

## Общие закономерности поведения функций дипольного момента двухатомных молекул на малых межъядерных расстояниях

М.А. Булдаков<sup>1</sup>, Е.В. Корюкина<sup>2</sup>, В.Н. Черепанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН

634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3

<sup>2</sup>Томский государственный университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 23.06.2008 г.

На основании модели объединенного атома и приближения  $LS$ -связи проведены расчеты функций дипольного момента ряда двухатомных молекул на малых межъядерных расстояниях  $R$ . Рассмотрены семейства молекул, относящихся к объединенным атомам Li ( ${}^2S$ ), Na ( ${}^2S$ ), B ( ${}^1P$ ), Al ( ${}^1P$ ) и O ( ${}^1D$ ). Показано, что функции дипольного момента при  $R \rightarrow 0$  удовлетворяют асимптотической зависимости  $\mu(R) = AR^3$ . Найдены также закономерности поведения функций  $\mu(R)$  в зависимости от электронного состояния и зарядов ядер молекул. Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами наших расчетов для молекул, чьи объединенные атомы находятся в II, IV, V, VII и VIII группах таблицы Менделеева.

*Ключевые слова:* функция дипольного момента, двухатомные молекулы.

### Введение

Хорошо известно, что в адиабатическом приближении оператор дипольного момента, усредненный по электронным координатам двухатомной молекулы, представляет собой функцию дипольного момента  $\mu(R)$ , непрерывную и гладкую во всем диапазоне межъядерных расстояний  $R$ . Такая функция представляет интерес не только в окрестности равновесного межъядерного расстояния  $R_e$ , важного для спектроскопических исследований, но и во всей области значений  $R \in [0, \infty)$ .

Знание полной функции дипольного момента имеет не только чисто теоретическое значение, эта функция также может быть эффективно использована в различных приложениях, например при суммировании расходящихся рядов с помощью обобщенного преобразования Эйлера [1].

В настоящее время существует достаточно большой арсенал методов расчета функций дипольного момента двухатомных молекул при больших межъядерных расстояниях, включая окрестности равновесных расстояний  $R_e$  [2–8]. Функции дипольного момента  $\mu(R)$  на малых межъядерных расстояниях рассчитываются, как правило, полуэмпирическими методами [9–14]. Хотя эти методы дают правильное асимптотическое поведение функции дипольного

момента как  $\mu(R) = AR^3$ , выбор знака коэффициента  $A$  субъективен, а его численные значения нуждаются в подтверждении строгими расчетами. *Ab initio* расчеты функций дипольного момента двухатомных молекул на малых межъядерных расстояниях представлены в работах [15–18]. В них предложен метод расчета функций дипольных моментов, основанный на модели объединенного атома и формализме неприводимых тензорных операторов. В рамках рассмотренного подхода в первом порядке теории возмущений рассчитаны функции дипольного момента ряда двухатомных молекул, объединенные атомы которых располагаются во II, IV, V, VII и VIII рядах 1–4-го периодов таблицы Менделеева. В данной статье этот подход используется для исследования функций  $\mu(R)$  двухатомных молекул, объединенные атомы которых располагаются в оставшихся рядах (I, III и VI) таблицы Менделеева. Эта работа дополняет проведенные нами ранее исследования и позволяет установить общие закономерности поведения функций дипольного момента двухатомных молекул в области малых межъядерных расстояний.

### Метод расчета

В рамках модели объединенного атома функция дипольного момента двухатомной молекулы на малых межъядерных расстояниях в первом порядке теории возмущений может быть записана в следующем виде [19]:

\* Михаил Аркадьевич Булдаков (vnch@phys.tsu.ru); Елена Владимировна Корюкина; Виктор Николаевич Черепанов (vnch@phys.tsu.ru).

$$\mu(R) = 2 \sum_j \frac{V_{0j} \mu_{j0}}{E_0^{(u)} - E_j^{(u)}}, \quad (1)$$

где оператор дипольного момента

$$\mu = - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i + \sum_{a=1}^v Z_a \mathbf{R}_a, \quad (2)$$

$v = 2$ , а оператор возмущения может быть записан в виде

$$V = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{Z_U}{r_i} - \frac{Z_a}{r_{ai}} - \frac{Z_b}{r_{bi}} \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $r_i$  — расстояние между  $i$ -м электроном и ядром объединенного атома,  $r_{ai}$  и  $r_{bi}$  — расстояния между  $i$ -м электроном и ядрами  $A$  и  $B$  двухатомной молекулы  $AB$ ;  $Z_a$  и  $Z_b$  — заряды ядер  $A$  и  $B$ ;  $Z_U = Z_a + Z_b$  — заряд объединенного атома;  $N$  — число электронов в молекуле. Энергии начального и конечных состояний объединенного атома  $E_0^{(u)}, E_j^{(u)}$  и соответствующие им волновые функции  $\Psi_0^{(u)}, \Psi_j^{(u)}$  являются собственными энергиями и волновыми функциями гамильтониана объединенного атома

$$H_U = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_U}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4)$$

Волновые функции  $\Psi_0^{(u)}$  и  $\Psi_j^{(u)}$  используются для расчета матричных элементов  $V_{0j} = \langle \Psi_0^{(u)} | V | \Psi_j^{(u)} \rangle$  и  $\mu_{j0} = \langle \Psi_j^{(u)} | \mu_z | \Psi_0^{(u)} \rangle$  (ось  $z$  совпадает с осью молекулы и направлена от атома  $A$  к атому  $B$ , а начало системы координат помещено в центр заряда ядер).

Расчет матричных элементов  $V_{0j}$  и  $\mu_{j0}$  в формуле (1) удобно провести с использованием формализма неприводимых тензорных операторов. В этом случае функция дипольного момента двухатомной молекулы в состоянии  $2S+1\Lambda$  может быть переписана как [18]:

$$\begin{aligned} \mu_{\Lambda S}(R) = & -2 \sum_{\alpha_1 L_1 S_1 \alpha' L'} \sum_k \left( \langle l^m \alpha SL \| V^{(k)} \| l^{m-1} [\alpha_1 S_1 L_1] l' \alpha' S L' \rangle \times \right. \\ & \times \left. \langle l^m \alpha SL \| \mu^{(1)} \| l^{m-1} [\alpha_1 S_1 L_1] l' \alpha' S L' \rangle \right) / (E_{\alpha LS} - E_{\alpha_1 S_1 L_1}) \times \\ & \times \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ \Lambda & 0 & -\Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ \Lambda & 0 & -\Lambda \end{pmatrix}, \quad (5) \end{aligned}$$

где приведенный матричный элемент оператора возмущений в приближении  $LS$ -связи ( $SLM_S M_L$ -представление) принимает вид

$$\begin{aligned} & \langle l^m \alpha SL \| V^{(k)} \| l^{m-1} [\alpha_1 S_1 L_1] l' \alpha' S L' \rangle = \\ & = \sqrt{n_1} G_{\alpha_1 S_1 L_1}^{\alpha SL} (-1)^{L_1 + l' + L + k} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} l & L & L_1 \\ L' & l' & k \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle R_{nl} | F_k(r, R) | R_{n'l'} \rangle \langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle, \quad (6) \end{aligned}$$

в котором

$$\begin{aligned} \langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle & = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ F_k(r, R) & = (-1)^k Z_a f_k(r, R_a) + Z_b f_k(r, R_b), \quad (7) \end{aligned}$$

а

$$f_k(r, R) = \begin{cases} r^k, & r < R \\ R^{k+1}, & r < R \\ R^k, & r \geq R. \\ r^{k+1}, & r \geq R. \end{cases} \quad (8)$$

Приведенный матричный элемент оператора дипольного момента также имеет вид (6), в котором необходимо положить  $k = 1$  и заменить  $Fk(r, R)$  на  $(-r)$ . Выражение (5) для функции дипольного момента  $\mu_{\Lambda S}(R)$  получено в одноэлектронном приближении для наиболее распространенного типа атомных переходов  $nl^m \rightarrow n'l^{m-1}n'l'$  (в обозначениях  $LS$ -связи  $l^m \alpha S L M_S M_L \rightarrow l^{m-1} [\alpha_1 S_1 L_1] l' \alpha' S' L' M_S' M_L'$ ), где  $nl$  и  $n'l'$  — главные и орбитальные квантовые числа электрона в начальном и конечном состояниях, а  $n_1$  — число электронов в оболочке  $nl^m$ . В выражениях (6), (7)  $G_{\alpha_1 S_1 L_1}^{\alpha SL}$  — генеалогические коэффициенты;  $R_{nl}(r)$  — радиальная функция  $nl$ -электрона,  $R_a = R(Z_b/Z_U)$ ,  $R_b = R(Z_a/Z_U)$ , а  $k$  принимает нечетные значения ( $k \leq \min(l+l', L+L')$ ).

Функция дипольного момента двухатомной молекулы  $\mu_{\Lambda S}(R)$  зависит от межъядерного расстояния  $R$ , от электронного квантового числа  $\Lambda$  (значение спина молекулы  $S$  совпадает со значением спина соответствующего состояния объединенного атома) и от зарядов  $Z_a$  и  $Z_b$ . Приближенные аналитические зависимости функции  $\mu_{\Lambda S}(R)$  двухатомной молекулы от этих параметров в области малых  $R$ , полученные в нашей работе [18], приведены ниже для ситуаций, наиболее характерных при  $LS$ -связи.

$l = 0$  (разрешены  $s \rightarrow p$ -переходы). В этом случае  $k = 1$  для любых состояний  $L$  объединенного атома и зависимость функции дипольного момента молекулы на малых межъядерных расстояниях от  $R$  примет вид

$$\mu_{\Lambda S}(R) = A_{\Lambda S} R^3 + B_{\Lambda S} R^4 + \dots, \quad (9)$$

где коэффициенты  $A_{\Lambda S}$  и  $B_{\Lambda S}$  зависят от состояния объединенного атома и от зарядов  $Z_a$  и  $Z_b$ . В этом случае зависимость коэффициентов  $A_{\Lambda S}$  и  $B_{\Lambda S}$  от параметра  $t = Z_b/Z_U$  имеет вид

$$A_{\Lambda S}(t) = \tilde{A}_{\Lambda S} \omega_2(t) \quad \text{и} \quad B_{\Lambda S}(t) = \tilde{B}_{\Lambda S} \omega_3(t), \quad (10)$$

где

$$\omega_n(t) = t(1-t) \left[ (1-t)^n - t^n \right]. \quad (11)$$

$l = 1$  (разрешены  $p \rightarrow s$ - и  $p \rightarrow d$ -переходы). Вклад  $p \rightarrow s$ -переходов ( $k = 1$ ) в  $\mu_{\Lambda S}(R)$  приводит к выражению (9) независимо от вклада  $p \rightarrow d$ -переходов. Это справедливо для любых значений  $L$

объединенного атома, если  $p \rightarrow s$ -переходы не запрещены дополнительными правилами отбора. В случае запрета  $p \rightarrow s$ -переходов функция  $\mu_{\Lambda S}(R)$  при малых  $R$  имеет вид

$$\mu_{\Lambda S}(R) = A_{\Lambda S}R^3 + B_{\Lambda S}R^5, \quad (12)$$

где

$$A_{\Lambda S}(t) = \tilde{A}_{\Lambda S}\omega_2(t) \text{ и } B_{\Lambda S}(t) = \tilde{B}_{\Lambda S}\omega_4(t). \quad (13)$$

Аналитический вид зависимости функции дипольного момента от квантового числа  $\Lambda$  из (5) проследить нелегко, однако в численном виде для конкретного состояния объединенного атома с  $L \geq 1$  эту зависимость получить не представляет затруднений.

## Результаты и обсуждение

Ранее данный подход был применен нами в работе [18] для расчета функций дипольного момента двухатомных молекул, объединенные атомы которых (Be, Mg, Ca, Ne, Ar, Kr, F, Si и P) располагаются во II, IV, V, VII и VIII рядах таблицы Менделеева. В настоящей статье рассчитаны функции  $\mu(R)$  двухатомных молекул, для которых объединенными атомами являются Li, Na, B, Al и O из I, III и VI рядов таблицы Менделеева. Таким образом, восполнены пробелы в проделанных ранее расчетах, что позволяет получить общее представление о поведении функции дипольного момента практически для любого элемента из периодической таблицы. При расчетах функций дипольного момента использовались радиальные волновые функции  $R_{nl}(r)$ ,  $R_{n'l'}(r)$  и энергии  $E_{nl}$ ,  $E_{n'l'}$  состояний объединенного атома, которые определялись из программы Froese-Fischer [20], при этом учитывались вклады от возбужденных состояний объединенного атома с  $n' \leq 9$ . В наших расчетах полагалось, что в молекуле  $AB$  заряд атома  $A$  больше заряда атома  $B$  ( $Z_a \geq Z_b$ ), а знак дипольного момента является положительным при полярности  $A^-B^+$ .

### Молекулы, формируемые из объединенных атомов Li и Na

В соответствии с правилами корреляции [21], из основного состояния  $^2S$  объединенных атомов Li и Na образуются молекулы и атомарные димеры HeH, NeH, FHe, OLi, NBe и CB в электронных состояниях  $^2\Sigma^+$ . В этом случае возможны переходы только одного типа  $ns(^2S) \rightarrow n'p(^2P)$  с  $k=1$ , где  $n=2$  (атом Li) и  $n=3$  (атом Na). Тогда выражение (5) для функции дипольного момента принимает вид

$$\mu(R) = \frac{2}{3} \sum_{n'} \frac{\langle R_{ns} | r | R_{n'p} \rangle \langle R_{n'p} | F_1(r, R) | R_{ns} \rangle}{E_{ns} - E_{n'p}}. \quad (14)$$

Индексы  $\Lambda$  и  $S$  у функции  $\mu_{\Lambda S}(R)$  (и далее у коэффициентов  $A_{\Lambda S}$  и  $B_{\Lambda S}$ ) опущены, поскольку в данном случае они имеют единственные значения. Рас-

чет показал, что функции дипольного момента этих молекул отрицательны, что соответствует полярности  $A^-B^+$ . В качестве примера на рис. 1 приведены рассчитанные функции дипольного момента молекул HeH ( $\text{He}^+\text{H}^-$ ) и OLi ( $\text{O}^+\text{Li}^-$ ) в их нижних электронных состояниях  $^2\Sigma^+$ .

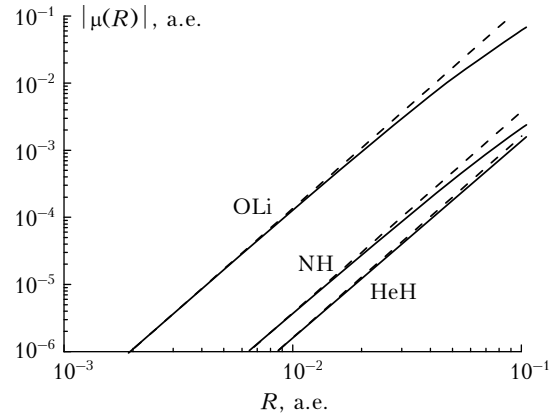


Рис. 1. Функции дипольного момента молекул HeH, OLi и NH. Сплошные линии – расчет *ab initio*, штриховые – расчет по асимптотической формуле  $\mu(R) = AR^3$ , где коэффициенты  $A$  для молекул HeH, OLi и NH соответственно равны  $-1,61$ ;  $-125$  и  $3,74$  а.е.

Из рис. 1 видно, что эти функции при  $R \rightarrow 0$  подчиняются закономерности  $\mu(R) = AR^3$ , что хорошо согласуется с выражением (9). Наблюдаемое отклонение функций  $\mu(R)$  от кубической зависимости с ростом  $R$  обусловлено противоположным (по отношению к коэффициенту  $A$ ) знаком коэффициента  $B$  в выражении (9). Также хорошо заметно, что в данной области межъядерных расстояний функция дипольного момента молекулы OLi по абсолютной величине больше, чем молекулы HeH, а диапазон межъядерных расстояний  $R$ , где функции дипольного момента имеют вид  $\mu(R) = AR^3$ , больше у молекулы HeH. Аналогичное поведение функций  $\mu(R)$  наблюдается и для других двухатомных молекул, сформированных из объединенного атома Na в основном состоянии  $^2S$ .

Зависимости коэффициентов  $A$  и  $B$  от параметра  $t = Z_b/Z_U$  могут быть установлены лишь для семейства молекул с общим объединенным атомом Na, поскольку объединенный атом Li образует только одну двухатомную гетероядерную молекулу HeH. Для получения  $t$ -зависимости коэффициентов  $A$  и  $B$  использовались рассчитанные значения функций  $\mu(R)$  молекул этого семейства. Для удобства сравнения этих зависимостей с теоретическими функциями  $\omega_n(t)$  будем далее рассматривать нормированные коэффициенты  $A^N = A/\tilde{A}$  и  $B^N = B/\tilde{B}$ . Рассчитанные значения коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  и функции  $\omega_n(t)$  представлены на рис. 2.

На этом рисунке  $t$ -зависимости коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  приведены только в области  $t \leq 1/2$ . Очевидно, что  $t$ -зависимости коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  при  $t > 1/2$  не несут новой информации по сравнению с областью  $t < 1/2$ , поскольку соответствуют

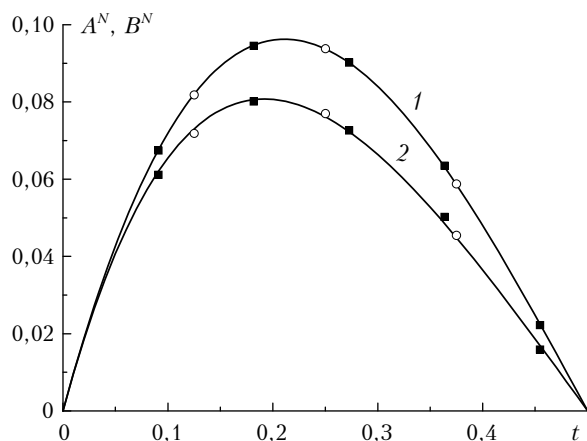


Рис. 2. Коэффициенты  $A^N = A / \tilde{A}(t)$  и  $B^N = B / \tilde{B}(t)$  для молекул семейства объединенных атомов Na и O. Сплошные линии –  $\omega_2(t)$  (1) и  $\omega_3(t)$  (2), квадраты – расчет *ab initio* для атома Na ( $\tilde{A} = -1,39 \cdot 10^3$  а.е.,  $\tilde{B} = 1,18 \cdot 10^4$  а.е.), кружки – расчет *ab initio* для атома O ( $\tilde{A} = 45,6$  а.е.,  $\tilde{B} = -282$  а.е.)

простой замене атома A на атом B в молекуле AB, приводящей только к изменению знака дипольного момента молекулы на противоположный. Из рис. 2 видно, что  $t$ -зависимости коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$ , полученные прямыми численными расчетами, хорошо согласуются с теоретическими зависимостями. Отметим, что из молекул семейства атома Na максимальный дипольный момент (при фиксированном  $R$ ) имеет молекула FHe с  $t = 2/11$ , наиболее близким к  $t_0 = (3 - \sqrt{3})/6 \approx 0,21$ , при котором функция  $\omega_2(t)$  достигает максимального значения.

### Молекулы, сформированные из объединенных атомов B и Al

Объединенные атомы B и Al, находящиеся в основном состоянии  $^2P$ , образуют молекулы и атомарные димеры BeH, LiHe (для атома B) и MgH, NaHe, NeLi, FBe, OВ, NC (для атома Al) в электронных состояниях с  $\Lambda = 0$  и 1. Из основных  $^2P$ -состояний атомов B и Al разрешены одноэлектронные переходы  $np(^2P) \rightarrow n's(^2S)$  и  $np(^2P) \rightarrow n'd(^2D)$  с  $n = 2$  (атом B) и  $n = 3$  (атом Al). В этом случае функция дипольного момента может быть записана как

$$\begin{aligned} \mu(R) = & \frac{2}{3} \sum_{n'} \frac{\langle R_{np} | r | R_{n's} \rangle \langle R_{n's} | F_1(r, R) | R_{np} \rangle}{E_{np} - E_{n's}} + \\ & + \frac{8}{15} \sum_{n'} \frac{\langle R_{np} | r | R_{n'd} \rangle \langle R_{n'd} | F_1(r, R) | R_{np} \rangle}{E_{np} - E_{n'd}} + \\ & + \frac{12}{35} \sum_{n'} \frac{\langle R_{np} | r | R_{n'd} \rangle \langle R_{n'd} | F_3(r, R) | R_{np} \rangle}{E_{np} - E_{n'd}} \end{aligned} \quad (15)$$

для  $\Lambda = 0$  и

$$\mu(R) = \frac{2}{5} \sum_{n'} \frac{\langle R_{np} | r | R_{n'd} \rangle \langle R_{n'd} | F_1(r, R) | R_{np} \rangle}{E_{np} - E_{n'd}} -$$

Общие закономерности поведения функций дипольного момента двухатомных молекул...

$$- \frac{6}{35} \sum_{n'} \frac{\langle R_{np} | r | R_{n'd} \rangle \langle R_{n'd} | F_3(r, R) | R_{np} \rangle}{E_{np} - E_{n'd}} \quad (16)$$

для  $\Lambda = 1$ .

Результаты расчета показали, что функции дипольного момента всех этих молекул в состояниях с  $\Lambda = 0$  положительны (полярность  $A^-B^+$ ) и формируются в основном  $np \rightarrow n's$ -переходами, вклад которых в функции  $\mu(R)$  на несколько порядков превышает вклад от  $np \rightarrow n'd$ -переходов. Если же  $\Lambda = 1$ , то функции дипольного момента определяются только  $np \rightarrow n'd$ -переходами ( $np \rightarrow n's$ -переходы запрещены), вследствие чего рассматриваемые функции  $\mu(R)$  много меньше по абсолютной величине, чем при  $\Lambda = 0$ . Кроме того, при  $\Lambda = 1$  функции дипольного момента молекул семейства атома B положительны (полярность  $A^-B^+$ ), а для семейства атома Al – отрицательны (полярность  $A^+B^-$ ). В качестве примера на рис. 3 приведены абсолютные значения рассчитанных функций дипольного момента молекул BeH и MgH с  $\Lambda = 0, 1$  из рассматриваемых семейств. Видно, что функции  $\mu(R)$  этих молекул, как и для молекулы HeH и молекул семейства атома Na, удовлетворяют асимптотическому поведению  $\mu(R) = AR^3$  и возрастают по абсолютной величине с увеличением заряда объединенного атома. Видно также, что асимптотическое поведение  $\mu(R) = AR^3$  для молекулы BeH справедливо для больших межъядерных расстояний в отличие от молекулы MgH.

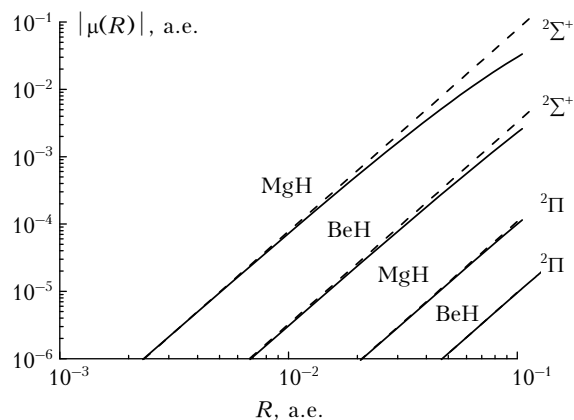


Рис. 3. Функции дипольного момента молекул BeH и MgH. Сплошные линии – расчет *ab initio*, штриховые линии – расчет по асимптотической формуле  $\mu(R) = AR^3$ , где коэффициенты A для молекул BeH и MgH соответственно равны 3,23; 77,0 а.е. для  $\Lambda = 0$  и  $9,63 \cdot 10^{-3}$ ,  $-0,109$  а.е. для  $\Lambda = 1$

Для рассматриваемого класса молекул рассчитанные  $t$ -зависимости коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  приведены на рис. 4.

Видно, что и в этом случае численные расчеты коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  хорошо совпадают со значениями  $\omega_2(t)$ ,  $\omega_3(t)$  и  $\omega_4(t)$ . Из молекул семейства атома B максимальный дипольный момент (при фиксированном  $R$ ) имеет молекула BeH с  $t = 1/5$ , а для семейства атома Al – молекула NeLi с  $t = 3/13$ .

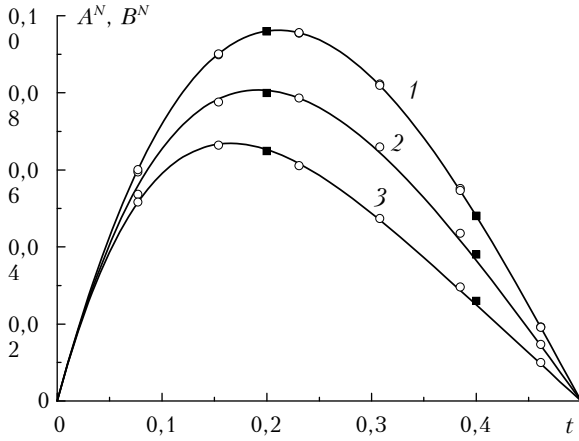


Рис. 4. Коэффициенты  $A_{\Lambda}^N = A_{\Lambda} / \tilde{A}_{\Lambda}$  (1) с  $\Lambda = 0, 1$ ;  $B_{\Lambda}^N = B_{\Lambda} / \tilde{B}_{\Lambda}$  (2) с  $\Lambda = 0$  и  $B_{\Lambda}^N = B_{\Lambda} / \tilde{B}_{\Lambda}$  (3) с  $\Lambda = 1$  для молекул семейства объединенных атомов В и Al. Сплошные линии –  $w_2(t)$  (1),  $w_3(t)$  (2) и  $w_4(t)$  (3), квадраты – расчет *ab initio* для молекул семейства атома В ( $\tilde{A}_{\Sigma} = 33,7$  а.е.,  $\tilde{B}_{\Sigma} = -143$  а.е.,  $\tilde{A}_{\Pi} = 0,100$  а.е.,  $\tilde{B}_{\Pi} = -8,31 \cdot 10^{-3}$  а.е.), круги – *ab initio* расчет для молекул семейства атома Al ( $\tilde{A}_{\Sigma} = 1,296 \cdot 10^3$  а.е.,  $\tilde{B}_{\Sigma} = -1,24 \cdot 10^4$  а.е.,  $\tilde{A}_{\Pi} = -1,82$  а.е.,  $\tilde{B}_{\Pi} = 24,2$  а.е.)

### Молекулы, сформированные из объединенного атома O

В данном разделе рассмотрены молекулы, формируемые из атома O, находящегося в состоянии  $^1D$  основной конфигурации. Из этого состояния образуются молекулы NH, SNe и VLi в нижних синглетных состояниях с  $\Lambda = 0, 1, 2$ . В этом случае расчет функций дипольного момента проводится по формуле

$$\mu_{\Lambda}(R) = \sum_{i,k} c_{ik}^{(\Lambda)} \sum_{n'} \frac{\langle R_{2p} | r | R_{n'l}^{(i)} \rangle \langle R_{n'l}^{(i)} | F_k(r, R) | R_{2p} \rangle}{(E_{2p} - E_{n'l}^{(i)})}, \quad (17)$$

где  $R_{n'l}^{(i)}$  и  $E_{n'l}^{(i)}$  – соответственно волновые функции и энергии возбужденных состояний атома O для каждого  $i$ -го разрешенного одноэлектронного перехода. Значения коэффициентов  $c_{ik}^{(\Lambda)}$  для всех разрешенных дипольных переходов  $2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^{2S_1+1}L_1]n'l(^1L')$  атома O приведены в таблице.

Расчеты показали, что функции дипольного момента рассматриваемых молекул положительны (полярность  $A^-B^+$ ) для  $^1\Sigma^+$ -состояний. На малых межъядерных расстояниях функции  $\mu_{\Sigma}(R)$  рассматриваемого семейства подчиняются асимптотическому закону  $\mu_{\Lambda}(R) = A_{\Lambda}R^3$ . В качестве иллюстрации на рис. 1 приведена рассчитанная функция дипольного момента молекулы NH из семейства молекул, формируемых из объединенного атома O. Для рассматриваемого класса молекул численные расчеты коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  также хорошо совпадают со значениями функций  $w_2(t)$ ,  $w_3(t)$  и  $w_4(t)$  (см. рис. 2). Максимальное значение коэффициента A (и соответственно функция дипольного момента) имеет молекула SNe с параметром  $t = 2/8$ .

Результаты расчетов, приведенные в данной статье и в других наших работах [15–18], обобщены на рис. 5 и 6.

На рис. 5 на примере 78 молекул, объединенные атомы которых располагаются во всех рядах первых четырех периодов таблицы Менделеева, продемонстрирован универсальный характер зависимости нормированных коэффициентов  $A^N$  и  $B^N$  от параметра  $t = Z_b/Z_U$ . На рис. 6 приведена зависимость коэффициента  $\tilde{A}_{\Sigma}$  от заряда ядра объединенного атома, при этом рассматривался только тот случай, когда атом находился в основном состоянии. Пики на кривой соответствуют объединенным атомам второй группы таблицы Менделеева и отражают свойство периодичности коэффициента  $\tilde{A}_{\Sigma}$ , связанное с электронной структурой атомов.

Значения коэффициентов  $c_{ik}^{(\Lambda)}$  для разрешенных дипольных переходов атома O ( $^1D$ )

$i$	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^{2S_1+1}L_1]n'l(^1L')$	$c_{i1}^{(0)}$	$c_{i3}^{(0)}$	$c_{i1}^{(1)}$	$c_{i3}^{(1)}$	$c_{i1}^{(2)}$	$c_{i3}^{(2)}$
1	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2P]n's(^1P)$	$\frac{4}{9}$	0	$\frac{1}{3}$	0	0	0
2	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2P]n'd(^1P)$	$\frac{2}{225}$	$\frac{6}{175}$	$\frac{1}{150}$	$-\frac{3}{175}$	0	0
3	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2P]n'd(^1D)$	0	0	$\frac{1}{30}$	$\frac{2}{35}$	$\frac{2}{15}$	$-\frac{2}{35}$
4	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2P]n'd(^1F)$	$\frac{12}{25}$	$\frac{24}{175}$	$\frac{32}{75}$	$\frac{8}{175}$	$\frac{4}{15}$	$-\frac{4}{35}$
5	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2D]n's(^1D)$	0	0	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{4}{3}$	0
6	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2D]n'd(^1P)$	$\frac{6}{25}$	$-\frac{18}{175}$	$\frac{9}{50}$	$\frac{9}{175}$	0	0
7	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2D]n'd(^1D)$	0	0	$\frac{7}{30}$	$-\frac{6}{35}$	$\frac{14}{15}$	$\frac{6}{35}$
8	$2p^4(^1D) \rightarrow 2p^3[{}^2D]n'd(^1F)$	$\frac{24}{25}$	$-\frac{72}{175}$	$\frac{64}{75}$	$-\frac{24}{175}$	$\frac{8}{15}$	$\frac{12}{35}$

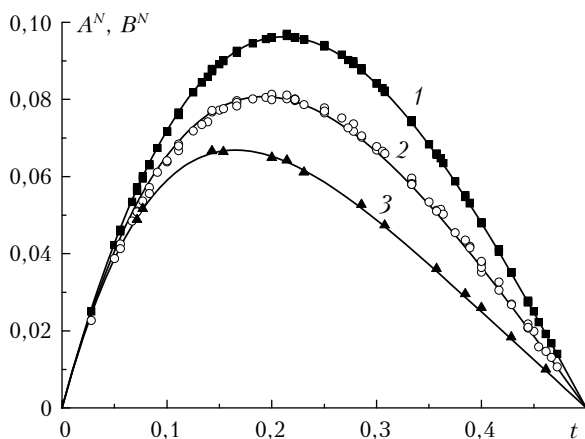


Рис. 5. Коэффициенты  $A_{\Lambda}^N$  (1) и  $B_{\Lambda}^N$  (2) и (3) для 78 рассчитанных молекул. Сплошные линии —  $w_2(t)$  (1),  $w_3(t)$  (2) и  $w_4(t)$  (3), квадраты — расчет *ab initio* коэффициентов  $A_{\Lambda}^N$  из (10) и (13), кружки — *ab initio* расчет коэффициентов  $B_{\Lambda}^N$  из (10), треугольники — расчет *ab initio* коэффициентов  $B_{\Lambda}^N$  из (13)

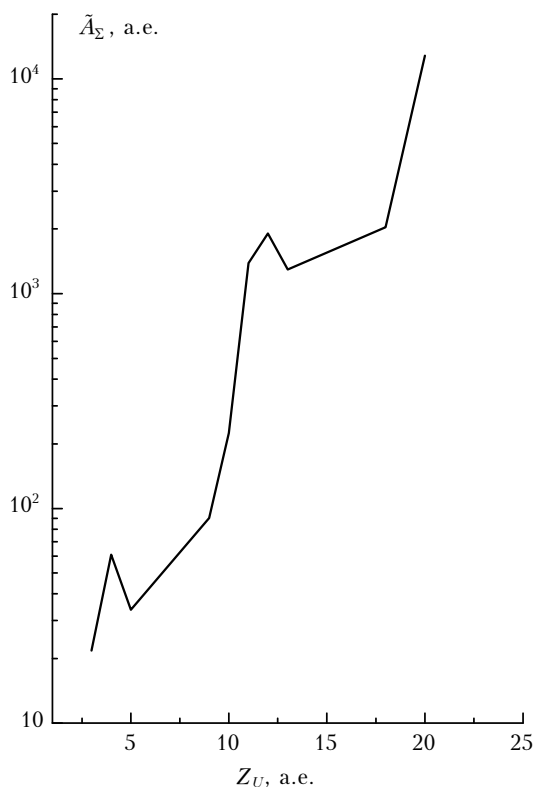


Рис. 6. Зависимость коэффициента  $\tilde{A}_S$  от заряда ядра объединенного атома  $Z_U$

Таким образом, проведенные исследования позволяют сформулировать ряд закономерностей поведения функций дипольного момента двухатомных молекул в области малых межъядерных расстояний.

1. Функции дипольного момента при  $R \rightarrow 0$  подчиняются закону  $\mu(R) = AR^3$ . Наблюдаемое отклонение функций  $\mu(R)$  от кубической зависимости с ростом  $R$  обусловлено противоположным (по отношению к коэффициенту  $A$ ) знаком коэффициента

$B$  в выражениях (9) и (12). При этом коэффициент  $A$  имеет тенденцию к возрастанию при увеличении заряда объединенного атома (см. рис. 6).

2. Основной вклад в величину функции дипольного момента молекулы (для любых  $\Lambda$ ) вносят  $p \leftrightarrow s$ -переходы объединенного атома.

3. Знак функции дипольного момента молекулы (для любых  $\Lambda$ ) определяется  $p \leftrightarrow s$ -переходами объединенного атома. Положительный знак функции дипольного момента (полярность  $A^-B^+$ ) имеют молекулы  $AB$  ( $Z_a \geq Z_b$ ), у которых основной вклад в  $\mu(R)$  вносят  $p \rightarrow s$ -переходы. Отрицательный знак функции дипольного момента (полярность  $A^+B^-$ ) имеют молекулы, у которых основной вклад в  $\mu(R)$  вносят  $s \rightarrow p$ -переходы. Если  $p \leftrightarrow s$ -переходы запрещены правилами отбора, то правило знаков принимает более сложный вид.

4. Расчеты дают разумные значения функций  $\mu(R)$  в области межъядерных расстояний  $R \leq 0,1$  а.е., что является следствием использования модели объединенного атома.

5. Зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  в выражениях (9) и (12) от параметра  $t = Z_b/Z_U$  определяется функциями  $w_2(t)$ ,  $w_3(t)$  и  $w_4(t)$ .

## Заключение

Итак, теоретический метод, предложенный нами в [18], применен к расчету функции дипольного момента на малых межъядерных расстояниях для двухатомных молекул, сформированных из объединенных атомов I, III и VI рядов таблицы Менделеева. Полученные результаты, дополнившие данные из [18], позволили выявить общие закономерности поведения дипольного момента двухатомных молекул как функций межъядерного расстояния  $R$ , электронного состояния  $\Lambda$  и параметра  $Z_b/Z_U$ . В данной статье все расчеты проводились в приближении  $LS$ -связи. Для другого типа связи угловых моментов в расчетной формуле (5) появятся коэффициенты Рака, что, однако, не изменит найденных закономерностей в поведении функций дипольного момента.

1. Быков А.Д., Круглова Т.В., Науменко О.В. Асимптотическая теория возмущений и колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул // Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия / Под ред. Л.Н. Синицы, Е.А. Виноградова. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. С. 232–292.
2. Owono Owono L.C., Jaidane N., Kwato Njock M.G., Ben Lakhdar Z. Theoretical investigation of excited and Rydberg states of imidogen radical NH: Potential energy curves, spectroscopic constants, and dipole moment functions // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. N 24. 244302. 13 p.
3. Lim I.S., Won Chai Lee, Yoon Sup Lee, Gwang-Hi Jeung. Theoretical investigation of RbCs via two-component spin-orbit pseudopotentials: Spectroscopic constants and permanent dipole moment functions // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. N 23. 234307. 12 p.
4. Harrison J.F. Relationship between the charge distribution and dipole moment functions of CO and the related

- molecules CS, SiO, and SiS // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. N 37. P. 10848–10857.
5. *Gidofalvi G., Mazziotti D.* Variational reduced-density-matrix theory applied to the potential energy surfaces of carbon monoxide in the presence of electric fields // *J. Phys. Chem. A*. 2006. V. 110. N 16. P. 5481–5486.
  6. *Lo J.M.H., Klobukowski M.* Computational studies of one-electron properties of lithium hydride in confinement // *Chem. Phys.* 2006. V. 328. N 1–3. P. 132–138.
  7. *Talbi D., Bacchus-Montabonel M.C.* Formation of HF through radiative association in the early universe // *Chem. Phys. Lett.* 2007. V. 443. N 1–3. P. 40–42.
  8. *Ueno L.T., Marim L.R., Dal Pino A.Jr., Ornellas F.R., Machado F.B.C.* Transition probabilities and spectroscopic properties of the low-lying states of GeC molecule // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 432. N 1–3. P. 11–16.
  9. *Hure J.M., Roueff E.* Oscillator strengths for IR rovibrational transitions of CO // *J. Mol. Spectrosc.* 1993. V. 160. N 2. P. 335–344.
  10. *Ogilvie J.F., Tipping R.H.* Theoretical Herman-Wallis coefficients for  $C_0^0$  and  $D_0^0$  and the dipole-moment function of HCl // *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*. 1985. V. 33. N 2. P. 145–154.
  11. *Ogilvie J.F., Rodwell W.R., Tipping R.H.* Dipole moment functions of the hydrogen halides // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. N 10. P. 5221–5229.
  12. *Buldačov M.A., Cherepanov V.N.* The semiempirical dipole moment functions of the molecules HX (X = F, Cl, Br, I, O), CO and NO // *J. Phys. B*. 2004. V. 37. N 19. P. 3973–3986.
  13. *Булдаков М.А., Черепанов В.Н.* Полуэмпирические функции дипольного момента молекул CO и NO // *Оптика атмосфер. и океана*. 2004. Т. 17. № 1. С. 42–46.
  14. *Булдаков М.А., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н.* Полуэмпирическая функция дипольного момента молекулы LiH // *Оптика атмосфер. и океана*. 2004. Т. 17. № 12. С. 1036–1039.
  15. *Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н.* Теоретическое исследование функции дипольного момента радикала OH на малых межъядерных расстояниях // *Оптика атмосфер. и океана*. 2007. Т. 20. № 1. С. 21–24.
  16. *Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н.* Теоретическое исследование функций дипольного момента молекул HF, HCl и HBr на малых межъядерных расстояниях // *Изв. вузов. Физ.* 2006. Т. 49. № 11. С. 71–75.
  17. *Булдаков М.А., Корюкина Е.В., Черепанов В.Н., Калугина Ю.Н.* Функция дипольного момента молекул MeH (Me = Li, Na, K) // *Изв. вузов. Физ.* 2007. Т. 50. № 6. С. 13–17.
  18. *Buldačov M.A., Koryukina E.V., Cherepanov V.N., Kalugina Yu.N.* Regularities in the behavior of dipole moment functions of diatomic molecules at small internuclear separations // *Phys. Rev. A*. 2009. V. 78. N 3. 032516. 12 p.
  19. *Мессиа А.* Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979. 584 с.
  20. *Froese-Fischer Ch.* The MCHF atomic structure package // *Comput. Phys. Commun.* 1991. V. 64. N 3. P. 369–398.
  21. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 404 с.

***M.A. Buldačov, E.V. Koryukina, V.N. Cherepanov. General regularities in the behavior of dipole moment functions of diatomic molecules at small internuclear separations.***

On the base of the united atom model and *LS*-coupling approximation the calculations of dipole moment functions at small internuclear separations  $R$  were performed for a number of diatomic molecules. In this work, molecule families relating to the united atoms Li ( $^2S$ ), Na ( $^2S$ ), B ( $^1P$ ), Al ( $^1P$ ) and O ( $^1D$ ) were considered. It was shown, that the dipole moment functions at  $R \rightarrow 0$  satisfy the asymptotic dependence  $\mu(R) = AR^3$ . Regularities in the behavior of the functions  $\mu(R)$  in dependence on an electronic state and nucleus charges of molecules were found. Obtained regularities are in good agreement with results of our calculations for molecules, whose united atoms are in the II, IV, V, VII and VIII groups of the periodic table.