

ШКОЛА «ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ  
И РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ»

УДК 539.194

М.А. Булдаков<sup>1</sup>, В.Н. Черепанов<sup>2</sup>, Ю.Н. Калугина<sup>2</sup>

## Полуэмпирическая функция дипольного момента молекулы LiH

<sup>1</sup> *Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск*

<sup>2</sup> *Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 5.10.2004 г.

В рамках полуэмпирического подхода построена функция дипольного момента для основного электронного состояния молекулы LiH. Полученная функция дипольного момента представлена в виде кусочно-непрерывной функции во всем диапазоне межъядерных расстояний. Функция обладает физически правильным асимптотическим поведением при малых и больших межъядерных расстояниях и совпадает с экспериментальной функцией дипольного момента в окрестности равновесного положения ядер  $R_e$  молекулы. Найдены экспериментальное значение второй производной дипольного момента в точке  $R_e$  и константа  $C_7$ , определяющая поведение дипольного момента  $C_7/R^7$  для больших  $R$ .

### Введение

Согласно существующим моделям ядерного синтеза в «Большом взрыве» первые звезды были сформированы из газа, состоящего из легких атомов: водорода, гелия и лития. В дальнейшем из этих атомов образовались и простейшие молекулы типа  $H_2$  и LiH. В заметных количествах молекула LiH до сих пор встречается в межзвездном пространстве и является объектом активного исследования в астрофизике. Большинство этих работ основано на измерениях спектров поглощения и излучения космических молекул LiH. Этому способствует тот факт, что молекула LiH имеет большой дипольный момент и поэтому активно участвует в инфракрасных излучательных процессах.

Изучению дипольного момента молекулы LiH посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ [1–20]. В результате экспериментальных исследований получены лишь значения дипольного момента  $\mu_e$  [14] и его первой производной  $\mu_e^{(1)}$  [16, 17] при равновесном межъядерном расстоянии молекулы  $R_e$ , с помощью которых функция дипольного момента  $\mu(R)$  может быть определена только в небольшом диапазоне межъядерных расстояний  $R$  в окрестности точки  $R_e$ . В теоретических работах [1–4, 18] рассчитаны функции дипольного момента  $\mu(R)$  молекулы LiH в более широком диапазоне изменения ее межъядерного расстояния. Однако для больших  $R$  рассчитанные функции  $\mu(R)$  заметно отличаются, а для малых  $R$  отсутствуют вообще. Известна всего одна работа [17], в которой сделана попытка рассчитанную функцию дипольного момента из [18] доопределить в области малых межъядерных расстояний, однако полученная функция  $\mu(R)$  сильно занижена по сравнению с современными расчетами [1–4].

Целью данной работы является построение полуэмпирической функции дипольного момента молекулы LiH во всем диапазоне изменения ее межъядерных расстояний.

### Модель функции дипольного момента

В работах [21–23] предложен полуэмпирический метод расчета функции дипольного момента двухатомной молекулы в виде кусочно-непрерывной функции, состоящей из трех частей:  $\mu(R)$  в области малых межъядерных расстояний  $R$  ( $0 \leq R \leq R_1$ ), включая окрестность  $R_e$ ;  $\mu(R)$  в области средних  $R$  ( $R_1 \leq R \leq R_2$ ) и  $\mu(R)$  в области больших  $R$  ( $R_2 \leq R < \infty$ ). При этом функция дипольного момента в области больших межъядерных расстояний моделируется в виде суммы мультипольной и обменной частей  $\mu(R)$ . В этих работах были рассчитаны функции дипольного момента галогеноводородов [21], радикала OH [22] и молекул CO и NO [23], характерной чертой которых является то, что эти молекулы распадаются при  $R \rightarrow \infty$  на атомы, из которых хотя бы один имеет собственный квадрупольный момент. В данном случае мультипольная часть функции дипольного момента обусловлена оператором диполь-квадрупольного взаимодействия и имеет вид  $C_4/R^4$ .

Особенностью молекулы LiH является то, что она при  $R \rightarrow \infty$  распадается на атомы Li и H в основных состояниях, не имеющие собственных мультипольных моментов. Вследствие этого мультипольная часть функции дипольного момента определяется во втором порядке теории возмущений и приобретает вид  $C_7/R^7$ . С учетом этого полуэмпирическая функция дипольного момента задается выражением

$$\mu(R) = \begin{cases} \sum_{i=3}^{n+3} a_i R^i, & 0 \leq R \leq R_1, \\ \sum_{i=0}^5 b_i R^i, & R_1 \leq R \leq R_2, \\ B_0 R^\delta \exp[-R(\beta^{Li} + \beta^H)] + \frac{C_7}{R^7}, & R_2 \leq R < \infty. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь, как и в работах [21–23], функция дипольного момента в области малых  $R$  ( $0 \leq R \leq R_1$ ) задается в виде полинома, который удовлетворяет условию  $\mu(R) \sim R^3$  при  $R \rightarrow 0$  и согласуется с функцией дипольного момента в виде ряда Тейлора для окрестности точки  $R_e$ :

$$\mu(R) = \sum_{i=0}^n M_i x^i, \quad (2)$$

где  $x = (R - R_e)/R_e$ , а  $M_i$  — коэффициенты, связанные с дипольным моментом  $\mu_e \equiv \mu_e^{(0)}$  и производными дипольного момента  $\mu_e^{(i)}$  соотношением  $M_i = \mu_e^{(i)}/i!$ . Отметим, что количество коэффициентов  $a_i$  в (1) совпадает с числом известных коэффициентов  $M_i$  и равно  $n + 1$ . Параметры  $\beta^{Li}$  и  $\beta^H$  функции дипольного момента в области больших  $R$  ( $R_2 \leq R < \infty$ ) выражаются через потенциалы ионизации  $(\beta^{Li})^2/2$  и  $(\beta^H)^2/2$  атомов Li и H, а параметр  $\delta$  имеет вид  $\delta = 2/\beta^{Li} + 2/\beta^H - 2/(\beta^{Li} + \beta^H) + 1$ . Значения параметров  $B_0$  и  $C_7$  определяются путем подгонки к результатам *ab initio* расчетов функции дипольного момента для области больших  $R$ . Коэффициенты  $b_i$  находятся из условий сшивания функций дипольного момента на малых и больших  $R$  с точностью до вторых производных включительно, а  $R_1$  и  $R_2$  — точки сшивания.

## Расчет функции дипольного момента молекулы LiH

Согласно изложенной модели для построения функции дипольного момента молекулы LiH необходимо знать константу  $C_7$  и производные дипольного момента молекулы, причем количество последних заметно влияет на качество получаемой функции дипольного момента. Отметим, что функции дипольного момента для различных изотопических модификаций молекулы LiH практически совпадают (влияние гравитационных эффектов пренебрежимо мало). В данной работе построение функции дипольного момента проводилось с использованием производных дипольного момента основной изотопической модификации молекулы  ${}^7\text{LiH}$ .

В настоящее время для различных изотопических модификаций молекулы LiH экспериментально найдены только значения постоянного дипольного момента [14] и его первая производная [16,

17] для равновесного положения ядер молекул. Кроме того, найдены дипольные моменты молекулы  ${}^7\text{LiH}$  в колебательных состояниях  $v = 0, 1, 2$ , молекул  ${}^6\text{LiH}$  и  ${}^6\text{LiD}$  в колебательных состояниях  $v = 0; 1$  и молекулы  ${}^7\text{LiD}$  в основном колебательном состоянии  $v = 0$  [13, 14]. Эти экспериментальные данные использованы для вычисления второй производной дипольного момента молекулы  ${}^7\text{LiH}$ . При этом вторая производная дипольного момента молекулы  ${}^7\text{LiH}$  рассчитана двумя способами. В первом способе использованы экспериментальные значения дипольных моментов молекулы  ${}^7\text{LiH}$  в колебательных состояниях  $v = 0; 1$ , а во втором — значения дипольных моментов молекул  ${}^7\text{LiH}$  и  ${}^7\text{LiD}$  в основных колебательных состояниях [14]. При расчетах использовалось следующее выражение для дипольного момента молекулы в колебательном состоянии  $v$ :

$$\mu_v = \mu_e^{(0)} + \frac{1}{4}(-3a_1\mu_e^{(1)} + \mu_e^{(2)})(2v + 1)(2B_e/\omega_e), \quad (3)$$

где коэффициент Данхема  $a_1$  рассчитывался по формуле

$$a_1 = -\left[1 + \alpha_e\omega_e/(6B_e^2)\right]. \quad (4)$$

Спектроскопические константы  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\omega_e$  взяты из [24], а величины  $\mu_e^{(0)}$  и  $\mu_e^{(1)}$  — из работ [14, 17], табл. 1. Найденные значения вторых производных дипольного момента  ${}^7\text{LiH}$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и теоретические значения дипольного момента и его производных молекулы  ${}^7\text{LiH}$ , Д

$\mu_e$	$\mu_e^{(1)}$	$\mu_e^{(2)}$	$\mu_e^{(3)}$
5,82775 <sup>[14]</sup>	3,238 ± 0,540 <sup>a</sup>	2,00 ± 3,06 <sup>b</sup> 1,20 ± 3,57 <sup>c</sup>	
5,88711 <sup>d</sup>	3,190 <sup>d</sup>	1,80 <sup>d</sup>	-12,5 <sup>d</sup>
5,86506 <sup>e</sup>	3,222 <sup>e</sup>	1,77 <sup>e</sup>	-11,7 <sup>e</sup>
5,84831 <sup>f</sup>	3,179 <sup>f</sup>	1,88 <sup>f</sup>	-14,1 <sup>f</sup>
5,82887 <sup>g</sup>	3,182 <sup>g</sup>	1,83 <sup>g</sup>	-13,3 <sup>g</sup>

<sup>a</sup> Расчет из экспериментальных данных работы [17] с использованием значения  $\mu_e$  из [14].

<sup>b</sup> Рассчитано с использованием экспериментальных значений дипольных моментов молекулы  ${}^7\text{LiH}$  в колебательных состояниях  $v = 0; 1$  [14].

<sup>c</sup> Рассчитано с использованием экспериментальных значений дипольных моментов молекул  ${}^7\text{LiH}$  и  ${}^7\text{LiD}$  в основных колебательных состояниях [14].

<sup>d</sup> Расчет с использованием теоретических данных работы [1].

<sup>e</sup> Расчет с использованием теоретических данных работы [2].

<sup>f</sup> Расчет с использованием теоретических данных работы [3].

<sup>g</sup> Расчет с использованием теоретических данных работы [4].

Отметим, что приведенные значения вторых производных дипольного момента удовлетворительно согласуются между собой, однако величины их погрешностей велики.

Параметры функции дипольного момента молекулы LiH

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$a_3, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-3}$	142,51922	$b_2, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-2}$	-37,02150
$a_4, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-4}$	-475,63918	$b_3, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-3}$	17,30803
$a_5, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-5}$	725,69505	$b_4, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-4}$	-3,83375
$a_6, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-6}$	-639,18248	$b_5, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-5}$	0,31367
$a_7, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-7}$	346,69043	$B_0, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-6}$	423,68627
$a_8, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-8}$	-114,98426	$C_7, \text{Д} \cdot \text{Å}^7$	18148
$a_9, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-9}$	21,49483	$R_1, \text{Å}$	1,70
$a_{10}, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-10}$	-1,74180	$R_2, \text{Å}$	4,05
$b_0, \text{Д}$	-12,61342	$\beta_{\text{Li}}, \text{a.e.}$	0,629
$b_1, \text{Д} \cdot \text{Å}^{-1}$	40,10369	$\beta_{\text{H}}, \text{a.e.}$	1

Производные дипольного момента были также рассчитаны путем подгонки методом наименьших квадратов функции  $\mu(R)$  в форме (2) к *ab initio* функции дипольного момента молекулы LiH в окрестности ее равновесного положения ядер [1–4]. Полученные значения производных дипольного момента  $\mu_e^{(i)}$  ( $i = 0 \div 3$ ) представлены в табл. 1. Видно, что значения производных дипольного момента, найденные как из теоретических расчетов, так и из экспериментальных данных, хорошо согласуются друг с другом.

Параметры  $a_i$ , необходимые для расчета функции дипольного момента молекулы LiH в области малых межъядерных расстояний, определялись с помощью коэффициентов  $M_0$  из [14] и  $M_i$  ( $i = 1 \div 7$ ), найденных из *ab initio* данных работы [4] в области  $0,9 \leq R \leq 2,6 \text{ Å}$ . Взятие за основу данных теоретической работы [4] обусловлено следующими причинами. Во-первых, количество экспериментальных  $\mu_e^{(i)}$  недостаточно для качественного описания функции дипольного момента молекулы LiH в области малых межъядерных расстояний. Во-вторых, теоретические значения  $\mu_e^{(i)}$  из [4] хорошо согласуются с их экспериментальными величинами. Кроме того, как показано ниже, функция  $\mu(R)$  из [4] имеет правильное асимптотическое поведение в области больших межъядерных расстояний.

Значение параметра  $C_7$  найдено путем подгонки функции  $\mu(R) = C_7/R^7$  к данным *ab initio* расчетов функции дипольного момента молекулы LiH [4] для больших межъядерных расстояний ( $R > 6 \text{ Å}$ ). На рис. 1 хорошо видно, что результаты *ab initio* расчетов  $\mu(R)$  из [4] действительно удовлетворяют зависимости  $C_7/R^7$ , что позволило оценить параметр  $C_7$ .

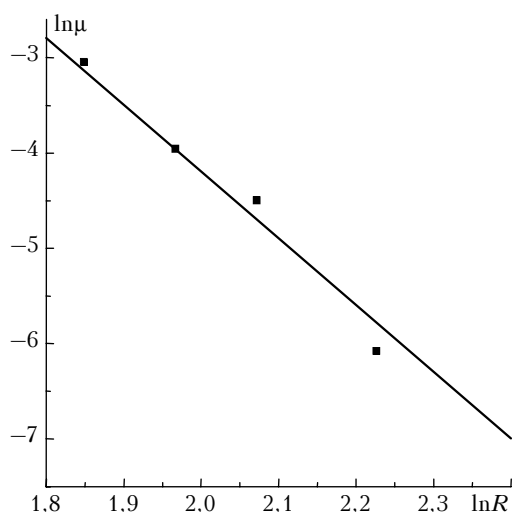


Рис. 1. Функция дипольного момента молекулы LiH на больших межъядерных расстояниях ( $R$  – в Å,  $\mu$  – в Д). Сплошная линия – функция  $\ln \mu(R) = 9,8063 - 7 \ln R$ , квадраты – *ab initio* расчет [4]

Найденное значение параметра  $C_7$  приведено в табл. 2.

Параметр  $B_0$  был определен с помощью теоретической функции  $\mu(R)$  в диапазоне  $4,2 \leq R \leq 10,6 \text{ Å}$  из работы [4]. Значения параметров  $B_0$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ , точек сшивания  $R_1$  и  $R_2$  функции дипольного момента молекулы LiH, а также атомных констант  $\beta_{\text{Li}}$  и  $\beta_{\text{H}}$  приведены в табл. 2.

Рассчитанная в данной работе функция дипольного момента молекулы LiH с параметрами из табл. 2 приведена на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке показаны результаты более поздних *ab initio* расчетов функции дипольного момента [2–4], а также функция  $\mu(R)$ , рассчитанная по формуле (2) с экспериментальными параметрами  $M_0 = \mu_e = 5,82775 \text{ Д}$ ,  $M_1 = \mu_e^{(1)} = 3,238 \text{ Д}$  и  $M_2 = \mu_e^{(2)}/2 = 1,00 \text{ Д}$  (см. табл. 1).

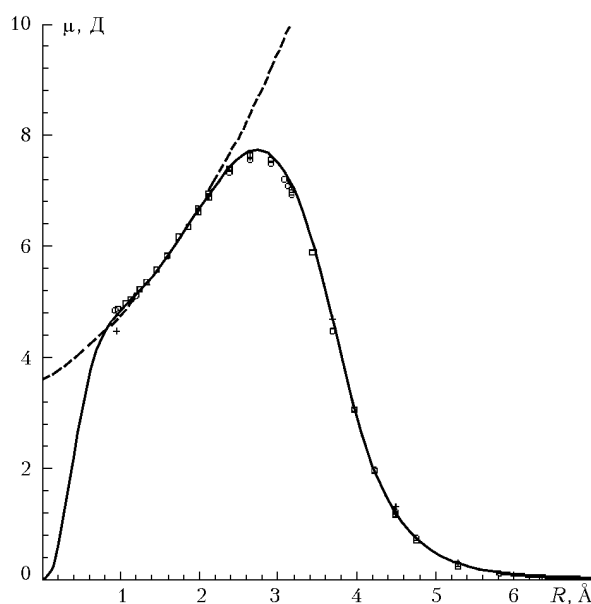


Рис. 2. Функция дипольного момента молекулы LiH. Сплошная линия – данная работа, штриховая линия – ряд Тейлора (2) с экспериментальными значениями  $M_i$  ( $i = 0, 1, 2$ ), квадраты – *ab initio* расчет [2], кресты – *ab initio* расчет [3], круги – *ab initio* расчет [4]

Анализ приведенных на рис. 2 функций показывает, что рассчитанная функция дипольного момента хорошо согласуется с *ab initio* расчетами  $\mu(R)$  [2–4] в диапазоне  $0,9 \leq R \leq 10 \text{ Å}$  и с экспериментальной функцией  $\mu(R)$  в диапазоне  $0,9 \leq R \leq 2,4 \text{ Å}$ .

## Заключение

В данной работе был использован полуэмпирический метод построения функции дипольного момента молекулы LiH, позволивший получить более полное представление о поведении этой функции во всем диапазоне изменения межъядерного расстояния молекулы. Полученная функция дипольного момента хорошо согласуется с экспериментальными данными, имеет правильное асимптотическое поведение на малых и больших межъядерных расстояниях молекулы и, по нашему мнению, близка к реальной. По-видимому, близки к реальным значениям и величины второй и третьей производных дипольного момента, приведенные в табл. 1.

1. *Docken K.K., Hinze J.* LiH Properties, Rotation-Vibration Analysis, and Transition Moments for  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^+$ ,  $B^1\Pi$ ,  $^3\Sigma^+$  and  $^3\Pi$  // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. N 11. P. 4936–4952.
2. *Cooper D.L., Gerratt J.* The dipole moment of LiH ( $X^1\Sigma^+$ ): Spin-coupled valence-bond study // J. Chem. Phys. 1985. V. 118. N 6. P. 580–584.
3. *Gianturco F.A., Gori Giorgi P., Berriche H., Gadea F.X.* Computed distributions of roto-vibrational transitions in LiH ( $X^1\Sigma^+$ ) and LiH<sup>+</sup> ( $X^2\Sigma^+$ ) // Astron. Astrophys. Suppl. 1996. V. 117. N 2. P. 377–392.
4. *Partridge H., Langhoff S. R.* Theoretical treatment of the  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Sigma^+$  and  $B^1\Pi$  states of LiH // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 4. P. 2361–2374.
5. *Palke W.E., Goddard III W.A.* Electronic Structure of LiH According to a Generalization of the Valence-Bond Method // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 10. P. 4524–4532.
6. *Rerat M., Pouchan C.* Calculation of dynamic polarizabilities with a multideterminantal ket including a dipole-moment factor: Extrapolation method and application to Li<sub>2</sub>, LiH and CO // Phys. Rev. A. 1991. V. 43. N 11. P. 5832–5846.
7. *Vrbik J., Legare D.A., Rothstein S.M.* Infinitesimal differential diffusion quantum Monte Carlo: Diatomic molecular properties // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 2. P. 1221–1227.
8. *Bishop D.M., Lam B.* Field and Field-gradient polarizabilities of LiH // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120. N 1. P. 69–74.
9. *Karlstrom G., Roos B.O., Sadlej A.J.* Ground-state dipole polarizabilities of Lithium Hydride. Accurate SCF and CAS SCF // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 86. N 4. P. 374–379.
10. *Roos B.O., Sadlej A.J.* Complete active space (CAS) SCF study of the dipole polarizability function for the  $X^1\Sigma^+$  state of LiH // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 11. P. 5444–5451.
11. *Papadopoulos M.G., Willets A., Handy N.C., Underhill A.E.* The static polarizabilities and hyperpolarizabilities of LiH: electronic and vibrational contributions // Mol. Phys. 1996. V. 88. N 4. P. 1063–1076.
12. *Wharton C.L., Gold L.P., Klemperer W.* Dipole moment of Lithium Hydride // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. N 4. P. 1255.
13. *Wharton C.L., Gold L.P., Klemperer W.* Preliminary Values of Some Molecular Constants of Lithium Hydride // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N 9. P. 2149–2150.
14. *Rothstein E.* Molecular Constants of Lithium Hydrides by the Molecular-Beam Electric Resonance Method // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. N 4. P. 1899–1900.
15. *Cafiero M., Adamowicz L.* Nonadiabatic Calculations of the Dipole Moments of LiH and LiD // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 3. P. 033002-1–033002-4.
16. *Norris W.G., Klemperer W.* Dipole Derivative of Lithium Hydride // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. N 4. P. 749.
17. *James T.C., Norris W.G., Klemperer W.* Infrared Spectrum and Dipole Moment Function of Lithium Hydride // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. N 3. P. 728–734.
18. *Karo A.M., Olson A.R.* Configuration Interaction in the Lithium Hydride Molecule. I. A. A Determinantal AO Approach // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 5. P. 1232–1240.
19. *Gerratt J., Mills I.M.* Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. I // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 4. P. 1719–1729.
20. *Gerratt J., Mills I.M.* Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. II. Applications to Limited Basis-Set SCF-MO Wavefunctions // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 4. P. 1730–1739.
21. *Черепанов В.Н.* Функция дипольного момента двухатомных молекул: галогеноводороды // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 824–828.
22. *Черепанов В.Н.* Функция дипольного момента молекулы OH // Изв. вузов. Физ. 2003. Т. 46. № 7. С. 3–5.
23. *Булдаков М.А., Черепанов В.Н.* Полуэмпирические функции дипольного момента молекул CO и NO // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 1. С. 42–46.
24. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 408 с.

*M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov, Yu.N. Kalugina. Dipole moment function of LiH molecule.*

In the framework of the semiempirical method, the dipole moment function of the LiH molecule in the ground electronic state has been obtained. This function is represented as a piecewise continuous curve over the whole range of internuclear distances. The function has correct asymptotic behaviour for both small and large  $R$  and coincides with the experimental one in a vicinity of the equilibrium internuclear distance  $R_e$ . The experimental value of the second derivative of the dipole moment function at the point  $R_e$  has been obtained, and the coefficient  $C_7$  determining the behavior of the dipole moment function for large  $R$  as  $C_7/R^7$  was found.