr., Tipping R.H.* Vibration-rotation and rotational intensities for CO isotopes // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 99. N 2. P. 431–449.
14. *Kirschner S.M., Le Roy R.J., Ogilvie J.F., Tipping R.H.* Radial matrix elements and dipole moment function for the ground state of CO // *J. Mol. Spectrosc.* 1977. V. 65. N 2. P. 306–312.
15. *Tran L.B., Huffaker J.N.* Semiempirical dipole-moment functions with correct asymptotic behavior: application to CO // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. N 11. P. 5624–5629.
16. *Yuan J.-M., Liu W.-K.* Classical and quantum dynamics of chirped pulse dissociation of diatomic molecules // *Phys. Rev. A.* 1998. V. 57. N 3. P. 1992–2001.
17. *Bingel W.A.* United atom treatment of the behavior of potential energy curves of diatomic molecules for small R // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 30. N 5. P. 1250–1253.
18. *Смирнов Б.М.* Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М.: Атомиздат, 1973. 296 с.
19. *Andersson K., Sadlej A.J.* Electric dipole polarizabilities of atomic valence states // *Phys. Rev. A.* 1992. V. 46. N 5. P. 2356–2362.
20. *Радицг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov. **Semiempirical dipole moment functions of the CO and NO molecules.**

The semiempirical method for calculation of the dipole moment functions for the NO and CO molecules in the piecewise-continuous form has been developed. The dipole moment functions found exhibit the physically correct asymptotic behavior at small and large internuclear separations and agree with the dipole moment functions near the nuclear equilibrium position of the molecule. In the framework of this approach, taking into account the multipole and exchange interactions allows us to improve the dipole moment function of large internuclear separations, including the range of small overlapping of electron shells for interacting atoms.